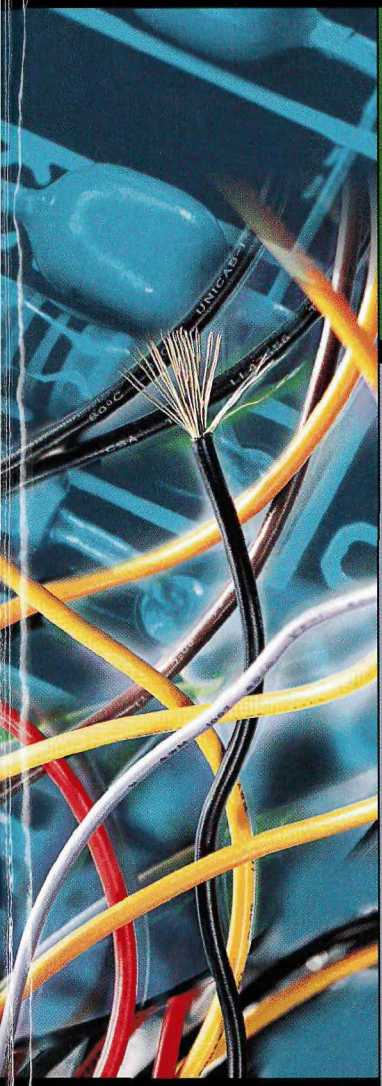
Федеральный комплект учебников



Учебник

Начальное профессиональное образование

Радиоэлектроника

Л. В. Журавлева

Электроматериаловедение

ACADEMIA

Соответствует ФГОС

НАЧАЛЬНОЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

Л. В. ЖУРАВЛЕВА

ЭЛЕКТРОМАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УЧЕБНИК

Допущено
Экспертным советом по профессиональному образованию
в качестве учебника для использования в учебном процессе
образовательных учреждений,
реализующих программы начального профессионального образования

9-е издание, стереотипное

ACADEMIA

Москва
Издательский центр «Академия»
2013

УДК 621.3(075.32)
ББК 32.843я722
Ж911

Рецензенты:
проректор по учебной работе Института социального и образовательного менеджмента, канд. пед. наук *Г. В. Ярочкина*;
начальник лаборатории информационных технологий НПП ВНИИЭМ, канд. техн. наук *С. Г. Семенцов*

Журавлева Л.В.

Ж911 Электроматериаловедение : учебник для нач. проф. образования / Л. В. Журавлева. — 9-е изд., стер. — М. : Издательский центр «Академия», 2013. — 352 с.

ISBN 978-5-4468-0271-5

Рассмотрены основные свойства различных классов электрорадиоматериалов, используемых в производстве радиоэлектронной аппаратуры: проводников, полупроводников, диэлектриков, магнитных материалов. Изложены основы физических явлений, происходящих в них, требования, предъявляемые к этим материалам, и области их применения. Приведены новые данные о используемых в промышленности и разрабатываемых материалах, для получения которых применяются современные технологии.

Учебник может быть использован при изучении общепрофессиональной дисциплины ОП.03 «Основы электроматериаловедения» в соответствии с ФГОС НПО для профессии 210401.02 «Монтажник радиоэлектронной аппаратуры и приборов».

Для учащихся учреждений начального профессионального образования.

УДК 621.3(075.32)
ББК 32.843я722

Оригинал-макет данного издания является собственностью Издательского центра «Академия», и его воспроизведение любым способом без согласия правообладателя запрещается

© Журавлева Л. В., 2001
© Образовательно-издательский центр «Академия», 2006
© Оформление. Издательский центр «Академия», 2006

ISBN 978-5-4468-0271-5

ПРЕДИСЛОВИЕ

Радиоэлектроника является одной из наиболее быстро развивающихся областей техники, требующих большого разнообразия новых электрорадиоматериалов. Под *электрорадиоматериалами* понимают применяемые в радиоэлектронике материалы, у которых первостепенное значение имеют их свойства и характеристики в электрических и магнитных полях. Применение этих материалов позволяет получать изделия с высокой надежностью, быстродействием, устойчивостью к воздействиям окружающей среды, агрессивных сред, ударам, ионизирующих излучений, магнитных полей.

Использование высоких технологий при производстве элементной базы радиоэлектронных устройств и средств вычислительной техники становится возможным благодаря не только созданию специальных производственных условий и разработке специализированного оборудования и оснастки, но и внедрению новых основных и вспомогательных материалов.

Особенностью производства радиоэлектронной аппаратуры является выпуск большой номенклатуры приборов, интегральных схем и радиоэлементов различного назначения в больших количествах и высокого качества, так как они служат элементной базой для многих изделий во всех областях техники.

Несмотря на то что многие технологические процессы изготовления приборов и радиоэлектронных устройств автоматизированы, механизированы или выполняются с использованием групповых методов обработки, сборочно-монтажные операции продолжают оставаться наиболее трудоемкими и выполняются с применением ручного труда. Это объясняется наличием большого числа соединений и сложностью выполнения сборочно-монтажных работ вследствие малых размеров контактных соединений и высокой плотности упаковки элементов.

Монтажник должен не только иметь соответствующую техническую подготовку, но и знать свойства используемых электрорадиоматериалов, так как без этого невозможно понять практические вопросы современного производства.

Глава 1

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СТРОЕНИИ МАТЕРИАЛОВ

Электрорадиоматериалы обладают разнообразными свойствами, благодаря которым их применяют в изделиях радиоэлектронной аппаратуры. От этих свойств зависят такие процессы, протекающие в элементах радиоприборов, как передача, генерация, выпрямление и модуляция электрического тока, преобразование электрических сигналов в звуковые или световые и т. д. В зависимости от свойств электрорадиоматериалов изготавливают такие разные по функциональному назначению, конструктивному исполнению и размерам изделия, как провода, волноводы, трансформаторы, магниты, электронные лампы, лазеры и мазеры, приемники света, полупроводниковые интегральные схемы и т. д. Для правильного выбора и эффективного использования этих материалов необходимо знание не только их свойств, но и причин их разнообразия, которые связаны со строением вещества.

Вещество — это вид материи, обладающей массой покоя. В технике вместо понятия «вещество» используют понятие «материал». Техническое значение материалов зависит от их строения. Строение материалов характеризуется их структурой.

Структура — это совокупность устойчивых связей материала, обеспечивающих его целостность и сохранение основных свойств при внешних и внутренних изменениях. Особенности материалов выражаются в их свойствах.

Свойство — это философская категория, которая отражает различие или общность материалов и обнаруживается при их сравнении. Связь между структурой и свойствами материалов является предметом изучения материаловедения.

1.1. Виды связи

Все вещества состоят из атомов. *Атом* — это наименьшая частица химического элемента, обладающая его свойствами. Атом представляет собой систему, состоящую из положительно заряженного ядра, вокруг которого вращаются отрицательно заряженные электроны. Электроны притягиваются к ядру и отталкиваются друг от друга. Расположенные ближе к ядру электроны подвержены бóльшему притяжению; они ослабляют притяжение внешних электронов, которые находятся на бóльшем расстоянии от

ядра. Внешние электроны могут отрываться от одного атома и присоединяться к другому атому, изменяя число его внешних электронов. Такие электроны называются *валентными*. У разных веществ атомы содержат разное число валентных электронов. Атом, потерявший один или несколько электронов, становится положительно заряженным. Атом, который присоединил к себе свободные электроны, становится отрицательно заряженным. Образовавшиеся таким образом положительные и отрицательные частицы называются *ионами*.

Из атомов строятся молекулы. *Молекула* является наименьшей частицей вещества, которая сохраняет его химические свойства. В состав молекул входит от двух до многих сотен и тысяч атомов. Молекулы полимеров называются *макромолекулами*. Молекулы имеют размеры порядка $10^{-1}...10^{6}$ нм и находятся в непрерывном движении. Энергия молекулы складывается в основном из энергий ее поступательного движения и вращения, взаимодействия электронов и ядер, колебательного движения ядер. Структура молекулы каждого вещества не зависит от способа его получения. Молекулы изображают структурными формулами, которые отражают последовательность и порядок связей между атомами. Молекулы с одинаковой формулой могут различаться расположением атомов в пространстве.

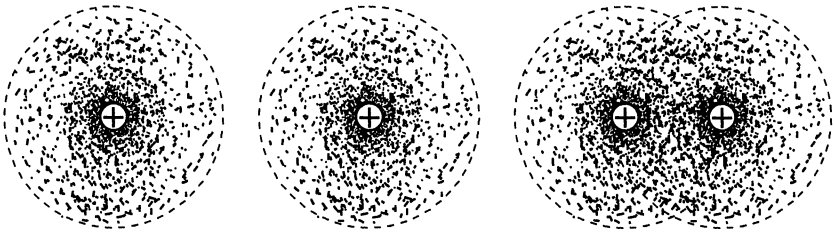
Одинаковые по составу и молекулярной массе, но отличающиеся по строению и физическим и химическим свойствам химические соединения называются *изомерами*. Связи, благодаря которым происходит объединение атомов в молекулы, называются *химическими*.

Способность атомов вступать в соединения с атомами других веществ и образовывать молекулы определяет химические свойства вещества. Химические связи между атомами вещества подразделяются на ковалентные (атомные), ионные, металлические и молекулярные.

Ковалентные (атомные) связи возникают между атомами за счет образования устойчивых пар валентных электронов разных атомов (рис. 1.1).

Эти пары являются общими для атомов, которые входят в молекулу. Если двухатомная молекула состоит из атомов одного элемента (H_2, C_{12},N_2), то электронная пара в одинаковой степени принадлежит обоим атомам. В таком случае молекулу и ковалентную связь называют *неполярными*, или *нейтральными*. В неполярных молекулах центры положительных и отрицательных зарядов совпадают.

Если двухатомная молекула состоит из атомов различных элементов, то электронная пара может быть смещена к одному из атомов. В этом случае ковалентную связь называют *полярной*, а молекулы с полярной связью, у которых центры положительных



а *б*

Рис. 1.1. Ковалентная (атомная) связь в молекуле водорода:
а — изолированные атомы; *б* — молекула с ковалентной связью

зарядов не совпадают, — *полярными*, или *дипольными*. Дипольная молекула характеризуется электрическим дипольным моментом μ, Кл · м:

$$\mu = gl,$$

где g — абсолютное значение заряда, Кл; l — расстояние между центрами положительного и отрицательного зарядов, м.

Если у многоатомных молекул заряды расположены симметрично, то они неполярны; если несимметрично, то полярны (рис. 1.2).

В отличие от ионной ковалентная (атомная) связь имеет направленный характер. Эта связь образуется в направлении наибольшей плотности объединенных электронов. Поэтому вещества с ковалентными связями обычно характеризуются твердостью, хрупкостью, тугоплавкостью и химической инертностью. К ним относятся кристаллы германия, кремния, алмаза, соединения элементов из средних групп таблицы химических элементов Д. И. Менделеева — SiC, BN. Ковалентные (атомные) связи характерны для таких газов, как водород (H_2), кислород (O_2), азот (N_2). Молекулы некоторых органических соединений, например полиэтилена $(C_2H_4)n$, политетрафторэтилена $(C_2F_4)n$, имеют ковалентную связь,

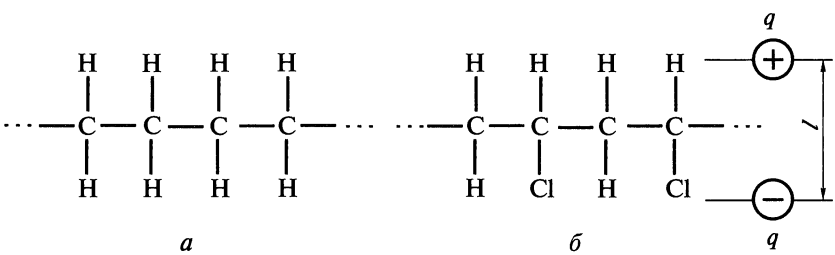


Рис. 1.2. Схемы неполярной молекулы полиэтилена (μ = 0) (*а*) и полярной молекулы поливинилхлорида (*б*):
q — абсолютное значение заряда; l — расстояние между центрами положительного и отрицательного зарядов

при этом между отдельными молекулами в этих материалах образуются молекулярные связи.

Разновидностью ковалентной связи является донорно-акцепторная связь, которая возникает между атомом, способным отдать электрон (донор), и атомом, способным принять этот электрон (акцептор). Примером таких материалов являются соединения мышьяка — арсениды галлия (GaAs) и индия (InAs).

Ионные связи обусловлены силами электростатического притяжения между положительными и отрицательными ионами. Соединения с ионной связью обладают разными свойствами, которые характерны для типичных металлов и неметаллов. Такие связи наиболее характерны для неорганических диэлектриков, которые имеют в своем составе ионы противоположных знаков (большинство солей и некоторые оксиды, например ZnO, CdO, NiO, CuO_2).

Ионные связи менее прочны, чем ковалентные, поэтому соединения, образованные ионной связью, уступают веществам с ковалентной связью по механической прочности и химической стойкости.

Металлические связи образуются в металлах и обусловлены особенностями поведения внешних (валентных) электронов. Атомы металлов обладают способностью отдавать внешние (валентные) электроны, превращаясь в положительный ион, или присоединять их вновь, превращаясь снова в нейтральный атом. Внешние электроны, которые покидают атомы, становятся свободными и называются *коллективизированными.* В результате металл представляет собой систему, состоящую из положительных ионов, которые находятся в среде коллективизированных электронов. В этой системе одновременно имеют место притяжение между ионами и свободными электронами и ковалентная связь между нейтральными молекулами. Наличие этих связей определяет монолитность и прочность металлов. Благодаря наличию свободных электронов металлы обладают высокой электро- и теплопроводностью. Металлическая связь в отличие от ковалентной не имеет направленного характера, что придает металлам высокую пластичность. Большинство металлов имеют высокие температуры плавления и кипения.

Молекулярные связи образуются между отдельными молекулами в результате электростатического притяжения между зарядами противоположных знаков, которые имеются в молекулах. Такое электростатическое притяжение называют *силами Ван-дер-Ваальса.* С помощью таких сил образуются молекулы в твердом водороде H_2, азоте N_2, углекислом газе CO_2 и таких органических соединениях, как полиэтилен, фторопласт и др.

Особым видом молекулярной связи является водородная связь, которая образуется через ион водорода (протон), расположен-

ный между двумя ионами соседних молекул. Водородной связью соединяются молекулы воды и некоторых органических соединений.

В твердых веществах атомы и молекулы располагаются в строгом порядке или хаотично. Вещества с закономерным упорядоченным расположением атомов или молекул в пространстве называют *кристаллическими*, а вещества с беспорядочным расположением атомов или молекул — *аморфными*.

1.2. Кристаллические материалы

К кристаллическим материалам относятся все металлы и металлические сплавы.

Кристалл состоит из множества сопряженных друг с другом элементарных кристаллических ячеек. В элементарной кристаллической ячейке содержится наименьшее число атомов.

Для описания структуры кристаллических тел пользуются понятием *пространственной кристаллической решетки*, которая представляет собой пространственную сетку, в узлах которой расположены частицы, образующие твердое тело (рис. 1.3).

Кристаллические вещества могут иметь ковалентную (атомную), ионную, металлическую или молекулярную решетку.

В узлах ковалентных решеток находятся нейтральные атомы, которые связаны друг с другом ковалентной связью.

В узлах ионных решеток поочередно расположены положительные и отрицательные ионы, которые связаны друг с другом ионной связью.

В узлах металлических решеток расположены положительные ионы, в промежутках между которыми находятся свободные электроны. Они образуют решетку с помощью металлических связей.

В узлах молекулярных решеток находятся молекулы. Такие решетки образуются за счет ковалентной и ионной связей.

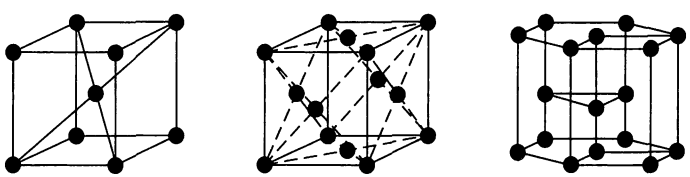


Рис. 1.3. Основные типы кристаллических решеток металлов:
а — кубическая объемно-центрированная; *б* — кубическая гранецентрированная; *в* — гексагональная

Каждое вещество обычно образует кристаллы определенной формы. Порядок взаимного расположения атомов в кристалле может быть различным.

Простейшим типом элементарной кристаллической ячейки является простая кубическая решетка. Размеры кристаллической решетки характеризуются ее параметрами.

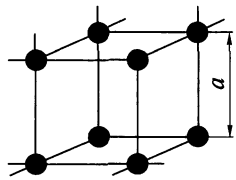


Рис. 1.4. Элементарная ячейка кубической решетки:
a — параметр кубической решетки

Под *параметром решетки* понимают расстояние между ближайшими параллельными атомными плоскостями, образующими элементарную ячейку. Эти расстояния очень малы и их измеряют в нанометрах или ангстремах (1 Å = 10^{-10} м). Параметр кубической решетки (рис. 1.4) обозначается буквой *a* и находится в пределах 0,28...0,6 нм. Параметр решетки хрома равен 2,9 Å, алюминия — 4,04 Å. Следовательно, в кристаллическом веществе на 1 мм размещаются десятки миллионов атомов.

Стремление атомов металлов к сближению и уплотнению приводит к образованию более сложных типов решеток. Наиболее распространенными типами кристаллических решеток являются:

- кубическая объемно-центрированная (см. рис. 1.3, *а*), ее имеют α-железо, хром, вольфрам, ванадий;
- кубическая гранецентрированная (см. рис. 1.3, *б*), ее имеют γ-железо, медь, алюминий;
- гексагональная (см. рис. 1.3, *в*), ее имеют бериллий, кадмий, магний и другие металлы.

Наиболее плотно и компактно размещены атомы гексагональной и кубической гранецентрированной решеток.

Упорядоченное расположение атомов в кристаллах приводит к различному расположению и плотности атомов в разных направлениях. Этим обусловлено различие свойств металлов в разных направлениях.

Изменение свойств кристаллов (металлов) в зависимости от направления называют *анизотропией*. Степень анизотропности свойств металлов может быть значительной. Например, предел прочности на растяжение у меди изменяется от 120 до 360 МПа, а относительное удлинение при растяжении ($\Delta l/l$ = 10) — до 55 %.

Однако промышленные сплавы обычно состоят из большого числа кристаллов, кристаллические решетки которых по-разному ориентированы в пространстве, поэтому свойства сплавов не зависят от направления.

Учитывая анизотропию свойств кристаллов в разных направлениях, применяют количественную индексацию плоскостей и направлений в кристаллических решетках (индексы Миллера).

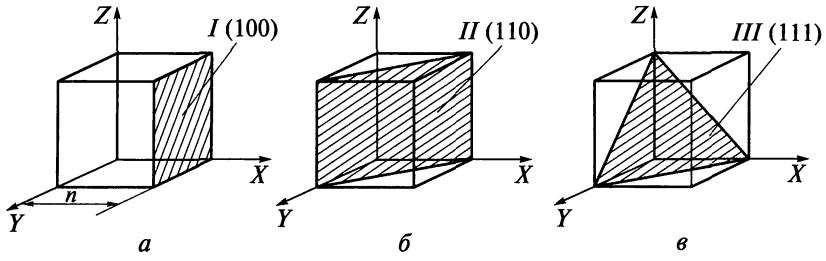


Рис. 1.5. Кристаллографические плоскости в кубических кристаллах:
а — плоскость, проходящая параллельно осям *Y* и *Z*; *б* — плоскость, пересекающая оси *X* и *Y*; *в* — плоскость, пересекающая оси *X*, *Y* и *Z*; *n* — длина куба

Кристаллографические плоскости в кубических кристаллах и их индексация представлены на рис. 1.5.

Плоскость *I* (рис. 1.5, *а*) отсекает от оси *X* отрезок, равный длине *n* ребра куба, и проходит параллельно осям *Y* и *Z*, т. е. пересекается с ними в бесконечности. Индексами выбирают отношения длины этого отрезка к длине ребра куба. Индексы записывают в круглых скобках.

Индексы плоскости *I* определяются следующим образом: по оси $X\ n/n = 1$; по оси $Y\ n/\infty = 0$; по оси $Z\ n/\infty = 0$. Следовательно, плоскость *I* имеет индексы (100).

Плоскость *II* отсекает по осям *X* и *Y* отрезки, равные *n*, и пересекается в бесконечности с осью *Z* (рис. 1.5, *б*). Индексы этой плоскости следующие:

по оси $X\ n/n = 1$;

по оси $Y\ n/n = 1$;

по оси $Z\ n/\infty = 0$.

Следовательно, плоскость *II* имеет индексы (110).

Плоскость *III* (рис. 1.5, *в*) имеет индексы (111).

Все кристаллические вещества при нагревании сохраняют твердое состояние до определенной температуры. Атомы, находящиеся в узлах кристаллической решетки, совершают непрерывные колебательные движения. Чем выше температура вещества, тем больше амплитуда этих колебаний. При достижении определенной температуры амплитуда колебаний атомов настолько увеличивается, что происходит разрушение кристаллической решетки. Атомы переходят в хаотическое состояние, а вещество превращается из твердого в жидкое. Температура, при которой происходит фазовое превращение твердого вещества в жидкое, называется *температурой плавления* $T_{пл}$.

Обратный переход кристаллических веществ из жидкого состояния в твердое называется *кристаллизацией*. Температура, при которой происходит фазовое превращение жидких веществ в кристаллические, называется *температурой кристаллизации* $T_{кр}$.

Строение металлов, при котором атомы образуют геометрически правильную кристаллическую структуру, может быть только в идеальном случае. В реальных условиях кристаллы имеют большое число дефектов, наличие которых оказывает существенное влияние на свойства металлов и сплавов.

Основными дефектами кристаллических решеток являются точечные, линейные, поверхностные и объемные (трехмерные) несовершенства.

Точечные несовершенства появляются в результате образования вакансий (атомных дырок) или внедрения атомов в междоузлие (рис. 1.6).

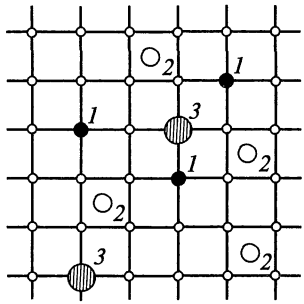


Рис. 1.6. Условное изображение точечных несовершенств:

1 — вакансия; *2* — дислоцированный атом; *3* — примесный атом

Атомы металлов находятся в колебательном движении относительно положения равновесия. При нагревании амплитуда колебаний атомов возрастает. Большинство атомов в данной кристаллической решетке обладает одинаковой средней энергией, поэтому амплитуда их колебаний при данной температуре одинакова, но отдельные атомы имеют энергию, значительно превышающую среднюю, и амплитуда их колебаний также больше среднего значения. Такие атомы могут перемещаться из одного места в другое и выходить из узла в междоузлие.

Атомы, вышедшие из узла решетки, называются *дислоцированными*, а места, где находились атомы, остаются в решетке незаполненными и называются *вакансиями.*

Причинами точечных несовершенств являются условия кристаллизации, наличие примесей в металлах и сплавах, неравномерное распределение энергии между атомами кристаллической решетки.

Точечные дефекты влияют на диффузионные процессы. Например, при изготовлении полупроводниковых интегральных схем нагревание до температуры плавления приводит к увеличению вакансий на 2 %.

Линейные несовершенства представляют собой изменения структуры, протяженность которых в одном измерении гораздо больше, чем в двух других. Такие несовершенства называются *дислокациями.* Дислокации бывают краевыми, винтовыми и смешанными. Появление дислокаций вызвано воздействиями на металл напряжений разного происхождения. При воздействии сосредоточенной нагрузки на некоторый участок образца происходит перераспределение напряжений в нем. Этот процесс сопровождается медленным сдвигом атомов. Граница между сдвинутыми уча-

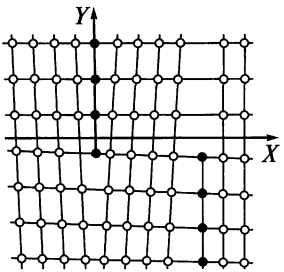


Рис. 1.7. Линейные дислокации

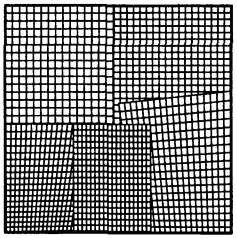


Рис. 1.8. Поверхностные несовершенства (мозаичная структура кристалла)

стками и сохранившейся без изменения областью является дислокацией (рис. 1.7).

Поверхностные несовершенства характеризуются значительными изменениями структуры в двух измерениях. Примером поверхностного несовершенства является граница между кристаллами в реальных сплавах. Кристалл состоит из блоков, которые по-разному ориентируются в пределах этого кристалла, образуя мозаичную структуру. На границах повернутых друг относительно друга блоков возникают напряжения, приводящие к искажению кристаллической решетки (рис. 1.8).

Объемные трехмерные несовершенства кристалла имеют существенные размеры во всех трех измерениях. К объемным дефектам относятся пустоты, включения отдельных кристаллических зерен или кристаллической модификации.

По структуре кристаллические материалы бывают монокристаллическими и поликристаллическими.

Монокристаллические материалы — это однородные анизотропные тела, у которых атомы расположены по всему объему в правильном порядке. При этом сами атомы состоят из периодически повторяющихся одинаковых кристаллических ячеек.

Поликристаллические материалы состоят из большого числа сросшихся между собой мелких кристаллических зерен (кристаллитов), которые хаотически ориентированы в разных направлениях. За счет усреднения свойств отдельных кристаллов свойства тела в целом не зависят от направления ориентации кристаллов и поликристаллические материалы обычно изотропны. Однако с помощью специальной обработки (холодная прокатка с последующим отжигом, намагничивание, поляризация и т.д.) материал становится анизотропным. Материалы с искусственно созданной анизотропией называются *текстурами*.

К поликристаллическим материалам относятся металлы и многие керамические материалы.

1.3. Аморфные и аморфно-кристаллические материалы

Все существующие в природе твердые материалы подразделяются на аморфные и кристаллические.

Аморфные материалы. В аморфных материалах атомы и молекулы расположены беспорядочно. В отличие от кристаллических аморфные материалы не имеют строго определенной температуры перехода из твердого состояния в жидкое. Этот переход осуществляется в некотором диапазоне температур. При понижении температуры у аморфных материалов, находящихся в жидком состоянии, происходит быстрое повышение вязкости, которое затрудняет перемещение молекул, необходимое для формирования и роста кристаллов.

Свойства аморфных тел не зависят от выбранного направления, так как аморфные тела изотропны. Например, при охлаждении расплавленного кристалла кварца образуется так называемый плавленный кварц, свойства которого одинаковы по всем направлениям и при этом не отличаются от свойств кристаллического кварца. Аморфные материалы, в свою очередь, подразделяются на две группы:

- простые аморфные материалы, к которым относятся низкомолекулярные жидкости, неорганические стекла, плавленный кварц и др.;
- высокополимерные соединения, к которым относятся каучуки, резины, органические стекла, смолы.

Аморфно-кристаллические материалы. Некоторые материалы могут находиться в кристаллическом и аморфном состояниях (некристаллические вещества). Они характеризуются отсутствием дальнего порядка в расположении атомов, молекул, ионов. Аморфное состояние вещества менее устойчиво, чем кристаллическое, поэтому возможен самопроизвольный переход вещества из аморфного состояния в кристаллическое. Примером такого превращения служит расстекловывание, в процессе которого происходит самопроизвольная кристаллизация стекла при повышенных температурах или давлении. В связи с образованием мелких кристаллов стекло меняет свои оптические свойства и превращается в аморфно-кристаллический материал, называемый ситаллом. Образование в стеклообразном материале кристаллической фазы вызывает, например, помутнение прозрачных стекол при длительной эксплуатации.

Аморфно-кристаллическое состояние свойственно оксиду кремния, который встречается в природе в виде кристаллов кварца, а также в аморфном состоянии в виде минерала опал.

В определенном интервале температур в термодинамически устойчивом состоянии, которое характерно для аморфно-кристал-

лических веществ, находятся жидкие кристаллы. *Жидкие кристаллы* — это жидкости с упорядоченной молекулярной структурой. Они не являются кристаллами, но обладают некоторыми свойствами кристаллов. Благодаря упорядочению молекул они занимают промежуточное положение между кристаллами и обычными жидкостями с беспорядочным расположением молекул. Как и обычные жидкости, жидкие кристаллы обладают текучестью, но в то же время они анизотропны, как кристаллы.

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

1.4. Нанокристаллические материалы

Нанокристаллическими называются материалы с размерами кристаллов (зерен и частиц) менее 100 нм. По свойствам они существенно отличаются от обычных материалов с мелкозернистой структурой (размер зерен — не более 5...10 мкм) такого же химического состава. Свойства нанокристаллических материалов определяются размерами отдельных зерен, свойствами граничного слоя и коллективным взаимодействием основных составляющих структуры с поверхностными слоями. При измельчении зерен доля граничного слоя быстро возрастает. Начиная с диаметра зерен 6 нм объем граничного слоя становится больше объема кристаллов.

В компактном виде нанокристаллические материалы получают тремя способами:

- переработкой частиц размером меньше 100 нм методами порошковой технологии в компактный материал;
- кристаллизацией аморфных металлических сплавов в контролируемых условиях;
- рекристаллизационным отжигом интенсивно деформированных металлических сплавов.

Порошки металлов, оксидов, нитридов, карбидов и других керамических материалов получают физическими и химическими методами. При использовании физических методов не происходит изменения свойств измельчаемых материалов (например, размол). В результате применения химических методов (синтез порошка с использованием плазмы[1], электролиз) изменяются свойства или фазовое состояние материалов.

---

[1] Плазма (от *гр.* plasma — вылепленное, оформленное) — вещество в сильно ионизированном состоянии, причиной которого может быть высокая температура или столкновения частиц газа с быстрыми электронами (в газовом разряде).

Порошки образуются в условиях, далеких от равновесия, поэтому их частицы обладают избыточной энергией по сравнению с частицами обычных крупнозернистых материалов.

С помощью концентрированного потока энергии создаются условия для испарения графита. В результате образуются метастабильные[1] соединения с размерами частиц менее 100 нм, которые называют *фуллеренами*[2].

Они являются разновидностью новой аллотропической[3] формы углерода. Молекулы фуллеренов содержат 60, 70 и 82 атомов углерода, которые обозначают C_{60}, C_{70}, C_{82}. Молекулы фуллеренов представляют собой углеродную оболочку диаметром примерно 1 нм со сравнительно большой внутренней полостью (примерно 0,7 нм). Атомы углерода упорядоченно размещаются на сферической поверхности.

Фуллерены являются устойчивыми соединениями; растворяются в ароматических углеводородах; участвуют в ряде химических реакций; взаимодействуют с металлами, образуя соединения — фуллериды, у которых атом металла располагается внутри углеродной оболочки; легко захватывают примеси, особенно кислород и водород.

Нанокристаллические порошки имеют громадную удельную поверхность (при диаметре частиц 100 нм — 20...40 $м^2/г$; при диаметре частиц 10 нм — 110...120 $м^2/г$), что создает трудности при их переработке в компактный материал. Порошки трудно собирать и транспортировать к месту переработки.

Нанокристаллические порошки плохо прессуются. В компактном материале остаточная пористость достигает 10 % (объемных), у металлических нанокристаллических материалов ее удается сократить до 3 % (объемных), в керамических материалах (у которых порошки прессуются еще хуже) остаточная пористость составляет 55 % (объемных).

Из-за пористости свойства порошковых нанокристаллических материалов непостоянны.

Твердость нанокристаллических материалов с размерами зерен менее 10 нм в несколько раз превышает твердость микрокристаллических аналогов.

---

[1] Метастабильное (от *гр.* meta — после, за, через + стабильный) — относительно устойчивое состояние, из которого тело может перейти в более устойчивое состояние под действием внешних факторов или самопроизвольно.

[2] Названы по фамилии американского архитектора Б. Фуллера, который применял плоские строительные элементы в форме многоугольников при изготовлении куполов зданий.

[3] Аллотропия (от *гр.* allos — другой, иной + tropos — поворот, свойство) — существование одного и того же химического элемента в виде двух или нескольких простых веществ (аллотропических форм или модификаций). Например, углерод существует в виде угля, графита и алмаза.

Как однофазные (медь, палладий), так и многофазные нанокристаллические материалы обладают повышенной прочностью (предел текучести в 2—3 раза, а временное сопротивление в 1,5—8 раз выше, чем у соответствующих микрокристаллических аналогов).

Теплофизические свойства порошковых и деформированных металлических сплавов изменяются, так как уже при температуре 20...25 °С с заметной скоростью развиваются процессы рекристаллизации. В порошковых керамических материалах свойства более устойчивы.

Удельное электрическое сопротивление нанокристаллических материалов выше, чем у соответствующих аналогов. Например, уменьшение диаметра зерна меди до 7 нм повышает удельное электрическое сопротивление в несколько раз.

Магнитные характеристики нанокристаллических материалов зависят прежде всего от размера зерен. Сплавы на основе аморфных сплавов железа обладают необычными ферромагнитными свойствами.

Полученные материалы относятся к магнитотвердым материалам, коэрцитивная (см. гл. 6) сила которых увеличивается по сравнению с исходной в 125—700 раз. В то же время разработаны сплавы с аморфно-кристаллической структурой, которые обладают свойствами магнитомягких материалов.

Нанокристаллические материалы относятся к новым перспективным материалам, которые только начинают использовать.

1.5. Фазовый состав материалов

В промышленности используют преимущественно не чистые металлы или неметаллы, а сплавы металлов с металлами или неметаллами. Термин «сплав» имеет более широкое значение, чем получение материалов путем сплавления, так как многие материалы получают методами порошковой металлургии (прессованием твердых частиц и их последующим спеканием при высоких температурах), в процессе кристаллизации из паров в вакууме или электролиза.

В сплавах компоненты могут по-разному взаимодействовать между собой, образуя различные по составу, типу связи и строению кристаллические фазы[1].

В зависимости от атомно-кристаллической структуры кристаллические фазы подразделяют на жидкие растворы, твердые растворы и химические соединения.

---

[1] Фаза — однородная обособленная часть металла или сплава, имеющая одинаковые состав, строение и свойства.

Жидкий раствор представляет собой однородную массу двух или более компонентов, которые равномерно распределены в виде отдельных атомов, молекул или ионов.

Твердым раствором называют фазу, состоящую из двух или более компонентов, один из которых, сохраняя кристаллическую решетку, является растворителем, а другой (другие) распределяется в решетке растворителя, не изменяя его типа.

В зависимости от характера распределения компонентов различают твердые растворы внедрения и замещения. Если атомы растворенного компонента располагаются в междоузлиях кристаллической решетки растворителя, то образуется *твердый раствор внедрения* (рис. 1.9, *а*). В таком растворе атомы растворенного компонента располагаются в междоузлиях с максимальными размерами.

Твердые растворы внедрения образуют сплавы переходных металлов с неметаллами, которые имеют атомы небольшого радиуса (водород, азот, углерод, бор). Искажения кристаллической решетки при образовании твердых растворов внедрения больше, чем при образовании твердых растворов замещения, поэтому у них более резко изменяются свойства.

В *твердых растворах замещения* (рис. 1.9, *б*) часть атомов растворителя замещается на атомы растворяемого компонента. Замещение атомов растворителя атомами растворяемого элемента возможно, если атомные радиусы отличаются не более чем на 15 %. При образовании твердых растворов замещения возможна и неограниченная растворимость. Такая растворимость в твердом состоянии наблюдается в сплавах медь — золото, медь — никель, германий — кремний.

В обоих случаях исходные размеры кристаллической решетки растворителя изменяются. Образование твердых растворов сопровождается увеличением электрического сопротивления и уменьшением температурного коэффициента электрического сопротивления.

Твердые растворы обычно менее пластичные и всегда более твердые и прочные по сравнению с чистыми металлами.

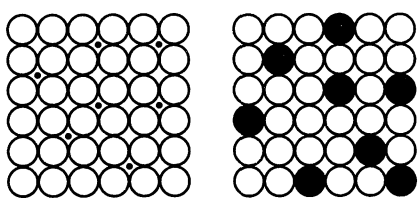


Рис. 1.9. Атомно-кристаллическая структура твердого раствора:
а — твердый раствор внедрения; *б* — твердый раствор замещения.

Твердые растворы составляют основу большинства промышленных конструкционных сплавов и сплавов специального назначения.

Химическими соединениями называют сплавы, образующие фазы постоянного состава, соотношение компонентов в которых подчиняется правилу валентности. Кристаллическая решетка химических соединений отличается от кристаллических решеток образующих его компонентов; соотношение компонентов в них кратно целым числам; их свойства отличаются от свойств образующих компонентов.

Для определения числа фаз в сплаве и их состава используют диаграммы фазового равновесия — диаграммы состояния. *Диаграмма состояния* — это графическое изображение фазового состава сплава в состоянии равновесия или близком к нему, в зависимости от содержания в нем компонентов и температуры.

Контрольные вопросы

1. Из чего состоят вещества?
2. Какие виды химических связей между атомами вы знаете?
3. Что представляет собой пространственная кристаллическая решетка?
4. Чем отличаются кристаллические вещества от аморфных?
5. В чем отличие температуры плавления $T_{пл}$ от температуры кристаллизации $T_{кр}$?
6. Каким материалам свойственно аморфно-кристаллическое состояние?
7. Какие материалы относятся к нанокристаллическим?
8. Какие кристаллические фазы образуют компоненты в сплавах?

Глава 2

КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОРАДИОМАТЕРИАЛОВ

По назначению материалы, используемые в различных областях электроники, условно подразделяют на конструкционные, электротехнические, триботехнические, инструментальные, рабочие тела, топливо и технологические.

Конструкционные материалы применяют для изготовления деталей приборов, инженерных конструкций, работающих в условиях воздействия механических нагрузок. Они характеризуются конструктивной прочностью, надежностью, износостойкостью, долговечностью.

Конструкционной прочностью называется комплекс механических свойств, обеспечивающих надежную и длительную работу материала в условиях эксплуатации.

Надежность — свойство материала противостоять хрупкому разрушению, которое вызывает внезапный отказ деталей в условиях эксплуатации.

Износостойкость — свойство материала оказывать в определенных условиях трения сопротивление изнашиванию.

Долговечность — свойство материала сопротивляться развитию постепенного разрушения, обеспечивая работоспособность деталей в течение заданного времени.

Перечень конструкционных материалов, применяемых в радиотехнике, велик.

Большинство из них, такие как сплавы на основе железа (сталь, чугун), меди (бронза, латунь), никеля (инвар, ковар), являются универсальными и используются в различных деталях и конструкциях.

Наряду с универсальными применяются конструкционные материалы определенного функционального назначения, например коррозионностойкие, износостойкие, жаропрочные.

Электротехнические материалы характеризуются особыми электрическими и магнитными свойствами и предназначены для изготовления изделий, применяемых для производства, передачи, преобразования и потребления электроэнергии.

Электротехнические материалы, которые находят применение в радиоэлектронике, называются *электрорадиоматериалами.* Применение этих материалов в радиоэлектронике обусловлено прежде всего их электрическими и магнитными свойствами.

К электротехническим материалам относятся проводники, полупроводники, диэлектрики в твердой, жидкой и газообразной фазах, магнитные материалы.

Триботехнические материалы используются в узлах трения. Основными триботехническими материалами являются смазочные (тальк, графит, смазочные масла), антифрикционные (пластмассы, материалы на основе фторопластов, металлокерамические композиционные материалы, резины) и фрикционные (некоторые виды пластмасс, чугунов, металлокерамики и другие виды композиционных материалов) материалы.

Инструментальные материалы отличаются высокой твердостью, прочностью и износостойкостью. Их используют для изготовления мерительного, режущего, слесарно-монтажного и другого инструмента. К инструментальным материалам относятся твердые сплавы, инструментальная сталь, алмаз, некоторые виды керамических и композиционных материалов.

Рабочие тела — жидкие или газообразообразные материалы, с помощью которых энергию преобразуют в механическую работу, холод, теплоту. Примерами рабочих тел являются воздух в пневматических двигателях, ракетное топливо в ракетной технике.

Топливо — горючие материалы, основной частью которых является углерод, применяемые с целью получения при их сжигании тепловой энергии. По происхождению топливо подразделяется на природное (нефть, уголь, природный газ, торф, древесина) и искусственное (кокс, моторные топлива и др.).

Технологические материалы представляют собой большую группу вспомогательных материалов, которые используют для обеспечения выполнения технологических процессов переработки основных технических материалов в изделия или нормальной работы оборудования. Такими материалами являются лакокрасочные материалы, клеи и герметики, флюсы, припои, растворители, моющие материалы, антиадгезионные материалы и др.

2.1. Классификация материалов по электрическим свойствам

В процессе изготовления и в различных условиях эксплуатации радиоэлектронной аппаратуры на электрорадиоматериалы воздействуют электрическое и магнитное поля (в отдельности и совместно). По поведению в электрическом поле эти материалы подразделяют на проводниковые, полупроводниковые и диэлектрические.

Классификация электроматериалов по электрическим свойствам основана на представлениях зонной теории электропроводности твердых тел, сущность которой состоит в следующем.

В изолированном атоме электроны вращаются вокруг ядра на определенных орбитах. Согласно принципу Паули на каждой орбите может находиться не более двух электронов. Каждой орбите соответствует строго определенное значение энергии, которой может обладать электрон, т.е. каждая орбита представляет собой определенный энергетический уровень. Под воздействием притяжения положительно заряженного атомного ядра электроны стремятся занять ближайшие к ядру уровни с минимальным значением энергии. Поэтому нижние энергетические уровни оказываются заполненными электронами, а верхние уровни — свободными. Электрон может скачкообразно перейти с нижнего энергетического уровня W_1 на другой свободный уровень W_2 (рис. 2.1). Для этого электрону необходимо сообщить дополнительную энергию $\Delta W = W_2 - W_1$. Если свободных уровней в атоме нет, то электрон не может изменить свою энергию, поэтому не участвует в создании электропроводности.

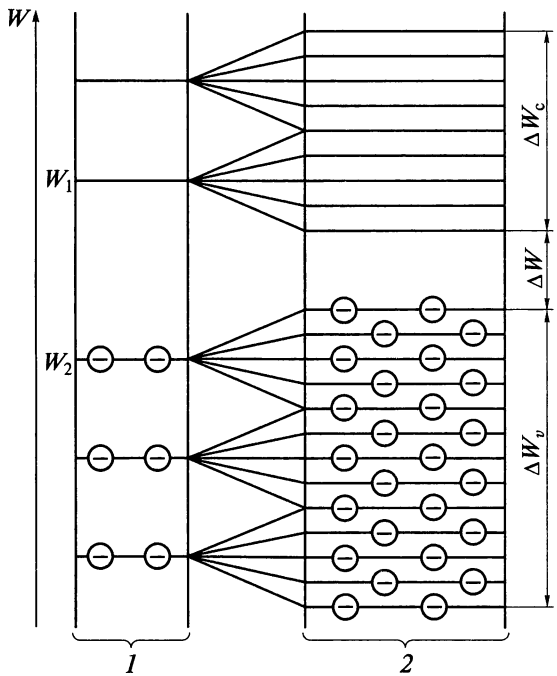


Рис. 2.1. Диаграмма энергетических уровней изолированного атома (*1*) и твердого тела (*2*):

W — энергия электрона; W_1 — нижний энергетический уровень; W_2 — свободный энергетический уровень; ΔW_c — зона проводимости (свободная зона); ΔW — запрещенная зона; ΔW_v — валентная зона

В кристаллической решетке, состоящей из нескольких атомов, отдельные энергетические уровни расщепляются на подуровни, которые образуют энергетические зоны (см. рис. 2.1). При этом расщепляются свободные и заполненные энергетические уровни. Зона, заполненная электронами, называется *валентной*. Верхний уровень валентной зоны обозначается W_v. Свободная зона называется зоной *проводимости*. Нижний уровень зоны проводимости (свободной зоны) обозначается W_c. Промежуток между валентной зоной и зоной проводимости называется *запрещенной* зоной ΔW. Значение запрещенной зоны существенно влияет на свойства материалов.

Если ΔW равна или близка к нулю, то электроны могут перейти на свободные уровни благодаря собственной тепловой энергии и увеличить проводимость вещества. Вещества с такой структурой энергетических зон относятся к проводникам. Проводниковые материалы служат для проведения электрического тока. Обычно к проводникам относятся вещества с удельным электрическим сопротивлением $\rho < 10^{-5}$ Ом · м. Типичными проводниками являются металлы.

Если значение запрещенной зоны превышает несколько электрон-вольт (1 эВ — энергия электрона, полученная им при перемещении между двумя точками электрического поля с разностью потенциалов 1 В), то для перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости требуется значительная энергия. Такие вещества относятся к диэлектрикам. Диэлектрики имеют высокое удельное электрическое сопротивление и обладают способностью препятствовать прохождению тока. К диэлектрическим материалам относятся вещества с удельным электрическим сопротивлением $\rho > 10^{7}$ Ом · м. Благодаря высокому удельному электрическому сопротивлению их используют в качестве электроизоляционных материалов.

Если значение запрещенной зоны составляет 0,1...0,3 эВ, то электроны легко переходят из валентной зоны в зону проводимости благодаря внешней энергии. Вещества с управляемой проводимостью относятся к полупроводникам. Удельное электрическое сопротивление полупроводников составляет 10^{-6}... 10^{9} Ом · м.

Полупроводниковые материалы обладают проводимостью, с помощью которой можно управлять напряжением, температурой, освещенностью и т.д.

В зависимости от структуры и внешних условий материалы могут переходить из одного класса в другой. Например, твердые и жидкие металлы — проводники, а пары металлов — диэлектрики; типичные при нормальных условиях полупроводники германий и кремний при воздействии высоких гидростатических давлений становятся проводниками; углерод в модификации алмаза — диэлектрик, а в модификации графита — проводник.

Основным свойством вещества по отношению к электрическому полю является *электропроводность*, характеризующая способность материала проводить электрический ток под воздействием постоянного электрического поля, т.е. поля, напряжение которого не меняется во времени.

Электропроводность характеризуется удельной электрической проводимостью и удельным электрическим сопротивлением:

$$J = \gamma E = E/\rho,$$

где J — плотность тока, А/м; γ — удельная электрическая проводимость, См/м; E — напряженность электрического поля, В/м; ρ — удельное электрическое сопротивление, Ом · м ($\rho = 1/\gamma$).

Значения удельной электрической проводимости и удельного электрического сопротивления у разных материалов существенно различаются. В сверхпроводящем состоянии удельное электрическое сопротивление материалов равно нулю, а у разреженных газов стремится к бесконечности.

2.2. Классификация материалов по магнитным свойствам

Все материалы, находясь в магнитном поле, обладают определенными магнитными свойствами, которые обусловлены внутренними формами движения электрических зарядов.

По характеру взаимодействия с внешним магнитным полем все электрорадиоматериалы подразделяются на немагнитные, слабомагнитные и сильномагнитные.

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

Магнитные материалы обладают способностью намагничиваться.

В состоянии покоя электрические заряды создают только электрическое поле. Движущиеся электрические заряды кроме электрического поля создают еще и магнитное поле. В любом веществе имеются движущиеся электрические заряды, которыми являются электроны. В изолированном атоме электроны вращаются вокруг своего ядра и одновременно вокруг своих осей. Движение электронов по орбитам вокруг атомного ядра с определенными *орбитальными магнитными моментами* образует элементарный кольцевой ток (молекулярный ток), который создает магнитное поле. Движение электрона вокруг своей оси, которое называют «спином электрона», также создает магнитное поле, т.е. *спиновый магнитный момент*. Орбитальные и спиновые магнитные моменты,

суммируясь, образуют *магнитный момент атома.* Магнитные свойства атома определяются в основном магнитными свойствами электрона, так как магнитный момент электронной оболочки атома приблизительно в 1000 раз больше магнитного момента атомного ядра.

Орбитальные магнитные моменты практически не принимают участия в явлении намагничивания. Элементарными носителями магнетизма являются спиновые магнитные моменты.

Так как электроны с правым и левым вращениями имеют различное направление магнитных моментов, то суммарный магнитный момент атома может быть равен нулю или отличен от него.

Материалы с разной электронной структурой атомов обладают разными магнитными свойствами.

По силе взаимодействия с магнитным полем все материалы подразделяют на слабомагнитные (диамагнетики, парамагнетики) и сильномагнитные (ферромагнетики, антиферромагнетики, ферримагнетики).

Сила взаимодействия вещества с магнитным полем оценивается безразмерной величиной — *магнитной восприимчивостью*

$$k_м = M / H,$$

где M — намагниченность вещества под действием магнитного поля, $А \cdot м^{-1}$; H — напряженность магнитного поля, $А \cdot м^{-1}$.

Слабомагнитные материалы незначительно меняют свою намагниченность под действием внешнего намагничивающего поля и характеризуются магнитной восприимчивостью $k_м << 1$. К слабомагнитным материалам относятся диамагнетики и парамагнетики.

Диамагнетики представляют собой материалы, состоящие из атомов, у которых оболочки полностью заполнены электронами. Поэтому результирующий магнитный момент атома равен нулю. Диамагнетизм присущ всем материалам и выражается тем сильнее, чем больше электронов в атомах и чем дальше они расположены от ядра. Их магнитные свойства проявляются благодаря повороту электронных орбит под действием внешнего намагничивающего поля. Благодаря этому появляется результирующий магнитный момент, направленный встречно внешнему полю и ослабляющий внешнее поле внутри диамагнетика.

Магнитная восприимчивость диамагнетиков $k_м = -10^{-5}$ в большинстве случаев не зависит от температуры и напряженности намагничивающего поля.

Внешне диамагнетизм проявляется в том, что диамагнетик выталкивается из неоднородного магнитного поля. К диамагнетикам относятся большинство органических соединений и ряд металлов: медь, серебро, золото, свинец и др.

Парамагнетики характеризуются тем, что магнитные моменты отдельных атомов парамагнетиков ориентированы хаотично и в объеме твердого тела скомпенсированы. При помещении этих материалов в магнитное поле происходит ориентация незначительного числа магнитных моментов атомов и усиление внешнего поля внутри парамагнетика. Это является следствием совпадения направления намагниченности парамагнетиков с направлением внешнего поля. После снятия внешнего магнитного поля парамагнетики сохраняют небольшую намагниченность.

Магнитная восприимчивость $k_м = 10^{-2} ... 10^{-5}$. У большинства парамагнетиков $k_м$ значительно зависит от температуры, для некоторых парамагнетиков (щелочных металлов) $k_м$ от температуры не зависит, а для некоторых имеет место аномальная зависимость. От напряженности поля при нормальной температуре парамагнетическая восприимчивость зависит слабо, но при температурах, близких к температуре Кюри, парамагнетики можно перевести в состояние магнитного насыщения. Внешне парамагнетизм проявляется в том, что парамагнетик втягивается в неоднородное магнитное поле. К парамагнетикам относятся алюминий, платина и др.

Сильномагнитные материалы обладают способностью к значительному изменению намагниченности под действием внешнего поля и характеризуются магнитной восприимчивостью $k_м >> 1$.

К сильномагнитным материалам относятся ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики.

Ферромагнетики характеризуются способностью сильно намагничиваться даже в слабых магнитных полях ($k_м = 10^3 ... 10^5$); способностью переходить из ферромагнитного в парамагнитное состояние при температуре, превышающей температуру Кюри $T_к$, т.е. способностью терять магнитную восприимчивость на 3...4 порядка.

Магнитная восприимчивость $k_м$ имеет сложную нелинейную зависимость от температуры и напряженности поля.

Ферромагнетики относятся к переходным элементам, у которых нарушен нормальный порядок заполнения электронных оболочек, в результате чего атомы имеют внутренние незаполненные оболочки. Это приводит к тому, что атомы этих элементов обладают нескомпенсированным магнитным моментом. В материалах, у которых суммарный магнитный момент атома отличен от нуля, образуются *домены*, т.е. области, самопроизвольно намагниченные до насыщения в отсутствие внешнего магнитного поля. В зависимости от кристаллической структуры вещества домены имеют различную форму. Линейные размеры домена составляют от тысячных до десятых долей миллиметра. Отдельные домены отделены друг от друга пограничным слоем толщиной $10^{-2} ... 10^{-8}$ м. В зависимости от электронного взаимодействия нескомпенсированные спины соседних

атомов устанавливаются параллельно или антипараллельно. Материалы, у которых нескомпенсированные спины соседних атомов устанавливаются параллельно, являются ферромагнетиками.

Процесс намагничивания ферромагнетика начинается с роста наиболее благоприятно ориентированных доменов. Такими являются домены, у которых направления магнитных моментов близки к направлению напряженности намагничивающего поля. Число доменов увеличивается из-за смещения границ менее благоприятно ориентированных доменов. После окончания роста доменов в объеме кристалла намагничивание материала продолжается из-за поворота магнитных моментов доменов. При совпадении направления векторов магнитных моментов доменов с направлением напряженности магнитного поля наступает магнитное насыщение (рис. 2.2). При дальнейшем повышении напряженности внешнего электромагнитного поля намагниченность материала увеличивается незначительно. При снятии внешнего поля векторы доменов поворачиваются в обратном направлении и материал размагничивается, но не полностью.

При намагничивании ферромагнетиков наблюдаются явления анизотропии и магнитострикции.

Суть магнитной *анизотропии* состоит в том, что намагничиваемость кристалла по разным его направлениям неодинакова. В решетке кристалла ферромагнетика существуют направления легкого и трудного намагничивания. Железо и его сплавы кристаллизуются в кубическую структуру. Осями легкого намагничивания у них являются ребра куба, а самого трудного — пространственные диагонали (рис. 2.3, *а*). У никеля, имеющего также кубическую структуру, направление осей намагничивания противоположное (рис. 2.3, *б*). У кобальта, имеющего гексагональную структуру, направление легкого намагничивания проходит вдоль шестиугольной грани, а трудного — вдоль ребра боковых граней (рис. 2.3, *в*).

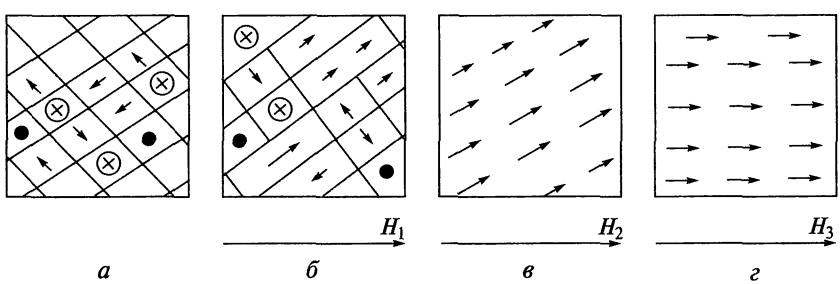


Рис. 2.2. Схемы ориентирования вектора намагниченности в доменах ферромагнетика:

а — при отсутствии внешнего поля; *б* — в слабом поле с напряженностью H_1; *в* — в сильном поле с напряженностью H_2; *г* — при насыщении ($H_3 = H_s$)

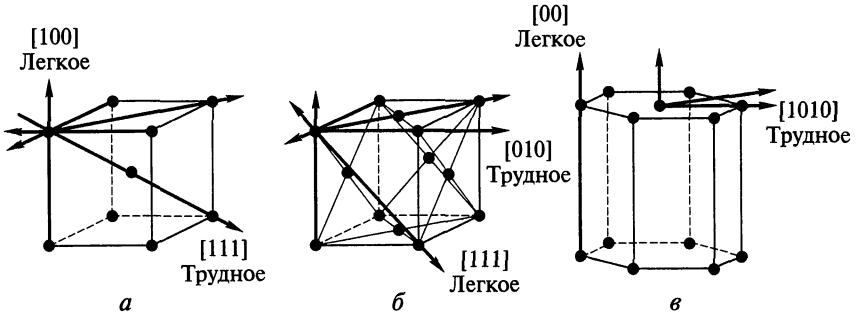


Рис. 2.3. Диаграммы направления легкого и трудного намагничивания в монокристаллах железа (*а*), никеля (*б*) и кобальта (*в*)

В ненамагниченном образце направления магнитных моментов доменов совпадают с осями легкого намагничивания кристалла и располагаются равновероятно. При попадании образца в электромагнитное поле самым энергетически выгодным направлением является ось легкого намагничивания, составляющая с направлением внешнего поля наименьший угол.

Намагничивание и размагничивание ферромагнетика сопровождается изменением линейных размеров и формы кристалла. Это явление называется *магнитострикцией.* Оно характерно для всех магнитных материалов.

Магнитострикция материала оценивается константой магнитострикци (магнитострикционная деформация насыщения)

$$V_s = \Delta l / l_0,$$

где $(\Delta l / l_0)$ — относительное изменение линейных размеров образца, м; l_0 — первоначальная длина образца, м.

Константа магнитострикции V_s может принимать положительное и отрицательное значения. Ее значение и знак зависят от свойств материала и напряженности намагничивающего поля.

К ферромагнетикам относятся железо, никель, кобальт и их сплавы, гадолиний, сплавы хрома и марганца и др.

Антиферромагнетики представляют собой материалы, у которых магнитные моменты соседних атомов равны, но их спины располагаются антипараллельно.

Магнитная восприимчивость $k_м = 10^{-3} ... 10^{-5}$; она отличается специфической зависимостью от температуры.

Феррримагнетики во многом подобны ферромагнетикам, но значительно уступают ферромагнетикам по значению намагниченности насыщения (предельной намагниченности) M_s; в ряде случаев имеют аномальную зависимость намагниченности насыщения M_s от температуры с наличием точки компенсации.

Природа ферримагнетизма была впервые подробно изучена на ферритах — соединениях оксида железа (Fe_2O_3) с оксидом металлов, например $MeO \cdot Fe_2O_3$ (где Me^{++} — двухвалентный металл). Магнитные свойства ферримагнетиков связаны с взаимным расположением в кристаллической решетке ионов железа и металла.

Ферримагнетики являются кристаллическими веществами с доменной структурой.

Контрольные вопросы

1. Как классифицируются электроматериалы по поведению в электрическом поле?
2. Чем оценивается сила взаимодействия вещества с магнитным полем?
3. Какова природа орбитального и спинового магнитных моментов?
4. Чем отличаются слабомагнитные материалы от сильномагнитных материалов?
5. В чем отличие ферромагнетиков от ферримагнетиков?

Глава 3

ПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Проводниковые материалы обладают способностью проводить электрический ток и характеризуются весьма малым или заданным удельным электрическим сопротивлением ρ, которое возрастает с увеличением температуры. Хорошая электропроводность проводниковых материалов обусловлена большим количеством свободных электронов, которые способны покинуть атомы. Такой способностью обладают только валентные электроны, т.е. электроны, находящиеся на энергетических уровнях валентной зоны. Свободные электроны находятся в состоянии хаотического движения, сталкиваясь с колеблющимися атомами кристаллической решетки. Среднее расстояние, проходимое электроном между двумя столкновениями, называют *длиной свободного пробега*, а средний промежуток времени между двумя столкновениями — *временем свободного пробега*. Если в проводнике создается электрическое поле, то под действием этого поля электроны приобретают ускорение, пропорциональное напряженности этого поля, в результате чего возникает направленное движение электронов.

Концентрация свободных электронов в чистых металлах различается незначительно. Поэтому удельная электрическая проводимость металлов определяется средней длиной свободного пробега электронов, которая зависит от структуры атомов и типа кристаллической решетки.

К проводниковым относятся и материалы с высоким сопротивлением, и сверхпроводниковые, и криопроводниковые материалы, у которых удельное электрическое сопротивление при очень низких температурах очень мало.

3.1. Классификация проводниковых материалов

По агрегатному состоянию проводниковые материалы подразделяют на газообразные, жидкие и твердые.

К газообразным проводниковым материалам относятся все газы и пары, в том числе и пары металлов. При достаточно малых значениях напряженности электрического поля E они являются диэлектриками и обладают очень высоким удельным электрическим сопротивлением ρ. Однако при напряженности электрического поля, которое обеспечивает начало ионизации, газ может

стать проводником, в котором перенос электрических зарядов осуществляется электронами и ионами. Если в единице объема сильно ионизированного газа наступает равенство между числом электронов и положительных ионов, то такой газ представляет собой особую проводящую среду, называемую *плазмой*.

Проводимость газов и паров используют в различных газоразрядных приборах.

К ж и д к и м проводникам относятся расплавы металлов и растворы (в частности, водные) и расплавы солей, кислот и других веществ с ионным строением молекул.

Механизм прохождения электрического тока через твердые и жидкие металлы обусловлен направленным движением свободных электронов под воздействием электрического тока, который создается приложенным извне напряжением. Поэтому твердые и жидкие металлы называются *проводниками с электронной (металлической) электропроводностью*, или *проводниками первого рода*.

Растворы и расплавы солей, кислот и щелочей, проводящие электрический ток, называются *электролитами*, или *проводниками второго рода*. При прохождении электрического тока через электролит, в который погружены электроды, электрические заряды переносятся вместе с частицами молекул (ионами) электролита. На электродах происходит выделение веществ из раствора. Большинство металлов имеют высокую температуру плавления (табл. 3.1). Только ртуть и некоторые специальные сплавы (например, сплавы системы индий — галлий) могут быть использованы в качестве жидких проводников при нормальной температуре.

Электролиты используют в технологии изготовления различных элементов радиоэлектронных устройств.

К т в е р д ы м проводникам относятся металлы и сплавы. В Периодической системе элементов Д. И. Менделеева 75 % элементов — металлы. В твердом состоянии металлы имеют кристаллическую структуру, для которой характерен особый вид металлической связи между атомами. При прохождении электрического тока через контакт различных металлов не происходит переноса вещества одного металла в другой, как это имеет место при прохождении тока в электролитах, поскольку перенос электрических зарядов осуществляется только электронами.

По характеру применения в радиоэлектронных приборах металлические материалы подразделяют на материалы с высокой проводимостью (удельное электрическое сопротивление $\rho \leq 0{,}1$ мкОм · м) и материалы с высоким электросопротивлением (удельное электрическое сопротивление $\rho \geq 0{,}3$ мкОм · м).

К материалам с в ы с о к о й п р о в о д и м о с т ь ю кроме высокой электрической проводимости (малое электрическое сопротивление) предъявляются следующие требования:

Таблица 3.1. **Температура плавления металлов**

Металл	Температура плавления $T_{пл}$, °С	Металл	Температура плавления $T_{пл}$, °С
Ртуть (Hg)	–38,9	Никель (Ni)	1455
Галлий (Ga)	29,7	Кобальт (Co)	1490
Натрий (Na)	97,7	Железо (Fe)	1535
Индий (In)	156	Палладий (Pd)	1554
Олово (Sn)	232	Титан (Ti)	1680
Кадмий (Cd)	321	Платина (Pt)	1773
Свинец (Pb)	327	Торий (Th)	1850
Цинк (Zn)	420	Цирконий (Zr)	1860
Магний (Mg)	651	Ниобий (Nb)	2415
Алюминий (Al)	657	Молибден (Mo)	2620
Серебро (Ag)	961	Тантал (Ta)	2970
Золото (Au)	1063	Рений (Re)	3180
Медь (Cu)	1083	Вольфрам (W)	3380
Бериллий (Be)	1284		

• достаточные прочность и пластичность, которые определяют технологичность;
• коррозионная стойкость в атмосферных условиях;
• высокая износостойкость (в некоторых случаях);
• хорошие свариваемость и паяемость для получения надежных соединений с высокой электрической проводимостью.

Практическое применение имеют химически чистые металлы (железо, золото, медь, алюминий, серебро и др.), которые используют как в технически чистом виде, так и в качестве основы

в контактных материалах и припоях для изготовления проводов, микропроводов, проводящих покрытий и пленок, различных токопроводящих деталей.

Например, биметаллический провод (стальной провод, покрытый медью) применяют при передаче переменных токов повышенной частоты.

Такая конструкция позволяет уменьшить электрические потери, связанные с ферромагнетизмом железа, и расход дефицитной меди.

У материалов с высоким электросопротивлением удельное электрическое сопротивление выше, чем у металлов, входящих в их состав.

Материалы с высоким электросопротивлением должны удовлетворять следующим требованиям:

- малый температурный коэффициент электрического сопротивления;
- высокая жаростойкость, что особенно важно для нагревательных элементов;
- хорошая пластичность, так как в большинстве случаев сплавы используют в виде лент или проволоки.

В зависимости от рабочей температуры все сплавы с повышенным электрическим сопротивлением подразделяют на три группы.

1. Сплавы, рабочая температура которых не выше 500 °С, используют для изготовления прецизионных элементов сопротивления (резисторов, термодатчиков, шунтов и т.д.). К таким сплавам относятся медные сплавы, легированные никелем и марганцем (константаны и манганины); сплавы на основе серебра, палладия, золота, платины.

2. Сплавы, рабочая температура которых ниже 1200 °С, используют для изготовления элементов сопротивления и нагревательных элементов (реостаты и нагревательные элементы в мощных электронагревательных установках и промышленных печах). К материалам этой группы относятся сплавы на основе железа, никеля и хрома (нихромы).

3. При температурах выше 1200 °С используют сплавы на основе тугоплавких металлов (вольфрама, молибдена, титана). Эти сплавы используют в основном для изготовления нагревателей электрических печей. Кроме сплавов металлов для нагревателей применяют также керамические материалы.

Материалы, обладающие ничтожно малым удельным электрическим сопротивлением ρ при очень низких температурах называются *сверхпроводниками*. Сверхпроводимость обнаружена у 30 элементов из 1000 сплавов. Свойством сверхпроводимости обладают ртуть, алюминий, свинец, ниобий, соединения ниобия с оловом, титаном и др.

3.2. Основные свойства и характеристики проводниковых материалов

Твердые металлические проводники характеризуются высокой электро- и теплопроводностью, что обусловлено особенностями металлической связи между атомами. В качестве проводников применяются также неметаллические материалы (уголь, графит, угольно-графитовые композиции, высокоионизированные газы). Они обладают электрическими, механическими, тепловыми, физико-химическими и технологическими свойствами.

3.2.1. Электрические свойства

Основным электрическим свойством проводниковых материалов является электропроводность.

Электропроводность — это способность металла пропускать электрический ток. Лучшими проводниками электричества являются цветные металлы (алюминий, медь), худшими — черные металлы, незначительной электропроводностью обладают редкие металлы. Электропроводность определяют по степени сопротивления прохождению электрического тока. Для удобства различные материалы сравнивают по удельному электрическому сопротивлению, которое соответствует сопротивлению проводника из данного металла сечением 1 мм^2 и длиной 1 м.

Удельное электрическое сопротивление для образцов правильной формы определяют по формуле

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

где R — сопротивление образца, Ом; S — площадь поперечного сечения образца, м^2; l — длина образца, м.

Удельное электрическое сопротивление измеряют в омах на метр (Ом · м), однако для практических целей 1 Ом · м — слишком большое значение, поэтому этот параметр чаще всего выражают в более мелких единицах, например в микроомах на метр. Диапазон значений ρ металлических проводников (при нормальной температуре) составляет от 0,016 для серебра до 10 мкОм · м для некоторых сплавов.

Значения ρ металлов в нормальных условиях отличаются друг от друга примерно в 100 раз.

Сопротивление проводников R на высоких частотах существенно больше их сопротивления на постоянном токе вследствие того, что высокочастотное поле проникает в проводник на небольшую глубину. Чем выше частота поля, тем на меньшую глубину оно

проникает в проводник. Это явление получило название *поверхностного эффекта*. За глубину проникновения тока в проводник на данной частоте условно принимают глубину, на которой плотность тока уменьшается в 2,7 раза по сравнению с ее значением на поверхности проводника.

Величину, обратную удельному электрическому сопротивлению ρ, называют *удельной электрической проводимостью* γ (См/м):

$$\gamma = 1/\rho.$$

Удельное электрическое сопротивление металлов зависит от температуры. Эта зависимость определяется температурным коэффициентом удельного электрического сопротивления ТКρ, 1/°, который при данной температуре определяют по формуле

$$\text{ТК}\rho = \frac{1}{\rho}\frac{\Delta\rho}{\Delta T},$$

где Δρ — элементарное приращение сопротивления проводника, соответствующее элементарному приращению температуры ΔT.

Для чистых металлов в твердом состоянии ТКρ должен быть близок к температурному коэффициенту объема идеальных газов, т.е. 1/273 = 0,00367 K^{-1}. При фазовом переходе из одного агрегатного состояния в другое удельное электрическое сопротивление металлов изменяется скачкообразно. Однако у металлов, плотность которых при плавлении уменьшается (висмут, сурьма и галлий), удельное электрическое сопротивление при плавлении снижается.

Средний температурный коэффициент удельного электрического сопротивления металлов $a_\rho(1/°)$ в диапазоне температур определяют по формуле

$$a_\rho = \frac{1}{\rho_0}\frac{\rho_т - \rho_0}{T - T_0},$$

где ρ_0, $\rho_т$ — удельные электрические сопротивления соответственно при температурах T_0 и T.

3.2.2. Механические свойства

К механическим свойствам проводников относятся твердость, упругость, вязкость, ударная вязкость, пластичность, линейное расширение, хрупкость, прочность, усталость.

Твердость — это способность материала сопротивляться проникновению в него другого, более твердого тела.

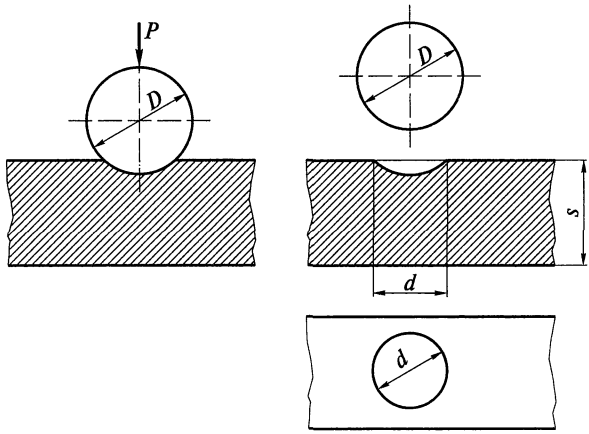


Рис. 3.1. Схема определения твердости материала по методу Бринелля: P — нагрузка; D — диаметр стального шарика; d — диаметр отпечатка; s — толщина образца

Существуют различные методы определения твердости: вдавливание, царапание, упругая отдача. Наибольшее распространение получил метод вдавливания в материал стального шарика (твердость по Бриннелю), вдавливания конуса (твердость по Роквеллу), вдавливания пирамиды (твердость по Виккерсу).

Испытания материалов на твердость вдавливанием шарика по методу Бринелля проводят с помощью вдавливания стального закаленного шарика диаметром 10,5 или 2,5 мм в испытываемый материал под действием нагрузки в течение определенного времени (рис. 3.1). Диаметр шарика, нагрузку и время выдержки под нагрузкой выбирают по специальным таблицам в зависимости от толщины и твердости материала.

Перед испытанием поверхность детали или образца зачищают напильником или наждачным кругом.

После испытания диаметр отпечатка измеряют при помощи градуированного увеличительного стекла в двух взаимно-перпендикулярных направлениях. Диаметр отпечатка d зависит от твердости материала.

Твердость по методу Бринелля определяется отношением численного значения нагрузки P к площади поверхности отпечатка и измеряется в ньютонах на квадратный метр (Н/м^2):

$$\text{НВ} = \frac{P}{F_{\text{от}}} = \frac{2P}{\pi D\left(D - \sqrt{D^2 - d^2}\right)},$$

где D — диаметр шарика, мм; d — диаметр отпечатка, мм.

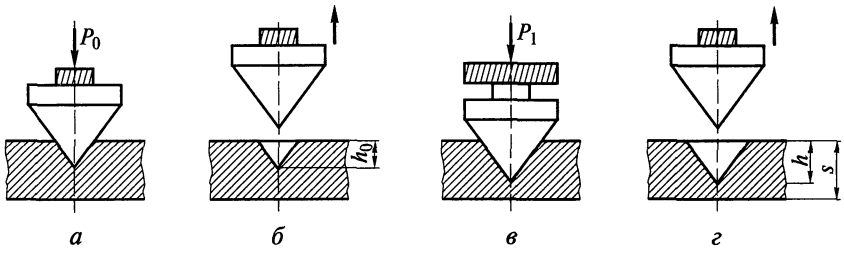


Рис. 3.2. Схема определения твердости материала по методу Роквелла:

а — конус, вдавленный под нагрузкой P_0; *б* — отпечаток конуса после снятия нагрузки P_0; *в* — конус, вдавленный под нагрузкой P_1; *г* — отпечаток конуса после снятия нагрузки P_1; h_0 — глубина проникновения шарика под нагрузкой P_0; h — глубина проникновения шарика под нагрузкой P_0 и P_1; s — толщина материала

К недостаткам метода Бринелля относятся невозможность определять твердость проволоки и изделий толщиной менее 3 мм; проведение испытаний на контрольных образцах, так как на рабочих деталях остаются заметные следы от вдавливания шарика; невозможность испытывать материалы, твердость которых выше твердости стального шарика (450 НВ), так как при этом шарик начинает деформироваться и искажать показания; длительность процесса испытания.

Твердость материала по методу Роквелла определяют по глубине вдавливания в испытуемый материал стального шарика диаметром 1,59 мм под нагрузкой массой 100 кг или алмазного конуса с углом при вершине 120° при нагрузках 60 и 150 кг на твердомерах.

При испытании сначала прикладывают предварительную нагрузку P_0, а затем основную — P_1. Твердость при этом характеризуется разностью глубин проникновения шарика или алмазного конуса $(h - h_0)$ под нагрузками $P = P_1 + P_0$ и P_0 (рис. 3.2). Эта разность глубин определяется автоматическим индикатором, циферблат которого разделен на 100 делений. Циферблат имеет черную и красную шкалы. При испытаниях шариком отсчет производят по красной шкале и твердость обозначают HRB; при испытании алмазным конусом — по черной шкале и твердость обозначают HRC. Шариком определяют твердость мягких металлов, а алмазным конусом — твердых.

К достоинствам метода Роквелла относятся измерение твердости в более широком диапазоне (до 700 НВ); пригодность для определения твердости более тонких изделий, чем при методе Бринелля; наличие очень малых отпечатков на испытуемом образце.

Недостатком метода является необходимость подготовки образцов, соответствующих определенным требованиям (толщина

образца должна быть не менее 10 глубин вдавливания, диаметр круглых образцов не должен быть меньше 10 мм).

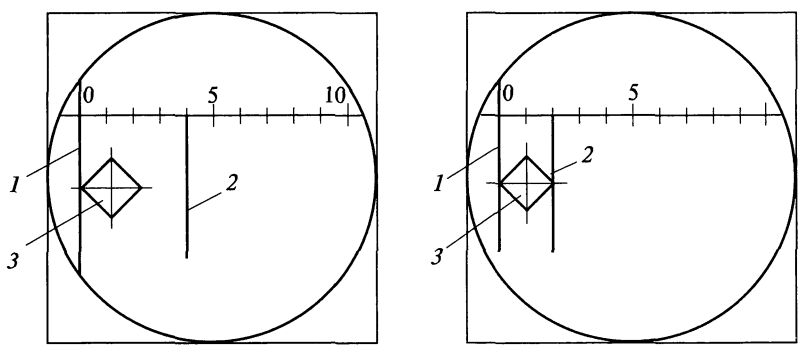
Твердость по методу Виккерса определяют вдавливанием в испытуемый материал алмазной пирамиды с углом при вершине 136° под нагрузкой. В результате на поверхности образца остается квадратный отпечаток, длина диагонали которого характеризует твердость материала. Чем больше диагональ, тем ниже твердость. Диагонали измеряют с помощью микроскопа. Твердость по методу Виккерса HV определяют по таблицам в зависимости от длин диагоналей отпечатка (рис. 3.3).

Этим методом можно измерять твердость мягких и твердых материалов при малой толщине образцов и деталей.

Недостатки метода — длительность процесса замера и необходимость тщательной подготовки образца.

Упругость — это свойство материала восстанавливать свою форму и объем после прекращения действия внешних сил, которые вызывают их изменение. Наиболее простыми видами деформирования являются растяжение, сжатие, изгиб, кручение, сдвиг. Процесс изменения формы и размеров образца или его частей в результате деформирования называется *деформацией*. Деформацию называют упругой, если она исчезает после нагрузки. Если деформация не исчезает после снятия нагрузки, ее называют пластической, или необратимой.

Вязкость — это способность материала оказывать сопротивление динамическим (быстровозрастающим) нагрузкам. Вязкость оценивают с помощью прибора, который называется маятниковым копром. Образец стандартной формы свободно устанавлива-



а *б*

Рис. 3.3. Схемы измерения диагонали отпечатка пирамиды:

а — первоначальное положение штрихов; *б* — положение штрихов для измерения диагонали отпечатка; *1* — левый штрих; *2* — правый штрих; *3* — отпечаток пирамиды

ют на опоры копра. Маятник массой P поднимают на высоту h_2 и отпускают. Падая, маятник разрушает образец, который по инерции поднимается на некоторую высоту h_1.

Работа удара $W_{уд}$, Дж, затраченная на излом образца, определяется по формуле

$$W_{уд} = P(h_2 - h_1).$$

Ударная вязкость — это способность материала оказывать сопротивление ударным нагрузкам. Испытаниям на ударную вязкость подвергают те материалы, из которых изготавливают сталь, применяемую в условиях ударных нагрузок. Для проведения такого испытания берут стандартный образец, на котором делают надрез. Испытания образцов проводят на специальных установках — копрах маятникового типа. Образец разрушают с помощью маятника. Зная работу $A_н$, Дж, затраченную маятником на разрушение образца (с надрезом), и площадь поперечного сечения образца в месте надреза $F_н$, м^2, определяют ударную вязкость образца (с надрезом) $a_н$, Дж/м^2:

$$a_н = \frac{P(H-h)}{F_н}; \quad A_н = P(H-h),$$

где P — нагрузка, создаваемая массой маятника, Н; H — высота поднятия центра тяжести маятника, м; h — высота поднятия маятника после разрушения образца, м.

В производственных условиях $a_н$ и $A_н$ определяют по таблицам.

На ударную вязкость не испытывают такие хрупкие материалы, как чугун, силумин, закаленная инструментальная сталь.

Пластичность — это свойство материала деформироваться без разрушения под действием внешних сил и сохранять новую форму после прекращения действия этих сил. Пластичность является свойством, обратным упругости. Для количественной оценки пластичности электрорадиоматериалов используют относительное удлинение образца при разрыве $\Delta l/l$ и относительное сужение площади поперечного сечения образца $\Delta s/s$.

Относительным удлинением называется отношение абсолютного удлинения образца к его первоначальной расчетной длине l_0, выраженное в процентах:

$$\Delta l/l = \frac{l_р - l_0}{l_0} 100,$$

где $l_р$ — длина образца после разрыва, м.

Относительным сужением называется отношение абсолютного сужения площади поперечного сечения образца после разрыва к

его первоначальной площади поперечного сечения, выраженное в процентах:

$$\Delta s/s = \frac{s_р - s_0}{s_0} 100.$$

Значения относительного удлинения $\Delta l/l$ и относительного сужения $\Delta s/s$ для некоторых материалов приведены в табл. 3.2.

Линейное расширение проводников, используемых в электровакуумных приборах, характеризуется температурным коэффициентом линейного расширения ТКl, который позволяет определять изменения любых геометрических размеров изделий (длины, ширины, толщины) при нагревании. Однако наиболее легко изменение размеров изделия при нагревании фиксируется по максимальному размеру длины. Различают температурный коэффициент линейного расширения при данной температуре ТКl и его среднее значение в интервале температур a_t, 1/°:

$$\text{ТК}l = \frac{1}{l}\frac{\Delta l}{\Delta T};$$

$$a_t = \frac{l}{l_0}\frac{l_T - l_0}{T - T_0},$$

где l_0, l_T — геометрические размеры изделий, соответствующие температурам T_0 и T.

Значение ТКl твердых металлов возрастает при повышении температуры и приближении ее к температуре плавления. Минимальные значения ТКl характерны для тугоплавких металлов, которые используют для вакуум-плотных спаев со стеклом, керамикой другими диэлектрическими материалами.

Хрупкость — это способность материалов разрушаться при приложении резкого динамического усилия. У таких хрупких материалов явление пластической деформации не наблюдается, т. е. раз-

Таблица 3.2. **Относительные удлинение и сужение некоторых материалов**

Параметр	Медь	Алюминий	Синтетические пленки	Кабельные резины	Полиамидные смолы
Относительное удлинение при разрыве $\Delta l/l$, %	40	40	80	250	150
Относительное сужение $\Delta s/s$, %	75	85	150	3000	4000

рушение образца происходит при равенстве предела текучести σ_t и предела прочности при растяжении $\sigma_р$. Значения относительного удлинения и относительного сужения для хрупких материалов близки к нулю.

К хрупким материалам относятся стекло, керамика, фарфор, марганец, кобальт, вольфрам.

Прочность — это способность материала сопротивляться действию внешних сил, не разрушаясь. Прочность определяют с помощью статического воздействия (растяжения) на материал на специальных испытательных установках, называемых разрывными машинами. Для испытания на растяжение изготавливают образцы в виде круглых стержней или пластин строго установленных размеров. Образцы закрепляют в зажимах разрывной машины и прикладывают к ним растягивающую нагрузку.

Наименьшее напряжение, при котором образец деформируется (течет) без заметного увеличения нагрузки, называется *физическим пределом текучести* σ_t:

$$\sigma_t = F_t / S_0,$$

где F_t — нагрузка, соответствующая физическому пределу текучести, Н; S_0 — первоначальное сечение образца материала, м^2.

Напряжение, соответствующее наибольшей (допустимой) нагрузке $F_д$, предшествующей разрушению образца, называется *пределом прочности при растяжении* $\sigma_р$:

$$\sigma_р = F_д / S_0,$$

где $F_д$ — допустимая нагрузка, соответствующая пределу прочности, Н.

Усталость — это разрушение материала под действием небольших повторных или знакопеременных нагрузок (вибраций). Такие нагрузки испытывают, например, контакты, пружины. Под действием многократных повторно-переменных (изменяющихся только по значению) и знакопеременных нагрузок (сжатие и растяжение) металл разрушается при напряжениях, значительно меньших, чем предел прочности, т.е. наступает усталость. Свойство металла выдерживать, не разрушаясь, большое число повторных или знакопеременных напряжений называется *выносливостью.*

Испытания на выносливость проводят на специальных машинах, вращая образцы с одновременным приложением изгибающих нагрузок, создающих растяжение и сжатие.

3.2.3. Тепловые свойства

К тепловым свойствам проводников относятся теплопроводность, тепловое расширение, плавкость.

Теплопроводность — это способность тела (металла) проводить тепло при нагревании или охлаждении.

Если через пластину площадью S и толщиной Δs за время t проходит тепловой поток энергией θ, то между поверхностями противоположных граней создается разность температур ΔT, связанная с θ соотношением

$$\theta = \lambda S \frac{\Delta t}{\Delta l},$$

где λ — коэффициент теплопроводности.

Коэффициент теплопроводности проводников прямо пропорционален их удельной проводимости. Чем выше электропроводность металла, тем больше его теплопроводность. Поэтому теплоотводящие устройства, например мощных резисторов, полупроводниковых приборов, изготавливают из металлов с высокой электропроводностью (медь, алюминий и сплавы на их основе).

Тепловое расширение — это изменение объема (линейных размеров) тела при повышении температуры при постоянном давлении. В основе теплового расширения лежит несимметричность тепловых колебаний атомов, поэтому при повышении температуры увеличиваются средние межатомные расстояния. Тепловое расширение материалов оценивают коэффициентом объемного или линейного расширения. Различие значений коэффициента теплового расширения двух соединяемых материалов может быть причиной появления значительных термических напряжений, приводящих к разрушению соединения.

Плавкость — это способность металла при нагревании переходить в жидкое состояние. Температура, при которой материал переходит в другое агрегатное состояние (испытывает фазовый переход), называется *температурой плавления* $T_{пл}$. Каждый материал имеет свою температуру плавления (например, температура плавления железа составляет 1539 °С, никеля — 1452 °С, олова — 232 °С, вольфрама — 3390 °С). Сплавы металлов обычно имеют более низкую температуру плавления, чем их компоненты в отдельности.

3.2.4. Физико-химические свойства

К физико-химическим свойства относятся цвет, плотность, магнитные свойства, поглощение газов, коррозионная стойкость и др.

Плотностью называется количество массы вещества, содержащееся в единице объема. Численное выражение плотности почти всегда совпадает с удельным весом, поэтому плотность определяют по удельному весу. Например, удельный вес железа составляет 7,86; марганца — 7,44; стали — 7,8...7,9.

Плотность существенно зависит от типа межатомных связей. Максимальную плотность имеют материалы с ненаправленными металлическими и ионными связями. Направленная ковалентная связь предопределяет менее плотное расположение атомов.

У металлов плотность изменяется от 22,5 г/см^3 у осмия до 0,534 г/см^3 у лития. Легирование сплава более тяжелыми элементами, чем основной материал, увеличивает, а более легкими — уменьшает плотность материала. Пористость уменьшает плотность.

По плотности металлы подразделяют на легкие и тяжелые. К легким относятся металлы, плотность которых меньше 5 мг/м^3. Одним из наиболее легких металлов считается натрий, плотность которого меньше плотности воды.

К тяжелым относится подавляющее большинство металлов, используемых в технике (железо, медь, никель, олово и др.).

Коррозионная стойкость — это способность металлов сопротивляться разрушению под воздействием внешних факторов. Под действием воздуха, влаги и других факторов поверхность металлов с течением времени окисляется, в результате чего металл разрушается. Разрушение металлов происходит также под воздействием кислот и щелочей, при прокатке из-за появления окалины. Процесс разрушения металлов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с внешней средой называется *коррозией.*

Для придания металлам устойчивости к коррозии в условиях высоких температур и сопротивления воздействию кислот и щелочей в их состав вводят легирующие добавки.

3.2.5. Технологические свойства

Технологические свойства определяются комплексом физико-химических свойств материала. Для определения свойств материала проводят соответствующие лабораторные испытания.

К технологическим свойствам относятся обрабатываемость резанием, обрабатываемость давлением, литейные свойства, свариваемость и др.

Обрабатываемость резанием характеризуется такими показателями качества обработки материалов, как шероховатость и точность размеров обрабатываемой поверхности; сопротивление резанию; стойкость инструмента. Показатели качества определяют путем сравнения обработанного образца с эталоном.

Обрабатываемость давлением определяют в процессе технологических испытаний материалов на пластическую деформацию. Методы оценки обрабатываемости давлением зависят от вида материалов и технологии их переработки. Например, листы и ленты испытывают на выдавливание, сортовой прокат — на усадку.

Обрабатываемость давлением порошковых материалов характеризуется текучестью, формуемостью и усадкой.

Литейные свойства материалов — это совокупность технологических показателей, которые характеризуют формирование отливок путем заливки расплавленных материалов в литейную форму. Литейные свойства материалов определяются жидкотекучестью, кристаллизацией и литейной усадкой.

Жидкотекучесть — это способность расплавленного металла заполнять литейную форму. Образование и рост кристаллов из расплава, раствора или газовой фазы, из вещества в аморфном или кристаллическом состоянии называется *кристаллизацией.*

При переходе металла из жидкого состояния в твердое происходит уменьшение объема расплава. Это свойство металлов называется *литейной усадкой.* Усадка бывает линейной или объемной.

Свариваемость — это свойство материалов образовывать сварное соединение. Качество сварных соединений оценивают по внешнему виду, а также по результатам испытаний сварных образцов. Материалы, применяемые для изготовления корпусов микросхем, должны образовывать не только прочные, но и герметичные сварные соединения.

3.3. Материалы с высокой проводимостью

К материалам с высокой проводимостью предъявляются следующие требования:

- минимальное значение удельного электрического сопротивления;
- достаточно высокие механические свойства (главным образом, предел прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве);
- способность легко обрабатываться, что необходимо для изготовления проводов малых и средних сечений;
- способность образовывать контакты с малым переходным сопротивлением при пайке, сварке и других методах соединения проводов;
- коррозионная стойкость.

Основным является требование максимальной удельной проводимости материала. Однако электропроводность металла может снижаться из-за загрязняющих примесей, деформации металла, возникающей при штамповке или волочении, что приводит к разрушению отдельных зерен металла. Влияние деформаций металла на его электропроводность устраняется при отжиге, во время которого уменьшается число дефектов в металле и увеличиваются средние размеры кристаллов металла. В связи с этим проводниковые материалы используют в основном в отожженном (мягком) состоянии.

Наиболее распространенными современными материалами высокой проводимости, применяемыми в радиоэлектронике, являются цветные металлы (медь, алюминий, цинк, олово, магний, свинец) и черные металлы (железо), которые применяются в чистом виде. Еще шире используют сплавы этих металлов, так как они обладают лучшими свойствами и более дешевы по сравнению с чистыми металлами. Однако цветные металлы и их сплавы экономически целесообразно использовать в тех случаях, когда необходимые свойства изделий нельзя получить, применяя черные металлы, чугун и сталь.

Для улучшения свойств цветные сплавы подвергаются термической обработке: отжигу, закалке и старению. Отжиг влияет на мягкость материала и уменьшает напряжения в отливках. Закалка и старение повышают механические свойства материала.

3.3.1. Медь и ее сплавы

Медь. Медь (Cu) является одним из самых распространенных материалов высокой проводимости. Она обладает малым удельным электрическим сопротивлением (из всех металлов только серебро имеет удельное электрическое сопротивление на несколько процентов меньше, чем у меди); высокой механической прочностью; удовлетворительной коррозионной стойкостью (даже в условиях высокой влажности воздуха медь окисляется значительно медленнее, чем, например, железо; интенсивное окисление меди происходит только при повышенных температурах); хорошей паяемостью и свариваемостью; хорошей обрабатываемостью (медь прокатывается в ленты и протягивается в проволоку).

Свойства медной проволоки

Марка	МТ	ММ
Плотность D, кг/м^3	$8{,}96 \cdot 10^3$	$8{,}90 \cdot 10^3$
Удельное электрическое сопротивление ρ, мкОм·м, не более	0,0179...0,0182	0,0175
Предел прочности при растяжении $\sigma_р$, МПа, не менее	360...390	260...280
Относительное удлинение при разрыве $\Delta l/l$, %	0,5...2,5	18...35

Медь получают чаще всего в результате переработки сульфидных руд. Примеси снижают электропроводность меди. Наиболее вредными из них являются фосфор, железо, сера, мышьяк. Содержание фосфора примерно 0,1 % увеличивает сопротивление меди на 55 %. Примеси серебра, цинка, кадмия дают увеличение сопротивления на 1...5 %. Поэтому медь, предназначенная для

электротехнических целей, обязательно подвергается электролитической очистке.

Катодные пластины меди, полученные в результате электролиза[1], переплавляют в болванки массой 80...90 кг, которые прокатывают и протягивают, создавая изделия необходимого поперечного сечения.

Для изготовления проволоки болванки сначала подвергают горячей прокатке в катанку диаметром 6,5...7,2 мм, которую затем протягивают без подогрева, получая проволоку нужных поперечных сечений.

В качестве проводникового материала используют медь марок М1 и М0. Медь марки М1 содержит 99,9 % меди, не более 0,1 % примесей, в общем количестве которых кислорода должно быть не более 0,08 %. Медь марки М0 содержит примесей не более 0,05 %, в том числе кислорода — не более 0,02 %. Благодаря меньшему содержанию кислорода медь марки М0 обладает лучшими механическими свойствами, чем медь марки М1. Еще более чистым проводниковым металлом (не более 0,01 % примесей) является вакуумная медь марки МВ, выплавляемая в вакуумных индукционных печах.

При холодной протяжке получают твердую (твердотянутую) медь (МТ), которая обладает высоким пределом прочности при растяжении, твердостью и упругостью (при изгибе проволока из твердой меди несколько пружинит).

Твердую медь применяют в тех случаях, когда необходимо обеспечить высокую механическую прочность, твердость и сопротивляемость истиранию (для контактных проводов, шин распределительных устройств, коллекторных пластин электрических машин, изготовления волноводов, экранов, токопроводящих жил кабелей и проводов диаметром до 0,2 мм).

После отжига до нескольких сотен градусов (медь рекристаллизуется при температуре примерно 270 °С) с последующим охлаждением получают мягкую (отожженную) медь (ММ).

Мягкая медь имеет проводимость на 3...5 % выше, чем у твердой меди.

Мягкая отожженная медь служит электротехническим стандартом, по отношению к которому удельную электрическую проводимость металлов и сплавов выражают при температуре окружающей среды 20 °С. Удельная электрическая проводимость такой меди равна 58 мкОм/м, соответственно $\rho = 0{,}017$ мкОм · м при значении $TK\rho = 4{,}3 \cdot 10^{-3}$ K^{-1}.

Мягкая медь широко применяется для изготовления фольги и токопроводящих жил круглого и прямоугольного сечения в кабе-

---

[1] Электролиз — разложение вещества при прохождении через него постоянного тока. В промышленности методом электролиза получают многие металлы.

лях и обмоточных проводах, где важна гибкость и пластичность (отсутствие «пружинения» при изгибе), а прочность не имеет большого значения.

Из специальных электровакуумных сортов меди изготавливают аноды мощных генераторных ламп, детали СВЧ устройств (магнетронов, клистронов, некоторых типов волноводов и др.).

Медь — сравнительно дорогой и дефицитный материал, поэтому она должна расходоваться экономно. Отходы меди на электротехнических предприятиях необходимо собирать, не смешивая с другими металлами и менее чистой медью, чтобы их можно было переплавить и снова использовать. В ряде случаев медь как проводниковый материал заменяют другими металлами, чаще всего алюминием.

Если от проводникового материала требуется не только высокая проводимость, но и повышенные механическая прочность, коррозионная стойкость и сопротивляемость истиранию, то применяют сплавы меди с небольшим содержанием легирующих примесей.

Бронзы. Сплавы меди с примесями олова, алюминия, кремния, бериллия и других элементов, среди которых цинк не является основным легирующим элементом, называются *бронзами* (табл. 3.3).

При правильно подобранном составе бронзы имеют значительно более высокие механические свойства, чем чистая медь (значения

Таблица 3.3. **Основные свойства некоторых проводниковых бронз**

Параметр	Кадмиевая бронза	Бериллиевая бронза	Фосфористая бронза
Удельная элекропроводность по отношению к электротехническому стандарту, %	95/90	37/30	(10...15)/ (10...15)
Предел прочности при растяжении $\sigma_р$, МПа	До 310/730	(700...790)/ (1620...1750)	400/970
Относительное удлинение при разрыве $\Delta l/l$, %	50/4	20/9	50/3

Примечание: 1. Состав кадмиевой бронзы: 0,9 % кадмия (Cd), остальное — медь (Cu); бериллиевой: 2,25 % бериллия (Be), остальное — медь (Cu); фосфористой: 0,1 % фосфора (P), 7 % олова (Sn), остальное — медь (Cu).

2. В числителе указаны данные для отожженной латуни, в знаменателе — для твердотянутой.

предела прочности бронз могут доходить до 800...1200 МПа и более). Бронзы обладают малой объемной усадкой (0,6...0,8 %) по сравнению с чугуном и сталью, у которых усадка достигает 1,5...2,5 %, поэтому наиболее сложные детали отливают из бронзы. Бронзы маркируют буквами Бр (бронза), после которых ставят буквы, обозначающие вид и количество легирующих добавок. Например: бериллиевая бронза Бр.В2 (2 % бериллия (Be), остальное — медь (Cu)); фосфористая бронза Бр.ОФ 6,5-0,15 (6,5 % олова (Sn); 0,15 % фосфора (P); остальное — медь (Cu)).

Введение в медь кадмия дает существенное повышение механической прочности и твердости при сравнительно малой удельной электрической проводимости γ.

Кадмиевую бронзу МК (0,9 % кадмия (Cd), остальное — медь (Cu)) применяют для контактных проводов и коллекторных пластин особо ответственного назначения, а также для сварочных электродов при контактных методах сварки.

Обладая еще большей, чем кадмиевая бронза, механической прочностью, твердостью и стойкостью к механическому износу (предел прочности при растяжении $\sigma_р$ — до 1350 МПа) бериллиевая бронза не изменяет своих свойств до температуры примерно 250 °С. Ее применяют при изготовлении ответственных ведущих пружин для электрических приборов, щеткодержателей, токоштепсельных и скользящих контактов.

Фосфористая бронза Бр.ОФ 6,5-0,15(6,5 % олова (Sn); 0,15 % фосфора (P); остальное — медь (Cu)) отличается низкой электропроводностью. Из нее изготавливают различные малоответственные токоподводящие пружины в электроприборах.

Латуни. Латуни представляют собой медные сплавы, в которых основным легирующим элементом является цинк (Zn) (до 43 %).

Основные свойства некоторых латуней

Сплав и его состав	Л68 (68 % Cu, 32 % Zn)	Л59-1 (59 % Cu, 1% Pb, 40% Zn)
Удельная электропроводность по отношению к электротехническому стандарту, %	46/30	30/20
Предел прочности при растяжении $\sigma_р$, МПа	380/880	350/450
Относительное удлинение при разрыве $\Delta l/l$, %	65/5	25/5

Примечание. В числителе указаны данные для отожженной латуни, в знаменателе — для твердотянутой.

Латуни прочнее, пластичнее меди, обладают достаточно высоким относительным удлинением при повышенном пределе прочности на растяжение по сравнению с чистой медью. Они имеют

пониженную стоимость, так как входящий в них цинк значительно дешевле меди. Иногда для повышения коррозионной стойкости в состав сплава в небольшом количестве вводят алюминий, никель, марганец.

Латуни хорошо штампуются и легко подвергаются глубокой вытяжке (контакты термобиметаллического реле, экраны контуров, пластины воздушных конденсаторов переменной емкости, колпачки радиотехнических ламп).

В обозначениях марок сложных латуней после буквы Л (обозначение латуни) ставятся буквы, которые указывают на наличие легирующих элементов (кроме меди), например: ЛС59-1 (59 % меди (Cu), 1 % свинца (Pb), остальное — цинк (Zn)).

3.3.2. Алюминий и его сплавы

Алюминий. Алюминий (Al) относится к так называемым легким металлам (плотность литого алюминия — около 2600, прокатанного — 2700 кг/м^3).

Удельное электрическое сопротивление алюминия (при содержании примесей не более 0,05 %) в 1,63 раза больше, чем у меди, поэтому замена меди алюминием не всегда возможна, особенно в радиоэлектронике. Алюминий приблизительно в 3,5 раза легче меди. Из-за высоких значений удельной теплоемкости и теплоты плавления алюминия нагрев алюминиевого провода до плавления требует бóльших затрат энергии, чем нагрев и плавление такого же количества меди. Даже при одинаковой стоимости алюминия и меди в слитках стоимость алюминиевой проволоки почти вдвое ниже, однако использование алюминия для изготовления изолированных проводов в большинстве случаев менее выгодно из-за затрат на изоляцию. Алюминий на воздухе активно окисляется и покрывается тонкой оксидной пленкой с большим электрическим сопротивлением, которая предохраняет алюминий от дальнейшей коррозии, но создает большое переходное сопротивление в местах контакта алюминиевых проводов. Алюминий менее дефицитен, чем медь.

Существенным недостатком алюминия как проводникового материала является низкая механическая прочность, для повышения которой алюминий подвергается механической обработке. Прокатка, протяжка и отжиг алюминия аналогичны соответствующим операциям для меди.

Примеси значительно снижают проводимость алюминия.

Алюминий высокой степени чистоты (примесей не более 0,001...0,01 %) марок А999 и А995 используют для изготовления анодной и катодной фольги электролитических конденсаторов и в микроэлектронике для получения тонких пленок.

Менее чистый алюминий марок А97 и А95 (примесей не более 0,03 %) используют для корпусов электролитических конденсаторов, статорных и роторных пластин воздушных конденсаторов. Из алюминиевой фольги и ленты изготавливают экраны радиочастотных коаксиальных кабелей.

Промышленность выпускает алюминиевую проволоку следующих марок: АТП — твердая, повышенной прочности; АТ — твердая; АПТ — полутвердая; АМ — мягкая.

Основные свойства алюминиевой проволоки

Марка алюминия	АТ	АМ
Плотность D, кг/м^3	2600...2700	600...2700
Удельное электрическое сопротивление ρ, мкОм · м, не более	0,0295	0,0290
Предел прочности при растяжении $\sigma_р$, МПа, не менее	160...170	80
Относительное удлинение при разрыве $\Delta l/l$, %	1,5...2,0	10...18

По мере снижения твердости проволоки в 1,9—2,7 раза уменьшается предел ее прочности при растяжении. Максимальное значение предела прочности $\sigma_р$ алюминиевого провода более чем в два раза ниже, чем соответствующие значения медного. Из-за низкой механической прочности правильная эксплуатация алюминиевых поводов сопряжена с выполнением следующих условий: их нельзя протаскивать по твердому грунту, скручивать медной проволокой, загрязнять поверхность.

Алюминиевые сплавы. Сплав альдрей (0,3...0,5 % меди (Cu); 0,4...0,7 % кремния (Si); 0,2...0,3 % железа (Fe); остальное — алюминий (Al)) обладает повышенной механической прочностью (в два раза прочнее алюминия), приближаясь к твердотянутой меди ($\sigma_р$ = 350 МПа); более высоким пределом вибрационной прочности по сравнению с чистым алюминием; сплав сохраняет легкость чистого алюминия и близок к нему по удельному электрическому сопротивлению (ρ = 0,0317 мкОм · м). Применяется для изготовления проводов малонагруженных линий электропередачи.

Магналий (сплав алюминия с магнием) отличается низкой плотностью. Применяется для изготовления стрелок различных электрорадиотехнических приборов.

Силумин относится к группе литейных сплавов с повышенным содержанием кремния, меди и марганца. Он обладает хорошей жидкотекучестью, малой усадкой, большой плотностью и повышенной прочностью по сравнению с алюминием и широко применяется для изготовления корпусов воздушных конденсаторов.

Дюраль принадлежит к деформируемым сплавам алюминия с медью, магнием и марганцем. Медь и магний улучшают меха-

нические свойства сплава, а марганец увеличивает твердость и коррозионную стойкость, которая является недостаточной по сравнению с другими коррозионными сплавами. Для защиты от коррозии его покрывают лаками, красками или слоем алюминия.

В обозначениях дюралей после буквы Д стоят цифры, указывающие на наличие легирующих добавок, например: Д1 (3,8 % меди (Cu); 0,4...0,8 % магния (Mg), марганца (Mn)).

3.3.3. Железо и его сплавы

Железо. Железо (Fe) обладает более высоким по сравнению с медью и алюминием удельным электрическим сопротивлением ($\rho \approx 0{,}1$ мкОм · м), что ограничивает возможности применения железа как проводникового материала; высоким температурным коэффициентом удельного электрического сопротивления $TK\rho$; высокой механической прочностью; низкой стоимостью и доступностью материала; большой магнитной проницаемостью и высокой индукцией насыщения; технологичностью (хорошо штампуется и обрабатывается на всех металлорежущих станках).

Железо используют при разработке нагревостойких сплавов и сплавов с высоким сопротивлением, в которые железо входит как необходимая составная часть. Его применяют также в электровакуумных приборах как материал для анодов, экранов и других элементов, работающих при температурах до 500 °С. Как ферромагнитный материал железо является основным и наиболее дешевым компонентом магнитных материалов. Вследствие низкого удельного электрического сопротивления железо используют для изготовления изделий, предназначенных для работы в постоянных магнитных полях.

Стали. Железоуглеродистые сплавы с содержанием углерода до 0,05 % принято называть техническим железом, с содержанием углерода 0,05... 1,35 % — сталями, а с содержанием углерода свыше 2 % — чугунами. Кроме углерода железоуглеродистые сплавы всегда содержат примеси кремния, марганца, серы и фосфора. Углерод определяет структуру и свойства стали. С увеличением содержания углерода повышается твердость и снижаются вязкость, тепло- и электропроводность.

Сталь по сравнению с чугуном имеет более высокие физико-механические свойства. Она прочнее и пластичнее чугуна, хорошо обрабатывается, куется и прокатывается.

В углеродистой стали, кроме основной примеси — углерода, всегда присутствуют постоянные примеси: кремний (Si) (0,1... 0,37 %); марганец (Mn) (0,2... 0,8 %); сера (S) (0,03... 0,06 %); фосфор (P) (0,03... 0,07 %).

Кремний способствует устранению пузырей в слитке, повышает твердость, сопротивление разрыву и упругие свойства стали.

Марганец повышает твердость стали и сопротивление разрыву, уменьшает удлинение и ухудшает свариваемость стали.

Сера является вредной примесью. Присутствие серы в количестве больше допустимого ухудшает прочность, пластичность и коррозионную стойкость, повышает истираемость и изнашиваемость изделий. Фосфор также является вредной примесью. Его повышенное содержание вызывает в стали хрупкость при обычных температурах и появление трещин при ударной деформации, ухудшает механические свойства за счет образования крупнозернистой структуры.

Кислород в стали содержится обычно в тысячных долях процента. При повышении содержания кислорода увеличивается хрупкость стали.

По назначению углеродистую сталь подразделяют на конструкционную и инструментальную. Конструкционные стали применяют для изготовления деталей машин и механизмов. Для изготовления корпусов полупроводниковых приборов используют низкоуглеродистую сталь в виде лент толщиной от 0,05 до 2,5 мм и шириной до 400 мм.

В обозначениях низкоуглеродистых сталей после слова «Сталь» ставят цифру, обозначающую содержание углерода. Например: Сталь 10 (содержание углерода — 0,1 %).

Стали, содержащие в своем составе специальные примеси, называются *легированными*. Присутствие таких легирующих элементов, как хром (Х), молибден (М), вольфрам (В), ванадий (Ф), титан никель (Н), повышает твердость и прочность сталей при значительной пластичности и вязкости, повышает коррозионную жароупорность, кислотостойкость и целый ряд других свойств.

3.3.4. Натрий

Натрий (Na) относится к перспективным проводниковым материалам. Он обладает удельным электрическим сопротивлением в 2,8 раза большим, чем у меди, и в 1,7 раза большим, чем у алюминия; низкой плотностью (он легче воды, его плотность в девять раз меньше плотности меди), поэтому провода из натрия при данной проводимости на единицу длины при нормальной температуре значительно легче, чем провода из любого другого металла. Натрий химически активен (интенсивно окисляется на воздухе и бурно реагирует с водой); мягок; имеет малый предел прочности при растяжении и других деформациях.

Натриевые провода герметизируют в пластмассовые (полиэтиленовые) оболочки, что повышает их механическую прочность и создает электрическую изоляцию.

3.4. Материалы с высоким сопротивлением

В качестве материалов с высоким сопротивлением используют металлические сплавы типа твердых растворов замещения, металлические и угольные пленки, проводниковые композиции.

По назначению материалы высокого сопротивления подразделяются на проводниковые резистивные материалы, пленочные резистивные материалы, материалы для термопар.

3.4.1. Проводниковые резистивные материалы

Проводниковые резистивные материалы подразделяют на материалы для проволочных резисторов (манганин, константан) и электронагревательных элементов (нихром, фехраль, хромаль).

Проволочные резистивные материалы. К этим материалам предъявляются следующие требования:

- удельное электрическое сопротивление ρ при нормальной температуре не менее 0,3 мкОм · м и высокая стабильность его значения во времени;
- малый температурный коэффициент термоЭДС в паре сплава с медью;
- малый температурный коэффициент удельного электрического сопротивления $TK\rho$;
- технологичность.

В отличие от материалов с высокой проводимостью (чистых металлов) резистивные материалы представляют собой в основном сплавы с заметно деформированной кристаллической решеткой, что характерно для твердых растворов металлов. Для получения проволоки разного диаметра, применяемой для изготовления пленочных резисторов различного назначения, наибольшее распространение получили сплавы на основе меди и никеля. Важнейшие электрические характеристики этих сплавов зависят от процентного соотношения меди и никеля.

М а н г а н и н (от *лат.* manganum) — сравнительно пластичный сплав, получивший свое название из-за содержания в нем марганца. Его примерный состав: медь (Cu) — 85 % (большое содержание меди и дает сплаву желтоватый цвет); марганец (Mn) — 12 %; никель (Ni) — 3 %. Основные свойства проводниковых сплавов с высоким сопротивлением приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.4. **Основные свойства проводниковых сплавов с высоким сопротивлением**

Параметр	Манганин	Константан	Нихром
Плотность D, кг/м^3	8400	8900	8200...8300
Удельное электрическое сопротивление ρ, мкОм · м	0,42...0,48	0,48...0,52	1,1...1,2
Температурный коэффициент удельного электрического сопротивления ТКρ, К$^{-1}$	$(6...50)\cdot 10^{-6}$	$-(5...25)\cdot 10^{-6}$	$(100...200)\cdot 10^{-6}$
Коэффициент термоЭДС в паре с медью, мкВ/К	1...2	45...55	—
Предел прочности при растяжении $\sigma_р$, МПа	450...600	—	650...700
Относительное удлинение при разрыве $\Delta l/l$, %	15...30	20...40	25...30
Рабочая температура $T_{раб}$, °С	200	400	1000

Для обеспечения малого значения температурного коэффициента удельного электрического сопротивления ТКρ и стабильности коэффициента удельного электрического сопротивления ρ манганин подвергают отжигу в вакууме при температуре 550...600 °С в течение 10 ч с последующим медленным охлаждением. Иногда дополнительно отжигают намотанные катушки при температуре 200 °С.

После прокатки и волочения из манганина можно получить проволоку диаметром до 0,02 мм. При температуре 60 °С манганиновая проволока начинает окисляться, поэтому ее применяют в стеклянной изоляции, которая отличается высокими электроизоляционными свойствами, повышенной нагрево- и влагостойкостью.

Микропровод используют для конструирования миниатюрных высокоточных элементов, в том числе прецизионных резисторов больших номиналов.

К недостаткам манганинового микропровода относятся невысокая воспроизводимость характеристик и пониженная гибкость из-за хрупкости стеклянной изоляции.

Константан представляет собой твердый раствор никеля и меди, получивший свое название за высокое постоянство (константа) коэффициента удельного электрического сопротивления ρ при изменении температуры. Вредной примесью для константана является сера, образующая с никелем эвтектику с низкой температурой плавления. При этом связь между зернами сплавляемых компонентов нарушается и переработка слитков в проволоку становится невозможной. Эвтектика способствует развитию межкристаллитной коррозии. Для устранения вредного влияния серы в состав сплава вводят марганец. После гомогенизации[1] константановые слитки подвергают прокатке и волочению и протягивают в проволоку диаметром до 0,02 мм. Ориентировочный состав константана: медь (Cu) — 58,5 %; никель (Ni) — 40 %; марганец (Mn) — 1,5 %. Основные свойства константана приведены в табл. 3.4.

Нагревостойкость константана выше, чем манганина, предельно допустимая температура при длительной работе достигает 500 °С. При нагревании до высоких температур (примерно 900 °С) константан окисляется с образованием оксидной изолирующей пленки. Это позволяет применять константан для изготовления реостатов, резисторов и электронагревательных элементов без специальной межвитковой изоляции. Однако в паре с медью константан создает сравнительно высокую термоЭДС, что затрудняет использование константановых резисторов в точных измерительных схемах. Но это же свойство константана позволяет использовать его в паре с медью или железом для изготовления термопар. Константан применяют для изготовления потенциометров, гасящих резисторов.

Широкому применению константана препятствует его высокая стоимость из-за большого содержания в нем дефицитного никеля.

Материалы для электронагревательных элементов. К этим материалам предъявляются следующие требования:

- высокий коэффициент удельного электрического сопротивления ρ;
- малый температурный коэффициент удельного электрического сопротивления ТКρ;
- длительная работа на воздухе при высоких температурах (иногда до 1000 °С и даже выше);
- технологичность;
- невысокая стоимость и доступность компонентов.

К нагревостойким относятся сплавы на основе железа, никеля, хрома и алюминия. Высокая нагревостойкость этих сплавов достигается благодаря введению в их состав достаточно большого

---

[1] Гомогенизация (от *гр.* homogenes — однородный) — процесс получения однородного строения или состава металлов, сплавов, растворов и т.д.

количества металлов, которые образуют при нагреве на воздухе сплошную оксидную пленку.

Нихромы представляют собой твердые растворы никель—хром (Ni—Cr) или тройные сплавы никель—хром—железо (Ni—Cr—Fe). Железо вводится в сплав для обеспечения лучшей обрабатываемости и снижения стоимости, но в отличие от никеля и хрома железо легко окисляется, что приводит к снижению нагревостойкости сплава. Наличие хрома придает высокую тугоплавкость оксидам. Близость значений температурных коэффициентов линейного расширения ТК*l* этих сплавов и их оксидных пленок повышает стойкость хромоникелевых сплавов при высокой температуре воздуха. При резких сменах температуры происходит растрескивание оксидных пленок. В результате кислород воздуха проникает в образовавшиеся трещины и продолжает процесс окисления. Поэтому при многократном кратковременном включении электронагревательный элемент из нихрома перегорает значительно быстрее, чем в случае непрерывной работы при той же температуре. Для увеличения срока службы трубчатых нагревательных элементов нихромовую проволоку помещают в трубки из стойкого к окислению металла и заполняют их диэлектрическим порошком с высокой теплопроводностью (магнезий Mg). Такие нагревательные элементы применяют, например, в электрических кипятильниках, которые могут работать длительное время.

Нихромовая проволока применяется для изготовления проволочных резисторов, потенциометров, паяльников, электропечей ночных резисторов интегральных схем.

Плавка нихромовых сплавов осуществляется в высокочастотных вакуумных печах. Полученные после плавки отливки обжимают до 12 мм, а затем на волочильных станках изготавливают проволоку диаметром до 0,12 мм.

Как и константаны, нихромы содержат большое количество дорогого дефицитного никеля.

Хромоалюминиевые сплавные сплавы фехраль и хромаль намного дешевле нихромов, так как хром и алюминий сравнительно дешевле и менее дефицитны. Однако они менее технологичные, более твердые и хрупкие. Из них получают проволоку большего диаметра и ленты с большим поперечным сечением, поэтому их используют в электронагревательных устройствах большей мощности и промышленных электрических печах.

3.4.2. Пленочные резистивные материалы

Пленочные резистивные материалы получают из исходных материалов в процессе получения самих резистивных пленок. Свойства таких резистивных пленок значительно отличаются от исход-

ных материалов. Тонкие резистивные пленки наносят на изоляционные основания (подложки) методом термического испарения в вакууме; катодным, реактивным и ионоплазменным распылением, электрохимическим и химическим осаждением и др. В качестве оснований используют стекло, керамику, ситалл, поликор, слоистые пластики и др.

К материалам, применяемым для изготовления пленочных резисторов, предъявляются следующие требования:

- возможность изготовления стабильных во времени резисторов с низким температурным коэффициентом удельного электрического сопротивления ТКρ;
- хорошая адгезия к подложкам;
- высокая коррозионная стойкость и устойчивость к длительному воздействию высокой температуры.

В зависимости от исходных материалов пленочные резисторы подразделяют на металлопленочные и металлооксидные, композиционные, углеродистые.

Для изготовления металлопленочных и металлооксидных резисторов применяют тугоплавкие металлы: тантал, титан, никель, хром, палладий, рений, вольфрам и сплавы на их основе.

Металлопленочные резисторы, изготовленные из резистивных материалов на основе металлов, обладают следующими свойствами:

- толщина тонких резистивных пленок 1...10 мкм;
- повышенные значения удельного поверхностного сопротивления ρ_h;
- низкие значения температурного коэффициента поверхностного электрического сопротивления ТКρ;
- температурный коэффициент удельного электрического сопротивления ТКρ пленок толщиной менее нескольких нанометров отрицателен;
- мелкозернистая структура;
- удельное объемное электрическое сопротивление пленок зависит от толщины и больше, чем у исходных материалов.

В зависимости от толщины пленок и условий их нанесения параметры металлопленочных резисторов можно регулировать в широком диапазоне. Для повышения электрического сопротивления резистивных пленок из титана и тантала их наносят реактивным распылением в атмосфере азота, кислорода или углерода, т.е. совмещают процессы получения проводящих и диэлектрических слоев в одном цикле с использованием одного и того же материала. При окислении на поверхности металлических пленок образуются оксиды титана и тантала, которые обладают хорошими диэлектрическими свойствами.

Пленочные резисторы из рения и вольфрама получают методом катодного распыления и защищают тонким слоем диоксида

кремния для стабилизации электрического сопротивления. Такие пленочные резисторы обладают следующими свойствами: электрическое сопротивление — несколько тысяч Ом на квадрат поверхности; низкий температурный коэффициент удельного электрического сопротивления ТКρ; высокая стойкость к окислению; способность работать при высоких удельных нагрузках и повышенных температурах.

В качестве резистивных материалов на основе металлов применяют многокомпонентные металлосилициевые сплавы с высоким удельным электрическим сопротивлением, содержащие кремний. Для повышения удельного электрического сопротивления в их состав вводят до 20 % лантаноидов[1].

Исходные материалы в виде порошков тщательно перемешивают и помещают в испаритель установки термовакуумного напыления.

При испарении происходит реакция между оксидом лантаноида и кремнием, в результате которой получают силицид лантаноида $LaSi_2$ и монооксид кремния SiO (испаряется одновременно с металлосицилием).

Сплавы марки РС содержат кремний и легирующие[2] компоненты (хром, никель, железо). Их выпускают в виде сыпучих порошков с размерами частиц 40...70 мкм и применяют для получения тонкопленочных, в том числе и прецизионных, микросхем общего применения.

Сплавы марки МЛТ содержат кремний, хром, железо, никель, алюминий, вольфрам, а некоторые из них — лантаноиды. Их выпускают в виде мелкозернистых порошков.

Керметные резистивные пленки содержат проводящую и диэлектрическую фазы. Эти пленки наносят методом испарения в вакууме смеси порошков металлов хрома, никеля, железа и оксидов (SiO_2, TiO_2, Nd_2O_3). От соотношения этих компонентов зависят основные свойства резистивных пленок. Керметные резисторы обладают хорошей однородностью свойств и повышенной термостойкостью.

Металлооксидные резисторы представляют собой пленки, которые обладают высокой термостойкостью. Наиболее широкое применение для изготовления таких резистивных пленок получили материалы на основе диоксида олова SnO_2. Осаждение пленок диоксида олова на изоляционные подложки проводят химическим путем из хлористых соединений $SnCl_2$ и $SnCl_4$.

---

[1] Лантаноиды (лантан — от *гр.* образ, вид + eidos) — 14 химических элементов, следующих в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева за лантаном.

[2] Легирующий (от *нем.* legieren — связывать, соединять) — входящий в металл или металлический сплав другой элемент.

Кристаллы хлористого олова $SnCl_2$ подвергают гидролизу[1] при температуре 720...730 °С, и образующиеся пары впускают в камеру, нагретую до такой же температуры. На поверхности изоляционных подложек, которые находятся в камере, образуется пленка диоксида олова SnO_2.

Пленки диоксида олова можно наносить на изоляционные подложки также термическим испарением с последующим прогревом при постепенно нарастающей температуре.

Пленки диоксида олова обладают хорошей адгезией к изоляционным подложкам и высокой кислотостойкостью.

Композиционные резисторы изготавливают из материалов, которые представляют собой механические смеси мелкодисперсных порошков металлов и их соединений с органической или неорганической связкой. В качестве проводящей фазы используют проводники (порошки серебра, палладия) и полупроводники (оксиды серебра, палладия, карбиды кремния, вольфрама). В качестве связующих веществ применяют термопластичные и термореактивные полимеры, порошкообразное стекло, неорганические эмали.

Композиции, содержащие органические связующие вещества, образуют композиционные резистивные пленки, которые подвержены действию влаги и повышенной температуры. Предельная рабочая температура композиционных резистивных пленок — не выше 150 °С.

Композиции с неорганическими связующими элементами после спекания при высоких температурах образуют композиционные резистивные пленки с высокой влаго- и теплостойкостью до температуры 350 °С. Однако верхний предел сопротивлений резисторов снижается, увеличиваются нелинейность и собственные шумы.

К недостаткам композиционных резистивных пленок относятся повышенный уровень собственных шумов, зависимость сопротивления от частоты и старение при длительной нагрузке.

Углеродистые резисторы представляют собой пленки из резистивного материала в виде проводящих модификаций углерода: природного графита, сажи, пиролитического[2] углерода. Пиролитический углерод получают разложением углеводородов при высокой температуре в вакууме или среде инертного газа. Пиролизу подвергают, как правило, углеводороды метанового ряда, которые обладают способностью при высоких температурах раз-

---

[1] Гидролиз (от *гр.* hydor — вода) — реакция ионного обмена между различными веществами и водой.

[2] Пиролиз (от *гр.* pyr — огонь) — переработка органических веществ нагреванием их при высоких температурах без доступа воздуха, сопровождающаяся их расщеплением.

лагаться с образованием на изоляционных подложках пиролитического углерода. По структуре и свойствам пиролитический углерод близок к графиту.

Пиролитические резистивные пленки углерода обладают следующими свойствами: толщина не более 6...10 см; высокая стабильность параметров; устойчивость к импульсным перегрузкам; низкий уровень шумов; отрицательный температурный коэффициент удельного электрического сопротивления ТКρ; слабая зависимость электрического сопротивления от приложенного напряжения и частоты; относительно низкая себестоимость.

3.4.3. Материалы для термопар

Для термопар применяют чистые металлы и различные сплавы с высоким электрическим сопротивлением.

Материалы для термопар выбирают по следующим характеристикам:

- допустимая рабочая температура спая $T_{сп}$;
- удельный коэффициент электрического сопротивления ρ;
- температурный коэффициент удельного электрического сопротивления ТКρ;
- коэффициент термоЭДС.

Для изготовления термопар чаще всего используют сплавы, приведенные в табл. 3.5.

Таблица 3.5. **Характеристика сплавов для изготовления термопар**

Параметр	Копель	Хромель	Платинородий	Алюмель
Состав сплава	44 % Ni; 56 % Cu	90 % Ni; 10 % Cr	90 % Rt; 10 % Rh	95 % Ni; 5 % Al, Si, Rh
Удельный коэффициент электрического сопротивления ρ, мкОм · м	0,465	0,66	0,19	0,305

Термопары могут применяться для измерения следующих температур: до 350 °С — медь—константан, медь—копель; до 600 °С — железо—константан, железо—копель, хромель—копель; до 900...1000 °С — хромель—алюмель; до 1600 °С — платинородий—платина.

Для измерения криогенных температур можно использовать термопару железо—золото.

3.5. Проводниковые материалы и сплавы различного применения

Проводниковые материалы и сплавы различного применения используются в качестве специальных проводниковых материалов с особыми свойствами, например магнитными, или материалов, обладающих высокой тугоплавкостью или химической стойкостью.

3.5.1. Благородные металлы

Группу благородных металлов (серебро, платина, палладий, золото) составляют металлы, обладающие наибольшей химической стойкостью к условиям окружающей среды и действию агрессивных сред (кислот, щелочей).

Основные свойства благородных металлов приведены в табл. 3.6.

Серебро (Ag) — белый блестящий металл, который является самым электропроводным металлом (удельное электрическое сопротивление при нормальной температуре $\rho = 0{,}016$ мкОм · м). Он обладает высокими механическими свойствами (предел прочности при растяжении $\sigma_р = 200$ МПа; относительное удлинение при разрыве $\Delta l/l \approx 50\,\%$), что позволяет промышленно изготавливать проводники различного диаметра, в том числе микропровода диаметром 20 мкм и менее; при вжигании или напылении образует прочные покрытия на диэлектриках; при повышенных темпе-

Таблица 3.6. **Основные свойства благородных металлов**

Параметр	Ag	Pt	Pd	Au
Плотность D, кг/м^3	10 490	21 400	12 200	19 320
Температура плавления $T_{пл}$, °С	960,8	1773,0	1554,5	1063,0
Удельное электрическое сопротивление ρ, мкОм · м	0,016	0,105	0,011	0,024
Температурный коэффициент, К$^{-1}$:				
удельного электрического сопротивления ТКρ	$4{,}1 \cdot 10^{-3}$	$3{,}98 \cdot 10^{-3}$	$3{,}1 \cdot 10^{-3}$	$4{,}0 \cdot 10^{-3}$
линейного расширения ТКl	$19 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$12 \cdot 10^{-6}$	$14 \cdot 10^{-6}$

ратурах и влажности атомы серебра мигрируют по поверхности и внутрь диэлектрика, вызывая нарушение работы устройства. Химическая стойкость серебра ниже, чем у других благородных металлов. Он образует оксиды с высокой электропроводностью и пенки сернистых соединений с повышенным удельным сопротивлением, что требует защиты серебряных покрытий лаками или тонким слоем более стойкого металла, например палладия. Серебро является остродефицитным материалом.

Серебро используют при производстве конденсаторов в чистом виде и в виде сплавов как материал для слаботочных контактов, в виде гальванических покрытий в ответственных ВЧ и СВЧ устройствах и тонких токопроводящих пленок в печатных платах, монтажных проводах. Оно входит в состав тугоплавких серебряных припоев.

Платина (Pt) — светло-серый металл, который не соединяется с кислородом. Это наиболее химически стойкий металл (устойчив к большинству кислот), обладающий высокой пластичностью (предел прочности при растяжении после отжига $\sigma_р \approx 150$ МПа; относительное удлинение при разрыве $\Delta l/l = 30...32\,\%$). Она легко поддается механической обработке, благодаря близости коэффициентов линейного расширения образует спаи с легкоплавкими стеклами, однако редко применяется по причине высокой стоимости.

Платину используют как материал для сеток в мощных генераторных лампах, для изготовления термопар в паре с платинородием для измерения высоких температур (до 1600 °С), изготовления особо тонких нитей (диаметром примерно 1 мкм) в подвижных системах электрометров. Платина входит в состав проводящих паст, при вжигании которых в пластины монолитных керамических конденсаторов получают электроды.

Палладий (Pd) — белый пластичный металл, по свойствам близкий к платине, в ряде случаев служит его заменителем. В отожженном состоянии имеет предел прочности на растяжение $\sigma_р = 200$ МПа при относительном растяжении на разрыв $\Delta l/l$ до 40 %.

Получают электроды на керамических конденсаторах вжиганием палладиевой пасты наряду с платиновой. Палладий и его сплавы с серебром и медью применяют в качестве контактных материалов. Благодаря высокой проницаемости для водорода его применяют в электровакуумной технике для очистки водорода.

Золото (Au) — металл желтого цвета с высокой пластичностью (относительное удлинение при разрыве $\Delta l/l = 40\,\%$), что позволяет получать фольгу толщиной 0,08 мкм и менее (это в 250 раз тоньше человеческого волоса). Золото обладает коррозионной стойкостью к образованию сернистых пленок при комнатной температуре и при нагревании и химической стойкостью.

Золото в чистом виде и в виде сплавов с платиной, серебром, никелем, цирконием, имеющими повышенную твердость, хорошую эрозионную и коррозионную стойкость, применяют для изготовления прецизионных контактов, малогабаритных реле, электродов фотоэлементов, для вакуумного напыления тонких пленок полупроводниковых и гибридно-пленочных интегральных схем, золочения контактных поверхностей электронных ламп СВЧ, корпусов микросхем.

3.5.2. Тугоплавкие металлы

К тугоплавким относятся металлы с температурой плавления более 1700 °С. Тугоплавкие металлы имеют прочные межатомные связи и отличаются высокими температурами плавления, малым тепловым расширением, небольшой теплопроводностью, повышенной жесткостью. Эти металлы, как правило, химически устойчивы при низких температурах, но при повышенных температурах активно взаимодействуют с атмосферой и быстро окисляются (за исключением хрома), поэтому изделия из них эксплуатируют в вакууме или среде инертных газов (аргона Ar_2, азота N_2 др.). Механическая обработка тугоплавких металлов затруднена из-за их повышенной твердости и хрупкости.

Тугоплавкие металлы (вольфрам (W), рений (Re), молибден (Mo), тантал (Ta), титан (Ti), ниобий (Nb), цирконий (Zr), гафний (Gf)) применяют в электровакуумной технике, полупроводниковом производстве и микроэлектронике для подвижных контактов и в качестве материала для сверхпроводников. Основные свойства некоторых тугоплавких металлов приведены в табл. 3.7.

Вольфрам (W) — металл белого или серебристо-белого цвета с самой высокой температурой плавления, очень большой плотностью, наименьшим значением температурного коэффициента линейного расширения ТКl среди всех чистых металлов, применяемых в вакуумной технике. Он дорогой и с трудом обрабатывается, поэтому применяется только там, где его нельзя заменить.

Получают вольфрам из вольфрамитовой руды в результате сложной технологической обработки.

Сравнительно толстые вольфрамовые изделия с мелкокристаллической структурой очень хрупкие вследствие высокой прочности отдельно взятых кристаллов при очень слабом их сцеплении между собой.

Волокнистая структура металла, создаваемая ковкой и волочением, обеспечивает высокую механическую прочность и гибкость тонких вольфрамовых нитей, диаметр которых может быть менее 10 мкм. Применение вольфрама для изготовления нитей

Таблица 3.7. **Основные свойства некоторых тугоплавких металлов**

Параметр	W	Re	Mo	Ta	Ti	Nb	Zr	Gf
Плотность D, кг/м^3	19300	21400	10200	16600	4500	8500	6500	13300
Температура плавления $T_{пл}$, °С	3380	3180	2620	2970	1680	2415	1860	—
Удельное электрическое сопротивление ρ, мкОм · м	0,055	0,21	0,057	0,135	0,42	0,18	0,41	—
Температурный коэффициент, К$^{-1}$:								
удельного электрического сопротивления ТКρ	$46 \cdot 10^{-4}$	$32 \cdot 10^{-4}$	$46 \cdot 10^{-4}$	$38 \cdot 10^{-4}$	$44 \cdot 10^{4}$	$30 \cdot 10^{-4}$	$45 \cdot 10^{-4}$	—
линейного расширения ТКl	$4{,}4 \cdot 10^{-6}$	$4{,}7 \cdot 10^{-6}$	$5{,}1 \cdot 10^{-6}$	$6{,}5 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$7{,}2 \cdot 10^{-6}$	$5{,}4 \cdot 10^{-6}$	—

ламп накаливания было впервые предложено русским изобретателем А. Н. Лодыгиным в 1890 г. Это свойство используют при изготовлении термически согласованных спаев вольфрама с тугоплавкими стеклами.

В природе вольфрам встречается главным образом в виде двух минералов, содержащих примеси олова, молибдена, висмута, серы, мышьяка и меди. Вольфрамовые руды обогащают. Для дополнительного удаления примесей полученный вольфрамовый концентрат обжигают и обогащают химическими методами. Из вольфрамового концентрата производят металлический вольфрам и ферровольфрам (сплав железа с вольфрамом).

Основная область применения вольфрама — изготовление нитей накала осветительных ламп, катодов прямого и косвенного накала мощных генераторных ламп, рентгеновских трубок, размыкающих контактов реле, испарителей для нанесения в вакууме тонких пленок различных материалов. Для контактов с большими значениями разрываемой мощности используют металлокерамические материалы на основе порошка вольфрама.

Р е н и й (Re) — серовато-белый редкоземельный металл с высокой коррозионной стойкостью (до температуры 1000 °С не окисляется) и малой испаряемостью при высоких температурах в среде технического вакуума.

В природе рений встречается в виде примеси в сульфидных минералах.

Рений применяется для покрытия вольфрамовых нитей с целью повышения срока их службы. Покрытие наносят разложением летучих соединений рения в атмосфере водорода над вольфрамовой нитью, нагретой до температуры 2000 °С.

М о л и б д е н (Mo) может быть двух оттенков. Компактный молибден имеет серо-стальной цвет, а порошковый — темно-серый цвет. По своим свойствам он близок к вольфраму, но почти в два раза легче него. Он обладает самым низким удельным электрическим сопротивлением ρ из всех тугоплавких металлов, допустимой рабочей температурой ниже, чем у вольфрама. Окисление молибдена начинается с температуры 500 °С.

Получают молибден из руды молибденита Mo_2S примерно по такой же технологии, как и вольфрам.

Структура кованого и тянутого молибдена сходна со структурой вольфрама. Однако отожженный мелкозернистый молибден обладает хорошей пластичностью и его механическая обработка не вызывает особых затруднений.

Известно около 20 минералов, содержащих молибден. Молибденовые руды обогащают. Полученный концентрат служит сырьем для производства ферромолибдена и химических соединений молибдена, из которых получают молибден химическим способом или в электропечах.

Металлический молибден применяют для изготовления анодов и сеток генераторных ламп, крючков для поддерживания вольфрамовых теплоотводов в корпусах мощных ВЧ и СВЧ полупроводниковых приборов, в качестве разрывных электрических контактов, в паре с вольфрамом для изготовления термопар, рассчитанных на измерения температур до 2000 °С в инертных средах и вакууме.

Тантал (Та) — серовато-белый сверхпроводниковый металл с хорошей ковкостью, вязкостью, высокой пластичностью даже при комнатной температуре и способностью поглощать газы в электровакуумном приборе.

В отличие от вольфрама и молибдена тантал допускает холодную механическую обработку и сварку. В качестве электровакуумного конструкционного материала он выдерживает температуру до 1200 °С.

Получают тантал электролизом фтортанталата калия. Прокатыванием получают танталовую фольгу для электролитических конденсаторов толщиной в несколько микрон.

Применяют тантал в качестве различных нагревателей и испарителей, используемых в технологии вакуумного нанесения тонких пленок. Ввиду высокой стоимости тантал используют для изготовления ответственных изделий сложной формы, работающих в вакууме в напряженном тепловом режиме.

Титан (Ti) — металл серого цвета. Он имеет низкотемпературную (существует до температуры 882 °С) и высокотемпературную (при температуре 900 °С) модификации. Титан обладает малой плотностью; низким модулем упругости (почти в два раза меньше, чем у железа и никеля); сравнительно высокой механической прочностью; высокой коррозионной стойкостью; высокой газопоглощающей способностью (начиная с 50...70 °С поглощает водород; свыше 400...500 °С — кислород; с 600...700 °С — азот, оксид углерода и углекислый газ); низкими антифрикционными свойствами (низкий коэффициент трения).

У титана высокая удельная прочность не только при температуре 20...25 °С, но и в условиях глубокого холода (при повышении температуры до 250 °С предел прочности снижается почти в два раза). Он хорошо сваривается аргонодуговой и точечной сваркой (сварной шов обладает хорошей пластичностью, прочность сварного шва составляет 90 % прочности основного металла). У него высокая химическая активность в расплавленном виде, поэтому при плавке и дуговой сварке требуется применение вакуума или атмосферы инертных газов. Титан хорошо обрабатывается давлением; плохо обрабатывается резанием, налипает на инструмент, в результате чего инструмент быстро изнашивается, поэтому для обработки титана требуются инструменты из быстрорежущей стали и твердых сплавов, малые скорости резания при большой подаче и глубине резания, интенсивное охлаждение.

Механические свойства титана сильно зависят от наличия примесей, особенно водорода, кислорода, азота и углерода, которые образуют с титаном твердые растворы внедрения и промежуточные фазы: гидриды, оксиды, нитриды и карбиды. Небольшое количество кислорода, азота и углерода повышает твердость, временное сопротивление и предел текучести, однако при этом значительно уменьшается пластичность, снижается коррозионная стойкость, ухудшаются свариваемость, способность к пайке и штампуемость, поэтому содержание этих примесей в титане ограничено сотыми, а иногда тысячными долями процента.

Титановые сплавы образуются в результате легирования титана алюминием, железом, хромом, марганцем, оловом и другими металлами. Они обладают низкой плотностью, высокой коррозионной стойкостью, прочностью, жароупорностью, низкими литейными свойствами, удовлетворительно обрабатываются резанием твердосплавным инструментом, свариваются аргонодуговой и контактной сваркой. Некоторые титановые сплавы упрочняют термической обработкой.

Промышленный способ производства технического титана состоит в обогащении и хлорировании титановой руды с последующим ее восстановлением из четыреххлористого титана металлическим магнием.

Полученную при этом титановую губку размалывают в порошок, прессуют, спекают или переплавляют в дуговых печах в вакууме или атмосфере инертных газов. Кроме технического титана используют иодидный титан, который получают методом термической диссоциации[1] йодистых соединений, а также методом зонной плавки.

Титан применяется для порошкообразных покрытий молибденовых и вольфрамовых электродов электровакуумных приборов, работающих при высоких температурах.

Ниобий (Nb) — пластичный металл серовато-белого цвета, который хорошо поддается механической обработке; в слитках при комнатной температуре не корродирует, но его порошок заметно окисляется на воздухе.

Ниобий применяется для изготовления катодов генераторных ламп, анодов, управляющих сеток.

Цирконий (Zr) — металл, который в слитках похож на сталь, хорошо куется. Высокая концентрация циркониевой пыли в воздухе пожароопасна, так как порошкообразный цирконий при температуре свыше 75 °С легко воспламеняется.

Тугоплавкие соединения циркония (карбиды, нитриды), обладающие сравнительно высокой электропроводностью, приме-

---

[1] Диссоциация (от *лат.* dissociato — разъединение, разделение) — распадение молекул на несколько более простых частиц — атомов, радикалов или ионов.

няют для изготовления анодов и сеток электронных приборов, пленок для печатного монтажа.

Гафний (Gf) — металл, по внешнему виду напоминает сталь, обладает хорошей пластичностью и ковкостью; стоек к окислению до температуры примерно 950 °С. Его используют в качестве примеси к вольфраму, молибдену, танталу для повышения срока их службы, а также для изготовления нитей накаливания электрических ламп, катодов рентгеновских трубок.

3.5.3. Металлы различного применения

Ртуть (Hg) ($T_{пл}$ = –38,9 °С; D = 13 550 кг/м^3) — единственный чистый металл, который при нормальной температуре находится в жидком состоянии. Чистая ртуть и ее соединения относятся к ядовитым веществам, легко испаряются даже при комнатной температуре, пары ртути очень вредны. Применение паров ртути в газоразрядных приборах обусловлено более низким потенциалом ионизации по сравнению с обычными и инертными газами. В ртути хорошо растворяются щелочные и редкоземельные металлы (магний, алюминий, цинк, олово, свинец, кадмий, платина, серебро, золото). Слабо растворяются в ртути медь и никель. Не растворяются в ртути железо и титан.

Получают ртуть металлургическим способом, подвергая ее многократной очистке. Завершающей операцией является вакуумная перегонка при температуре примерно 200°С.

Применяют ртуть в лампах дневного света, для ртутных контактов в реле, в качестве жидкого катода в ртутных выпрямителях, ртутных лампах.

Галлий (Ga) ($T_{пл}$ = 29,7 °С; D = 5910 кг/м^3) — металл, который плавится при комнатной температуре. Применяют галлий в полупроводниковой технике в качестве легирующей примеси для германия, он входит в состав низкотемпературных припоев. Сплавы индия с галлием с температурой плавления ниже комнатной используют как жидкие проводниковые материалы для нанесения электродов на различные диэлектрические и полупроводниковые материалы, а также в качестве жидкого контакта в установках шовной контактной сварки при герметизации корпусов микросхем.

Индий (In) — серебристо-белый металл с низкой температурой плавления. Индий используется в качестве акцепторной примеси и контактного материала при производстве транзисторов и полупроводниковых приборов, а также он входит в состав низкотемпературных припоев и жидких токопроводящих контактов (например, в установках шовной контактной роликовой сварки).

Олово (Sn) — серебристо-белый металл, имеющий ярко выраженное крупнокристаллическое строение. При изгибе палочки олова слышен треск, вызываемый трением кристаллов друг о друга. При нормальной температуре олово на воздухе не окисляется; при длительном нагревании окисляется и покрывается слоем диоксида олова; под действием воды не изменяется. Разведенные кислоты действуют на олово медленно (к серной кислоте олово весьма устойчиво, а в смеси серной и азотной кислот оно растворяется). При низких температурах олово превращается в серую хрупкую массу, вследствие чего при сильных морозах оловянные предметы превращаются в порошок. Из-за низких механических свойств, малой прочности и невысокой твердости олово непригодно для изготовления деталей машин и механизмов.

Олово, кристаллизующееся в тетрагональную систему с плотностью 7310 кг/м^3, называют *белым оловом*. Предел прочности белого олова изменяется от 16 до 38 МПа. При низких температурах на белом олове появляются серые пятна, которые называют *оловянной чумой* (выделяется вторая модификация серого олова с плотностью 5600 кг/м).

При нагревании серое олово снова переходит в белое. Если нагреть олово до температуры выше 160 °С, то оно переходит в третью (ромбическую) модификацию и становится хрупким.

Олово является мягким, тягучим металлом, из которого в результате прокатки получают тонкую фольгу. Для облегчения прокатки и улучшения механической прочности в олово вводят присадки (15 % свинца и до 1 % сурьмы). Тонкую оловянную фольгу (6...8 мкм) с присадками применяют при производстве некоторых типов конденсаторов. Оловянно-свинцовую фольгу толщиной 20...40 мкм применяют в качестве обкладок в слюдяных конденсаторах.

В самородном состоянии олово почти не встречается. Олово получают из имеющихся в природе минералов олова, содержащих примеси серы, сурьмы и мышьяка. Оловянные руды обогащают и получают концентрат. Для частичного удаления примесей концентрат обжигают. Дальнейшего снижения содержания примесей достигают выщелачиванием концентрата соляной кислотой. Полученный оловянный концентрат плавят в смеси с углем и флюсом и получают черновое олово, которое подвергают рафинированию[1] огневым или электролитическим способом.

Важнейшей областью применения олова является лужение с целью повышения коррозионной стойкости металлов и производство оловянно-свинцовых припоев.

---

[1] Рафинирование (от *фр.* raffineur — очищать) — очистка от посторонних примесей какого-либо технического продукта.

Кадмий (Cd) ($T_{пл}$ = 321 °С) — серебристо-белый металл, являющийся постоянным составным элементом цинка в его рудах и добываемый как побочный продукт при получении цинка. Как и цинк, кадмий подвергается электролитической очистке. Наиболее чистый металл содержит 99,997 % кадмия. Он входит в состав ряда припоев и бронз.

Применяется кадмий для изготовления фотоэлементов, покрытия волноводов вместо серебра, гальванических элементов, а также в атомных реакторах в качестве замедлителя.

Свинец (Pb) ($T_{пл}$ = 327 °С) — мягкий металл синевато-серого цвета с высоким удельным электрическим сопротивлением и крупнокристаллическим строением. Его кристаллы становятся видны даже невооруженным глазом при протирании азотной кислотой. Он обладает высокой пластичностью; низкой прочностью (предел прочности при растяжении $\sigma_р \approx 14$ МПа при относительном удлинении $\Delta l/l$ более 55 %); высокой коррозионной стойкостью (свинец не пропускает воду и устойчив по отношению к серной кислоте). На свежем срезе свинец имеет сильный металлический блеск, но быстро тускнеет на воздухе вследствие поверхностного окисления; при хранении во влажной среде покрывается налетом — закисью свинца, который предохраняет его от дальнейшего окисления. Свинец и его соединения ядовиты.

Благодаря высокой коррозионной стойкости свинец в больших количествах применяют для изготовления кабельных оболочек, защищающих кабель от влаги. Его используют также для изготовления плавких предохранителей, свинцовых пластин в аккумуляторах и как материал, поглощающий рентгеновские лучи. В значительных количествах свинец используют для производства припоев, которые поставляются в виде круглых и трехгранных прутков, проволоки, ленты и в виде круглых трубок, наполненных флюсом.

Сырьем для получения свинца служат руды, главным образом сульфидные. Свинцовые руды, как правило, помимо свинца содержат цинк и серебро, причем содержание цинка часто превышает содержание свинца.

Цинк (Zn) ($T_{пл}$ = 420 °С) — пластичный металл светлого цвета, который при нормальной температуре стоек к коррозии; при нагревании до температуры 200 °С становится хрупким; в сухом воздухе при обычной температуре не подвергается изменениям, а во влажной атмосфере его поверхность покрывается оксидной пленкой, которая предохраняет его от дальнейшего окисления.

Железо является вредной примесью в цинке, повышающей его твердость и хрупкость и ухудшающей антикоррозионные свойства.

Цинк получают из руд, содержащих цинковые минералы, металлургическими методами с последующей электролитической

очисткой (высокоочищенный металл содержит 99,99 % цинка). Цинковые руды представляют собой полиметаллические руды и обычно содержат помимо цинка медь и свинец. Встречаются цинковые руды на Алтае, Урале, Кавказе.

Цинк используют при изготовлении латуней, производстве подшипниковых сплавов, в которых он является основным компонентом, и цинковых сплавов для литья под давлением. Цинк применяют также в качестве защитного покрытия для других металлов (например, железа), в фотоэлементах, а также для металлизации бумаги в металлобумажных конденсаторах. Нанесение металлического слоя на бумагу производят в процессе испарения цинка в вакууме при температуре примерно 600 °С.

Бериллий (Be) — металл серого цвета, который существует в виде низкотемпературной (до температуры 1250 °С) и высокотемпературной (в интервале температур 1250... 1284 °С) модификаций. Содержание бериллия в земной коре — около 0,0005 %. Бериллий обладает высокой удельной прочностью (выше, чем у высокопрочных сталей и всех сплавов на основе легких металлов магния, алюминия и титана); высокой удельной жесткостью (выше, чем у вольфрама и молибдена); большой теплоемкостью; хорошей теплопроводностью и электропроводностью; способностью гасить колебания в механических, электрических и других системах; высокой стоимостью, что определяется малой распространенностью в природе, сложностью и высокой стоимостью технологии извлечения из руд. У бериллия очень высокая скрытая теплота испарения и теплота плавления, высокая удельная теплоемкость (в 2,5 раза выше, чем у алюминия; в 4 раза выше, чем у титана; в 8 раз выше, чем у стали). Он очень слабо поглощает рентгеновские лучи (в 17 раз хуже, чем алюминий), токсичен (попадая в легкие, он вызывает тяжелое легочное заболевание; на коже бериллиевая пыль, мелкие частицы вызывают зуд; попадая в ранки, он вызывает опухоли и язвы). Бериллий химически инертен, поэтому технология его получения очень сложна.

Бериллий относится к числу редких металлов. Его добывают из минерала берилла, представляющего собой двойной силикат бериллия и алюминия. Слитки, получаемые вакуумной переплавкой, либо обрабатывают давлением для получения полуфабрикатов, либо перерабатывают в порошок, из которого полуфабрикаты и изделия изготавливают методами порошковой металлургии.

Литой бериллий крупнозернистый и хрупкий. Для улучшения пластичности прокатку ведут при нагреве. Однако при температурах выше 700 °С бериллий «схватывается» с инструментом, поэтому его прокатывают в стальной оболочке, которую затем стравливают.

Бериллий, полученный методами порошковой металлургии, имеет мелкозернистую структуру и более высокие механические свойства, в том числе и пластичность.

Применяют бериллий в консолях крыльев самолетов, элеронах, тягах управления и других деталях сверхзвуковых самолетов, в ракетной технике из него изготавливают панели обшивки, промежуточные отсеки, соединительные элементы, приборные стойки и др. Благодаря способности слабо поглощать тепловые нейтроны бериллий используют в качестве конструкционного материала в атомной технике. Кроме того, бериллий используют как источник α-излучения и для изготовления рентгеновских трубок.

3.6. Сверхпроводники и криопроводники

Известно 27 чистых металлов и более тысячи различных сплавов и соединений, у которых возможен переход в сверхпроводящее состояние. К ним относятся чистые металлы, сплавы, интерметаллические соединения и некоторые диэлектрические материалы.

3.6.1. Сверхпроводники

При понижении температуры удельное электрическое сопротивление металлов уменьшается и при весьма низких (криогенных) температурах приближается к абсолютному нулю.

В 1911 г. при охлаждении кольца из замороженной ртути до температуры 4,2 К голландский ученый Г. Каммерлинг-Оннес обнаружил, что электрическое сопротивление ρ кольца внезапно падает до очень малого значения, которое невозможно измерить. Такое исчезновение электрического сопротивления, т.е. появление бесконечной удельной проводимости у материала, было названо *сверхпроводимостью.*

Материалы, обладающие способностью переходить в сверхпроводящее состояние при их охлаждении до достаточно низкой температуры, стали называть *сверхпроводниками.*

Критическая температура охлаждения, при которой происходит переход вещества в сверхпроводящее состояние, называют температурой *сверхпроводимого перехода*, или *критической температурой перехода* $T_{кр}$. Переход в сверхпроводящее состояние является обратимым. При повышении температуры до $T_{кр}$ материал возвращается в состояние с конечной электропроводностью.

Особенность сверхпроводников состоит в том, что однажды наведенный в сверхпроводящем контуре электрический ток будет длительно (годами) циркулировать по этому контуру без заметного уменьшения своей силы и дополнительного подвода энергии извне. Подобно постоянному магниту, такой контур создает в окружающем пространстве магнитное поле.

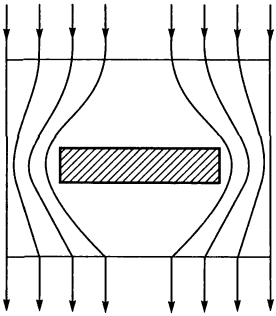


Рис. 3.4. Магнитное поле с введенным в него сверхпроводником

В 1933 г. немецкие физики В. Майснер и Р. Оксенфельд обнаружили, что сверхпроводники при переходе в сверхпроводящее стояние становятся *идеальными диамагнетиками*, т. е. их магнитная проницаемость μ скачком падает от 1 до 0. Поэтому внешнее магнитное поле не проникает в сверхпроводящее тело. Если переход материала в сверхпроводящее состояние происходит в магнитном поле, то поле «выталкивается» из сверхпроводника (рис. 3.4).

Известные сверхпроводники имеют весьма низкие критические температуры перехода $T_{кр}$, поэтому устройства, в которых используются сверхпроводники, должны работать в условиях охлаждения жидким гелием (температура сжижения гелия при нормальном давлении составляет примерно 4,2 К). Это усложняет и удорожает производство и эксплуатацию сверхпроводниковых материалов.

Кроме ртути сверхпроводимость присуща и другим чистым металлам (химическим элементам) и различным сплавам, и химическим соединениям. Однако такие металлы, как серебро и медь, при самых низких температурах, достигнутых в настоящее время, перевести в сверхпроводящее состояние не удалось.

Возможности использования явления сверхпроводимости определяются значениями температуры перехода в сверхпроводящее состояние $T_{кр}$ и критической напряженности магнитного поля $H_{кр}$.

Сверхпроводниковые материалы подразделяют на мягкие и твердые.

К м я г к и м сверхпроводникам относятся чистые металлы, за исключением ниобия, ванадия, теллура.

Основным недостатком мягких сверхпроводников является низкое значение критической напряженности магнитного поля $H_{кр}$.

В радиотехнике мягкие сверхпроводники не применяются, поскольку сверхпроводящее состояние в этих материалах исчезает уже в слабых магнитных полях при небольших плотностях тока.

К т в е р д ы м сверхпроводникам относятся сплавы с искаженными кристаллическими решетками. Они сохраняют сверхпроводимость даже при относительно больших плотностях тока и сильных магнитных полях. Свойства твердых сверхпроводников были открыты в середине XX в., и до настоящего времени проблема их исследования и применения является одной из важнейших проблем современной науки и техники.

У твердых сверхпроводников при охлаждении переход в сверхпроводящее состояние происходит не резко, как у мягких сверх-

проводников, а на протяжении некоторого температурного интервала. Некоторые из твердых сверхпроводников имеют не только сравнительно высокие значения критической температуры перехода $T_{кр}$, но и относительно высокие значения критической магнитной индукции $B_{кр}$. При изменении магнитной индукции у твердых сверхпроводников могут наблюдаться промежуточные состояния между сверхпроводящим и нормальным.

Твердые сверхпроводники имеют тенденцию к рассеянию энергии при пропускании через них переменного тока, а также зависимость свойств сверхпроводимости от технологических режимов изготовления, чистоты материала и совершенства его кристаллической структуры.

По технологическим свойствам твердые сверхпроводники подразделяются на следующие виды:

- сравнительно легко деформируемые, из которых можно изготавливать проволоку и ленты (ниобий, сплавы ниобий — титан (Nb — Ti), ванадий — галлий (V — Ga));
- трудно поддающиеся деформации (из-за хрупкости), из которых получают изделия методами порошковой металлургии (интерметаллические материалы типа станнида ниобия Nb_3Sn).

Часто сверхпроводниковые провода покрывают «стабилизирующей» оболочкой из меди или другого хорошо проводящего электрический ток и тепло металла, что дает возможность избежать повреждения основного материала сверхпроводника при случайном повышении температуры. В ряде случаев применяют композитные сверхпроводниковые провода, в которых большое число тонких нитевидных сверхпроводников заключено в массивную оболочку из меди или другого несверхпроводникового материала.

Пленки сверхпроводниковых материалов имеют особые свойства: критическая температура перехода $T_{кр}$ в ряде случаев значительно превышает $T_{кр}$ объемных материалов; большие значения предельных токов, пропускаемых через сверхпроводник $I_{кр}$; меньший температурный интервал перехода в сверхпроводящее состояние.

Сверхпроводники используют при создании электрических машин и трансформаторов малых массы и размеров с высоким коэффициентом полезного действия; кабельных линий для передачи энергии большой мощности на большие расстояния; волноводов с особо малым затуханием; накопителей энергии и устройств памяти; магнитных линз электронных микроскопов; катушек индуктивности с печатным монтажом.

На основе пленочных сверхпроводников создан ряд запоминающих устройств и элементов автоматики и вычислительной техники. Обмотки электромагнитов из сверхпроводников позволяют получать максимально возможные значения напряженности магнитного поля.

3.6.2. Криопроводники

Некоторые металлы могут достигать при низких температурах весьма малого значения удельного электрического сопротивления ρ, которое в сотни и тысячи раз меньше, чем удельное электрическое сопротивление при нормальной температуре. Материалы, обладающие такими свойствами, называются *криопроводниками* (*гиперпроводниками*). Физически явление криопроводимости не сходно с явлением сверхпроводимости.

Плотность тока в криопроводниках при рабочих температурах в тысячи раз превышает плотность тока в них при нормальной температуре, что определяет их использование в сильноточных электротехнических устройствах, к которым предъявляются высокие требования по надежности и взрывобезопасности.

Применение криопроводников в электрических машинах и кабелях имеет существенное преимущество по сравнению со сверхпроводниками. Если в сверхпроводниковых устройствах в качестве охлаждающего агента применяют жидкий гелий, то работа криопроводников обеспечивается благодаря более высококипящим и дешевым хладагентам — жидкому водороду или даже жидкому азоту. Это упрощает и удешевляет производство и эксплуатацию устройства. Однако необходимо учитывать технические трудности, которые возникают при использовании жидкого водорода, образующего при определенном соотношении компонентов взрывоопасную смесь с воздухом.

В качестве криопроводников используют медь, алюминий, серебро и золото.

3.7. Неметаллические проводниковые материалы

Неметаллическими материалами, обладающими свойствами проводников и используемыми в качестве проводниковых материалов, являются природный графит, сажа, пиролитический углерод, бороуглеродистые пленки.

3.7.1. Материалы для электроугольных изделий

К электротехническим угольным изделиям (сокращенно — электроугольные изделия) относятся щетки электрических машин, электроды для прожекторов и электролитических ванн, аноды гальванических элементов, микрофоны, содержащие угольный порошок, угольные высокоомные резисторы, разрядники для телефонных сетей.

Исходным сырьем для производства электроугольных изделий являются природный графит, сажа и антрацит.

Природный графит — кристаллическое вещество, одна из форм углерода слоистой структуры (углерод известен в виде трех видоизменений: алмаз, графит и аморфный углерод — уголь).

Графит образует слоистую кристаллическую решетку, каждый слой которой представляет собой шестиугольную сетку с расположенными в узлах атомами углерода. Отдельные слои отстоят друг от друга на большее расстояние, чем атомы между собой внутри каждого слоя, поэтому графит легко отслаивается, что ценно для работы скользящих контактов. Это свойство используют также при изготовлении сухих смазочных материалов на основе графита. Его физические свойства в направлении слоистости и перпендикулярно к ней различны. В направлении слоев электропроводность графита имеет «металлический» характер ($\rho = 8$ мкОм · м, $TK\rho = 1 \cdot 10^{-3}$ K^{-1}); с увеличением температуры прочность графита повышается. На воздухе графит горит при температуре выше 600 °С. Ни при каких температурах он не взаимодействует с серной, соляной и плавиковой кислотами и «царской водкой», а с воздухом не взаимодействует при нагревании до температуры 170 °С. В смеси с концентрированными азотной и серной кислотами графит (1 г) растворяется и образует графитовую кислоту; с концентрированной азотной кислотой вступает в реакцию; с расплавленными щелочами не взаимодействует.

Добывают природный графит путем обогащения специальных руд.

Искусственные графиты получают перекристаллизацией углей при температуре 2200...2500 °С. Во многих случаях им отдают предпочтение перед природными, поскольку искусственные графиты имеют очень чистый состав, а их стоимость не превышает стоимости природных графитов.

Изделия из графита можно использовать только в инертной среде или в вакууме при температуре до 2000 °С, а в среде кислорода и диоксида углерода — при температуре до 500 °С.

Основные характеристики природного графита приведены в табл. 3.8.

Графит выпускают в виде прутков, пластин, брусков.

Пиролитический углерод получают в процессе термического разложения без доступа кислорода (пиролиза) газообразных углеводородов в камере, где находятся стеклянные или керамические заготовки оснований для непроволочных резисторов. Пиролизу подвергают, как правило, углеводороды метанового ряда, обладающие способностью при высоких температурах разлагаться с образованием на изоляционных подложках пиролитического углерода. В технологических процессах изготовления непроволочных резисторов чаще всего используют метан, пары бензина или гептана. В отличие от монокристаллического графита структура пиролитического углерода не имеет строгой периодичности в располо-

Таблица 3.8. **Основные свойства природного графита**

Параметр	Монокристалл графита относительно базисных плоскостей		Поликристаллический графит
	Вдоль	Поперек	
Плотность D, кг/м^3	2000...2400		2260
Удельное электрическое сопротивление ρ, мкОм · М	0,4	100	8
Температурный коэффициент, K^{-1}:			
удельного электрического сопротивления ТКρ	$-9 \cdot 10^{-4}$	$-4 \cdot 10^{-2}$	$-1 \cdot 10^{-3}$
линейного расширения ТКl	$6{,}6 \cdot 10^{-6}$	$2{,}6 \cdot 10^{-6}$	$7{,}5 \cdot 10^{-6}$

жении атомных слоев при сохранении их параллельности. Расстояние между атомами углерода у пиролитического углерода меньше, чем у графита. Пиролитический углерод состоит из отдельных поликристаллических конгломератов, осажденных на поверхность изоляционного основания (подложку).

Основные свойства пиролитического углерода

Толщина пленок, см, не более ..... 10^{-6}
Плотность D, г/см^3 2,05
Удельное электрическое сопротивление ρ, Ом·см ..... $1{,}5 \cdot 10^{-5}$
Температурный коэффициент, K^{-1}:
удельного электрического сопротивления ТКρ* ..... $-2 \cdot 10^{-4}(-4 \cdot 10^{-4})$
линейного расширения ТКl ..... $6{,}6 \cdot 10^{-6}$

* С увеличением толщины пленки абсолютное значение ТКρ возрастает.

Структура и свойства пленок пиролитического углерода зависят:

- от температуры и процесса разложения углеводородов (с увеличением температуры пиролиза происходит увеличение кристаллов углерода, содержания в нем различных примесей и уменьшения удельного электрического сопротивления ρ);
- скорости проведения реакции пиролиза;

• шероховатости рельефа поверхности подложки;
• глубины вакуума.

Пиролитические пленки углерода обладают высокой стабильностью параметров; низким уровнем шумов; небольшим и неизменным температурным коэффициентом сопротивления; малой зависимостью сопротивления от приложенного напряжения; стойкостью к импульсным перегрузкам; относительно низкой себестоимостью. В результате пиролиза бороорганических соединений ($B(C_4H_9)_3$ или $B(C_3H_7)_3$) получают бороуглеродистые пленки с малым температурным коэффициентом удельного электрического сопротивления $TK\rho$.

Природный графит, сажу, пиролитический углерод и бороуглеродистые пленки используют в качестве проводящих материалов для непроволочных линейных резисторов, которые должны иметь малую зависимость электрического сопротивления от напряжения и высокую стабильность при повышенной температуре и влажности. Непроволочные резисторы отличаются от проволочных меньшими размерами и высоким верхним пределом номинального сопротивления. Угольные материалы используют для изготовления щеток.

Щетки служат для образования скользящего контакта между неподвижной и вращающейся частями электрической машины. Различные марки щеток отличаются по значению удельного электрического сопротивления, допустимой плотности тока, коэффициенту трения, линейной скорости на коллекторе, составу, технологии изготовления, размеру (прилегающая к коллектору контактная поверхность щетки может иметь размеры от 4×4 до 35×35 мм, высота щетки — 12...70 мм).

Промышленность выпускает щетки различных марок: угольно-графитные (Т и УГ); графитные (Г); электрографитированные, т.е. подвергнутые графитированию (ЭГ); медно-графитные с содержанием меди, что дает снижение электрического сопротивления и незначительное контактное падение напряжения между щеткой и коллектором.

Сажа представляет собой мелкодисперсный углерод с примесью смолистых веществ. Лаки с добавками углерода обладают широким диапазоном удельного электрического сопротивления (0,01...400 Ом · м).

Для получения стержневых электродов сажу и графит смешивают со связующим материалом, в качестве которого используют каменноугольную смолу, а иногда жидкое стекло. Полученную массу продавливают через мундштук или прессуют в соответствующих пресс-формах и подвергают термообработке. От режима термообработки зависит форма, в которой углерод находится в изделии. При высоких температурах обжига (2200 °С) углерод искусственно переводится в форму графита, размеры кристаллов графита

увеличиваются, повышается проводимость материала и снижается его твердость. Этот процесс называют *графитированием.*

Антрацит представляет собой блестящий, черного цвета ископаемый уголь с наиболее высокой степенью изменения структуры в ряду каменных углей. Он горит слабым пламенем, почти без дыма, не спекается. Антрацит используют в виде угольных порошков угольных материалов.

Угольные порошки для микрофонов получают дроблением антрацита. Удельное электрическое сопротивление порошка зависит от размеров зерен, плотности засыпки порошка в форму и термообработки. Мелкозернистые порошки получают после просеивания через сито с 52 отверстиями на площади 1см^2, а крупнозернистые — через сито с 45 отверстиями на площади 1 см^2. В процессе обжига при температуре 600...800 °С увеличивается удельное электрическое сопротивление порошка. Удельное электрическое сопротивление мелкозернистого порошка $\rho = 0{,}4$ Ом · м.

Угольные материалы (измельченный антрацит со связкой) для угольных электродов, предназначенных для работы при высоких температурах, обжигают при температурах до 3000°С.

Особенностью угольных изделий является то, что они имеют отрицательный температурный коэффициент удельного электрического сопротивления ТКρ.

3.7.2. Проводящие и резистивные композиционные материалы

Проводящие композиционные материалы представляют собой механические смеси мелкодисперсных порошков металлов и соединений с органической или неорганической связкой.

Композиционные материалы сочетают в себе ряд ценных свойств. Они имеют большое удельное электрическое сопротивление, слабо зависящее от температуры; возможность управления электрическими свойствами с изменением состава; сравнительно простую технологию изготовления.

Основными недостатками композиционных материалов являются повышенный уровень собственных шумов; зависимость сопротивления от частоты; старение при длительной нагрузке.

Проводящие композиционные материалы применяются в виде паст или порошков. По назначению их подразделяют на композиционные материалы для получения беспроволочных композиционных резисторов, проводников и резисторов толстопленочных микросхем, для металлизации металлокерамических корпусов.

Для изготовления композиционных резисторов смешивают проводящий материал, органические и неорганические связующие, наполнитель, пластификатор.

При использовании сложных гетерогенных систем[1] получают композиционные резисторы с сопротивлением от долей Ома до нескольких тысяч Ом.

В качестве *проводящей фазы* используют проводники (порошки серебра, палладия, золота, родия); полупроводниковые материалы (диоксид олова, оксид кадмия, карбиды кремния, вольфрама, силициды металлов, а также графит или сажу).

В качестве *органических связующих* используют фенольные или эфирные смолы — эпоксидную, глифталевую, кремнийорганическую. Композиции, содержащие органические связующие вещества, сравнительно легко меняют свои свойства под действием влаги и повышенной температуры. Предельные рабочие температуры их не превышают 150 °С.

В металлокерамических и металлополимерных композициях, содержащих *неорганические связующие* вещества (полимеры, порошкообразное стекло, неорганические эмали), после спекания при высоких температурах достигается высокая влаго- и теплостойкость (рабочая температура повышается до 350 °С), но увеличивается нелинейность и собственные шумы и снижается верхний предел сопротивления резисторов. Металлокерамические композиционные материалы обладают низким абсолютным значением температурного коэффициента сопротивления, который составляет примерно $2 \cdot 10^{-8}$ °С$^{-1}$. Изменяя состав проводящих компонентов и их количество в объеме материала, температурный коэффициент сопротивления можно изменять.

Кермет — композиция в виде порошка от светло- до темно-серого цвета. В состав кермета входят оксид кремния и 90 % порошка хрома (вместо хрома в композицию могут входить серебро и палладий в соотношении 5:4).

Композиционные материалы типа кермета получили название *металлоглазуревых*. Технология их приготовления сводится к размельчению и смешиванию порошков металлов с оксидом кремния при наличии растворителя. Пасту наносят на подложку, подвергают термообработке при температуре 1100 °С и получают пленки толщиной 20...25 мкм. Такие пленки обладают термостойкостью, влагостойкостью, стабильностью характеристик, точностью поддержания сопротивления после термоциклов 0,1 %, сопротивлением от 10^3 до 10^6 Ом и удельным поверхностным электрическим сопротивлением от 1000 до 10 000 Ом/□.

В качестве материала для изготовления элементов толстопленочных схем применяют проводящие и резистивные пасты. Эти материалы должны обладать определенной текучестью, так как

---

[1] Гетерогенная система (от *гр.* heterogenes — неоднородный по составу) — физико-химическая система, состоящая из различных по свойствам или химическому составу частей, например вода с находящимся в ней паром.

при большой текучести происходят растекание пасты и искажение рисунка схемы, а при малой текучести паста плохо продавливается через трафарет. Под действием механических нагрузок текучесть увеличивается. После снятия давления паста затвердевает, сохраняя полученную форму. Эта способность паст называется *тиксотропностью*. Вследствие тиксотропности паста проникает на подложку через отверстия в трафарете только при приложении вдавливающих усилий, а после снятия усилий не растекается по подложке. Для придания пастам тиксотропных свойств в их состав вводят высокомолекулярные соединения (например, терефталатную кислоту).

Проводящие пасты. Проводящие пасты должны обеспечивать низкое удельное электрическое сопротивление пленок и малую активность при контакте с химически активными материалами при высокой температуре.

В состав проводящих паст входят функциональный материал (мелкодисперсные порошки металлов), постоянное связующее вещество (стекло) и временное связующее вещество (смесь нескольких органических жидкостей).

Электрические свойства проводящей пасты определяются входящими в ее состав порошками металлов. Наибольшее применение нашли пасты на основе благородных металлов — серебра, золота, платины, палладия и их сплавов.

Адгезию пленки к подложке обеспечивает постоянное связующее вещество — порошок стекла. Предназначенный для применения в пасте порошок стекла называют *фриттом*. Его получают быстрым охлаждением расплавленного стекла в воде или распылением сжатым воздухом с последующим размолом частиц до размера 1...3 мкм.

Равномерное распределение компонентов и требуемая вязкость паст зависят от временного связующего вещества — органических жидкостей, в качестве которых используют жидкие смолы, этилцеллюлозу и др.

Пасты на основе серебра содержат углекислое серебро или оксид серебра, которые при температуре выше 500 °С разлагаются с выделением углекислого газа и кислорода, которые улетучиваются, а на поверхности подложки остается чистое серебро.

Для улучшения сцепления серебра с керамикой в состав пасты вводят плавень (часть оксида висмута (Bi_2O_3), борнокислого свинца (PbB_4O_4) или безводной буры ($Na_2B_4O_7$)). В качестве связки используют раствор канифоли в скипидаре. Температура вжигания пасты составляет 825 °С. В процессе обжига при температуре 200...370 °С выгорают канифоль и скипидар, а при температуре примерно 750 °С плавится плавень, образуя металлокерамику с постепенным переходом от чистого серебра к керамике. После двух-трех вжиганий образуется пленка толщиной примерно 10 мкм.

Пленки, полученные в результате вжигания проводящих паст на основе серебра, обладают хорошей адгезией к подложкам; низкой стоимостью; низкой коррозионной стойкостью; подвержены миграции частиц серебра на поверхности подложки, интенсивность которой усиливается с повышением влажности и при действии электрических полей.

Для снижения стоимости и уменьшения нежелательных явлений применяют пасты на основе серебра и палладия.

Серебряно-палладиевые пасты применяют для изготовления проводящих слоев, токоведущих дорожек и контактных площадок на керамических подложках методом сеткографии. Температура вжигания составляет 800 °С; удельное поверхностное электрическое сопротивление пленок — 0,02...0,05 Ом/□; прочность сцепления покрытия с поверхностью керамики — $5 \cdot 10^6$ Н/м^2.

Пасты на основе золота содержат 75...80 % золота. Пленки, полученные в результате вжигания паст на основе золота, имеют прочность сцепления покрытия с керамикой 10 Н/м, а со стеклом — $5 \cdot 10^6$ Н/м; обладают удельным поверхностным сопротивлением 0,002...0,005 Ом/□; высокой стабильностью, надежностью в эксплуатации, стойкостью при повышенных температурах, высокой стоимостью, но в ряде случаев являются незаменимыми.

Резистивные пасты. Они отличаются от проводящих по составу функциональных материалов, в качестве которых используются те же металлы в комбинации с изоляционными и полупроводниковыми материалами. Проводящие и временные связующие элементы у них те же. Изменяя процентное содержание компонентов в пасте, можно получать резистивные пленки с сопротивлением в широком диапазоне.

Пасты на основе серебра с палладием позволяют получать резисторы с удельным поверхностным электрическим сопротивлением 10^6 Ом/□. Более низкой чувствительностью к процессу вжигания обладают пасты на основе диоксида рутения.

Резистивные композиции, не содержащие драгоценных металлов, получают на основе оксида таллия, индия, олова, кадмия и тугоплавких соединений различных металлов (боридов, карбидов и др.).

Молибдено-марганцевую пасту, состоящую из молибденового и марганцевого порошков, смешанных со связующими составами (биндерами), чаще всего применяют для металлизации металлокерамических корпусов.

Порошки должны иметь заданную дисперсность, которая характеризуется удельной поверхностью. В зависимости от количественного соотношения порошков в пасте их удельная поверхность имеет размеры от 4500 до 5500 для молибдена и от 9000 до

11 000 $см^2/г$ для марганца. Удельную поверхность порошков повышают уменьшением частиц материала при измельчении (помоле). Порошки с заданной удельной поверхностью получают при измельчении исходного сырья в шаровых мельницах. При помоле молибдена добавляют ацетон, а при помоле марганца — безводный спирт. После помола порошок сушат при температуре 80 °С, так как при более высокой температуре и попадании в порошок влаги марганец может воспламениться.

В качестве присадок к металлизационным пастам добавляют алюмооксидные порошки 22ХС (состав порошка приводится в подразд. 5.3.3) и стекла, которые также измельчают в шаровых мельницах. Стеклянный порошок добавляют в пасты для металлизации керамических материалов, не имеющих стеклофазы. В молибдено-марганцевые пасты вводят также добавки, которые способствуют изменению некоторых свойств металлизации. Например, гидрид титана (TiH_2) усиливает окисление молибдена и такая паста менее критична к составу газовой среды при вжигании металлизационного слоя, а борид молибдена (Mo_2B_5) обеспечивает более высокую термомеханическую устойчивость пасты.

Состав биндера 1: коллоксилин (нитроклетчатка) — 2,5 г; изоамилацетат — 100 мл.

Коллоксилин относится к взрывчатым веществам, поэтому его хранят небольшими партиями (до 300 г) во влажном состоянии (залитым водой или спиртом) в эбонитовой или стеклянной посуде. Стеклянные притертые пробки применять не разрешается, так как при трении стекла о стекло может образоваться искра. При ударе или трении сухой коллоксилин может взорваться. Сушат коллоксилин в алюминиевой или эмалированной посуде при температуре 70...80 °С с открытой дверцей сушильного шкафа.

Изоамилацетат токсичен, обладает резким запахом, неприятно действующим на органы дыхания. Поэтому все работы с биндером выполняют в специальных вытяжных шкафах, поверхность которых футерована[1] электроизолирующим бесшовным материалом (винипласт, текстолит, гетинакс).

Состав биндера 2: поливинилбутираль — 2 части (по массе); растворитель — 70...90 частей (по массе).

Для медленно сохнущих паст (время высыхания — 80...100 с) в качестве растворителя используют циклогексанон, для умеренно сохнущих паст (время высыхания — 20...30 с) — изобутиловый спирт, а на этиловом спирте приготавливают быстро сохнущие пасты (время высыхания 3...5 с).

---

[1] Футеровка (от *нем.* futter — подкладка) — облицовка внутренних поверхностей (стен, свода) металлургических печей, железных дымовых труб и химических аппаратов, изготавливаемая из огнеупорных, химически стойких и теплоизоляционных материалов.

Биндер на основе поливинилбутираля получают перемешиванием исходных компонентов на валках в течение 1...2 сут до получения прозрачного раствора, обладающего следующими достоинствами: высокая механическая прочность, термостойкость металлокерамических спаев, возможность получения паст с различным временем высыхания, взрывобезопасность, простота приготовления (поливинилбутираль дешев и недефицитен).

Для приготовления металлизационной пасты компоненты (порошки и биндер) тщательно перемешивают в шаровой мельнице в течение нескольких часов и процеживают через сито. Готовую пасту хранят в стеклянных банках с плотно закрывающимися пробками с указанием на этикетках состава пасты и даты ее изготовления.

Металлизационные пасты имеют ограниченный срок хранения, так как быстро загустевают и расслаиваются, поэтому в процессе работы их постоянно перемешивают и периодически контролируют вязкость. Независимо от состава паст попадание в них воды нежелательно, так как при этом происходит свертывание (коагуляция[1]) пасты.

Пасты наносятся на керамику при помощи кисточки, пульверизатора, а также контактным переносом, окунанием, шелкографией, запрессовкой, напылением.

При вжигании паст происходят сложные процессы спекания металлизированного слоя и образования его прочной связи с керамикой вследствие химического взаимодействия компонентов металлизации и керамики, а также вследствие миграции стекла в металлизированный слой. Плотность молибдена в металлизированных слоях после термообработки составляет лишь 50...60 % плотности конструкционного молибдена.

3.7.3. Контактолы

Для получения электрических контактов в радиоэлектронике применяют токопроводящие пасты, клеи, эмали, объединяемые общим названием — *контактолы*. Они представляют собой композиции на основе эпоксидных и кремнийорганических смол с добавлением порошков металлов с высокой теплоэлектропроводностью. Адгезионные свойства таких композиций определяются связующей основой (смолой), а проводимость достигается применением наполнителей (мелкозернистых порошков металлов). Скорость полимеризации контактолов зависит от состава и количества растворителя. Приготовленный состав хранится при тем-

[1] Коагуляция (от *лат.* coagulatio — свертывание, сгущение) — разукрупнение частиц в дисперсных системах, ведущее к выпадению из коллоидного раствора хлопьевидного осадка или загустению.

пературе ниже нуля в парах растворителя. Контактолы обладают высокой прочность и эластичностью; хорошими антикоррозионными свойствами; низкой плотностью; удельным электрическим сопротивлением в 5—100 раз выше, чем у мягких припоев (удельное электрическое сопротивление ρ находится в диапазоне $1 \cdot 10^{-2} ... 6 \cdot 10^{-4}$ Ом · см).

В зависимости от типа металлического наполнителя выделяют контактолы, содержащие серебро, никель, палладий и др.

Серебросодержащие контактолы — пасты, которые обладают высоким удельным электрическим сопротивлением (ρ = = 1...6 мкОм · м); высокой стабильностью свойств при климатических и механических воздействиях; хорошей адгезией к различным материалам; пределом прочности при сдвиге $\sigma_{сдв} = 2{,}5 \cdot 10^6$ Н/м^2.

Токопроводящий клей К-3 — пастообразная жидкость стального цвета, которая обладает удельным электрическим сопротивлением ρ = 0,05 Ом · см; «жизнеспособностью» 24 ч; хорошей адгезией к алюминию, ковару, никелю и золоту; пределом прочности при сдвиге $\sigma_{сдв} = 2 \cdot 10^6$ Н/м^2; выдерживает пять термоциклов при изменении температуры от –60 до +120 °С.

В состав клея входят лак ПЭ-933 (100 частей (по массе)) и порошок серебра (200 частей (по массе)).

Используют такой клей для крепления кристаллов цифрознаковых индикаторов к подложкам и основаниям корпусов с обеспечением электрического контакта.

Токопроводящий клей АС-40В — пастообразная жидкость стального цвета, которая обладает электрическим сопротивлением ρ = = 0,01 Ом · см; «жизнеспособностью» 24 ч; хорошей адгезией к алюминию, ковару, никелю; пределом прочности при сдвиге $\sigma_{сдв}$ = = 2 · 10 Н/м^2; диапазоном рабочих температур от –60 до +450 °С; выдерживает десять термоциклов при изменении температуры от –60 до +450 °С;

В состав клея входят клей АС-40 (100 частей (по массе)), глицидиловый эфир (10...15 частей (по массе)), толуол (20 частей (по массе)), порошок серебра (200 частей (по массе)).

Используют такой клей для крепления кристаллов цифрознаковых индикаторов к основанию корпусов с обеспечением электрического контакта.

Токопроводящий клей ЭВТ — пастообразная однородная масса серого цвета, которая обладает удельным электрическим сопротивлением ρ = 0,005 Ом · см; «жизнеспособностью» в открытом объеме не более 12 ч; диапазоном рабочих температур от –60 до +200 °С; временем отверждения при температуре 250 °С 3 ч; пределом прочности при сдвиге для алюминия $\sigma_{сдв} = 2{,}5 \cdot 10^6$ Н/м^2, для меди $\sigma_{сдв} = 4 \cdot 10^6$ Н/м^2, для никеля $\sigma_{сдв} = 4{,}5 \cdot 10$ Н/м^2; прочностью склеивания золоченных поверхностей $3 \cdot 10^6$ Н/м^2; может выдерживать температуру до 400 °С в течение 15 мин.

Используют такой клей вместо пайки в сборочных операциях при производстве полупроводниковых приборов и микросхем.

Никельсодержащие контактолы обладают более низким удельным электрическим сопротивлением, чем серебросодержащие клеящие композиции; низкой жизнеспособностью; хорошей адгезией к различным материалам; пределом прочности при сдвиге $\sigma_{сдв} = 2 \cdot 10$ Н/м^2; высокой стабильностью свойств при климатических и механических воздействиях.

Токопроводящий клей КН-1 — жидкая однородная масса черного цвета, которая обладает удельным электрическим сопротивлением $\rho = 0{,}01$ Ом · см; жизнеспособностью 30 мин; диапазоном рабочих температур от –60 до +120 °С; пределом прочности при сдвиге для алюминия, никеля, золота, ковара $\sigma_{сдв} = 2 \cdot 10^6$ Н/м^2; выдерживает три термоцикла при изменении температуры от –60 до +120 °С.

В состав клея входят эпоксидная смола ЭД-20 (100 частей (по массе)), смола ТЭГ-1 (9 частей (по массе)), отвердитель (полиэтиленполиамин) (20...30 частей (по массе)), порошок никеля (200... 300 частей (по массе)).

Используется такой клей для крепления полупроводниковых кристаллов к диэлектрической подложке с токоведущими дорожками с обеспечением электрического контакта.

Палладийсодержащие контактолы — пасты, которые обладают высоким удельным электрическим сопротивлением $\rho =$ $= 10...20$ мкОм · м; высокой стабильностью контактных соединений; хорошей адгезией ко всем металлам и ряду полупроводниковых материалов; пределом прочности на сдвиг $\sigma_{сдв} = 4...10$ Н/м.

Контактолы наносятся с помощью дозаторов (шприцев). Это позволяет дозировать количество клеящего состава, что важно для обеспечения высокого качества контактного соединения.

3.8. Материалы для подвижных контактов

Все контактные материалы при работе подвергаются износу (разрушению). Принято различать механический, химический и электрический износы.

Механический износ связан с истиранием и деформированием материалов контактирующих поверхностей вследствие приложения определенной силы при ударе контактов и последующего контактного нажатия. Он зависит от свойств материала и конструкции контактного устройства.

Химический износ (коррозия) обусловлен химическим взаимодействием контактных материалов с окружающей средой, т.е. появлением на их поверхности оксидных, сульфидных, карбонатных и других пленок с плохой электропроводностью. Все металли-

ческие изделия в процессе эксплуатации подвержены действию коррозии, однако коррозия контактных материалов протекает значительно активнее по причине разогрева контактов до высоких температур. Для повышения стойкости к коррозии в контактном устройстве создается вакуум или среда инертного газа, а контактные поверхности покрываются более стойкими к коррозии металлами.

Электрический износ (электрическая эрозия или обгорание) наблюдается только в разрывных и частично скользящих контактах. Это связано с полярностью контактов и сводится к испарению и переносу из-за воздействия электрической дуги в случае разрыва контакта частиц контактного материала. В результате на одной контактной поверхности образуются наросты, а на другой — углубления (кратеры). При переносе металла с анода на катод между ними могут возникать иглы, которые препятствуют размыканию контакта и нарушают его работу. При относительно больших плотностях тока может произойти сваривание контактных поверхностей. Наиболее активно эрозия проявляется в цепях постоянного тока.

К контактным материалам предъявляются следующие требования:

- низкое переходное электрическое сопротивление (сопротивление в месте соприкосновения контактных поверхностей);
- стойкость к износу;
- постоянство переходного сопротивления в процессе работы.

Наиболее ответственными контактами, применяемыми в электротехнике, являются контакты, служащие для периодического замыкания и размыкания электрических цепей (скользящие и размыкающие).

3.8.1. Материалы для скользящих контактов

Скользящие контакты обеспечивают переход электрического тока от неподвижной части устройства к подвижной. При работе скользящих контактов их поверхности подвергаются механическому износу и коррозии.

Материалы для пружинных скользящих контактов должны обладать следующими свойствами:

- высокая прочность и твердость;
- высокая упругость;
- низкое удельное электрическое сопротивление;
- малое падение напряжения на контакте;
- высокая стойкость к истиранию;
- способность работать на больших скоростях;
- стойкость к окислению.

К скользящим контактам относятся пружинные металлические и электротехнические угольные.

В качестве пружинных металлических контактных материалов применяют твердотянутую электролитическую медь, специальные сорта бронз (кадмиевые, кадмиево-оловянистые, бериллиевые), а также материалы соединения серебро — оксид кадмия.

Основное применение пружинные контактные материалы находят в проволочных потенциометрах, реостатах, переключателях.

Электротехнические угольные контактные материалы широко используют для изготовления щеток электрических машин, угольных электродов для гальванических элементов, дуговых печей и т.д.

Материалы для электротехнических щеток выбираются в зависимости от конструкции машины и режима ее работы. Промышленность выпускает щетки различных марок: графитные (Г); угольно-графитные (УГ); металлографитные, т.е. содержащие металлический порошок (М и МГ); электрографитированные, т.е. подвергнутые графитированию (ЭГ). Для этих целей используются прессованные композиции из угля, графита, бронз и некоторых металлов, подвергнутых специальной термической обработке.

Основные свойства электротехнических угольных материалов представлены в табл. 3.8.

3.8.2. Материалы для размыкающих контактов

Материалы для размыкающих контактов работают в сложных условиях, поскольку в процессе работы между контактными поверхностями размыкающих контактов могут возникать электрические разряды в виде искры или дуги. Этот процесс сопровождается электрической эрозией,[1] которая является причиной нарушения нормальной работы соответствующего прибора. На поверхностях размыкающих контактов образуются оксидные пленки, поэтому они также подвержены коррозии или химическому износу.

Материалы для размыкающих контактов должны:

- обладать низким значением удельного электрического сопротивления;
- обладать малым падением напряжения на контактах;
- обладать стойкостью к механическому и электрическому износу;

---

[1] Эрозия (от *лат.* erosio — разъединение) — постепенное разрушение поверхности металлических изделий в потоке газа или жидкости, а также под влиянием механических воздействий, электрических разрядов и т.д.

• не допускать эрозии (обгорания) контактирующих поверхностей;

• не допускать приваривания контактных поверхностей друг к другу под действием электрической дуги при размыкании контактов;

• обеспечивать постоянство контактного электрического сопротивления;

• легко обрабатываться;

• иметь низкую стоимость.

Выбор материалов для размыкающих контактов ведут по значению коммутируемого тока или по мощности размыкания электрических цепей.

По значению коммутируемого тока размыкающие контакты подразделяют на слаботочные (работающие при токах до 10 А) и сильноточные (работающие при токах, более 10 А).

По мощности размыкания электрических цепей размыкающие контакты подразделяют на слаботочные (маломощные) и сильноточные (мощные).

Слаботочные (маломощные) размыкающие контакты изготавливают из благородных и тугоплавких металлов и сплавов на их основе типа твердых растворов (основные свойства этих материалов приведены в подразд. 3.5.1, 3.5.2).

В широкой номенклатуре контактов применяется *чистое серебро*, которое обеспечивает высокую электропроводность и переходное электрическое сопротивление, однако имеет недостаточную стойкость к эрозии. К тому же серебряные контактные поверхности легко свариваются между собой. Чистое серебро не используют также для особо точных размыкающих контактов с малой силой контактного нажатия (малонагруженных) и в сочетании с материалами, содержащими серу (например, резина, эбонит).

Большей стойкостью к эрозии, по сравнению с чистым серебром, обладают сплавы серебра с медью, однако в малонагруженных контактах они корродируют.

Сплавы *серебро—кадмий* отличаются высокой эрозионной стойкостью вследствие высокой скорости гашения дуги между контактами за счет паров кадмия и кислорода, однако контакты из этих сплавов требуют больших контактных нажатий. Такой материал, содержащий 2...12 % массы окиси кадмия, получают при нагревании бинарного сплава серебро—кадмий в окислительной среде.

Сплавы *серебро—магний—никель* с добавками золота и циркония удачно сочетают в себе свойства упругого и контактного материалов. Это позволяет успешно использовать их как единые детали контакт—пружина, что весьма ценно в малогабаритных и миниатюрных устройствах.

У этих сплавов такое же переходное электрическое сопротивление, как у серебра.

Слаботочные размыкающие контакты из серебра и его сплавов используют в устройствах электронной техники, работающих в бездуговом режиме; приборах автоматики; аппаратуре авиационного и морского оборудования.

Золото обладает коррозионной стойкостью к образованию сернистых пленок при комнатной температуре и нагревании, однако оно склонно к дугообразованию и даже при малых токах на золотых контактах в результате эрозии образуются иглы и наросты. Поэтому *золото в чистом виде* применяют для изготовления прецизионных контактов, которые работают при малых напряжениях и малом контактном нажатии. В качестве контактного материала золото используют в основном в виде сплавов с платиной, серебром, никелем, цирконием, которые имеют повышенную твердость, хорошую коррозионную и эрозионную стойкость.

Платина в чистом виде редко применяется для изготовления контактов. Она служит хорошей основой для ряда контактных сплавов, так как не окисляется на воздухе и не образует сернистых пленок, а также обеспечивает платиновым контактам стабильное переходное сопротивление.

Наибольшее распространение получили сплавы платины с никелем, серебром, золотом, иридием, которые, обладая повышенной твердостью и удельным электрическим сопротивлением, применяются в прецизионных реле, работающих без дуговых разрядов, контрольных реле авиационного электрооборудования; малогабаритных и миниатюрных реле радиоэлектронной аппаратуры.

Вольфрам давно получил распространение в качестве контактного материала благодаря ряду свойств, удовлетворяющих совокупности наиболее нужных характеристик контактных материалов. Вольфрамовые контакты не свариваются во время работы, так как температура плавления вольфрама составляет 3380 °С. Стойкость вольфрама к эрозии в несколько раз больше, чем у платины. Вольфрамовые контакты не поддаются заметному механическому износу благодаря высокой твердости.

Наилучшими свойствами обладают контакты из вольфрамовой проволоки с продольно-волокнистым строением. Если зерна у нарезанных из проволоки контактов вытянуты вдоль оси контакта, то заметно повышается его износостойкость.

Легирование вольфрама молибденом повышает его твердость, удельное электрическое сопротивление и снижает тугоплавкость. Однако молибден вводят в сплав с вольфрамом в ограниченных количествах, так как молибден корродирует при комнатной температуре с образованием рыхлых оксидных пленок.

Вольфрамовые контакты применяют в контрольных реле авиационного оборудования, телеграфных и сигнальных реле, прерывателях и преобразователях тока, вакуумных или газонаполненных выключателях.

Сильноточные (мощные) размыкающие контакты изготавливают из металлокерамических материалов, получаемых методами порошковой металлургии (основные свойства металлокерамических материалов рассмотрены в подразд. 3.10). Металлокерамические контакты обладают рядом преимуществ по сравнению с обычными металлическими. Они более стойки к оплавлению, привариванию и износу; не заменимы при высоких токовых и механических нагрузках; значительно увеличивают срок службы контактов при умеренных нагрузках; повышают надежность и долговечность аппаратов при значительной экономии серебра (от 10 до 70 %).

Металлокерамические материалы для сильноточных контактов должны состоять из невзаимодействующих друг с другом компонентов, один из которых обладает значительно большей тугоплавкостью, а другой обеспечивает хорошую проводимость материала. Менее тугоплавкий компонент удерживается в порах более тугоплавкого силами поверхностного натяжения.

Композиции, содержащие серебро и медь, обеспечивают контактам высокую электро- и теплопроводность.

Композиции, содержащие тугоплавкие фазы в виде равномерных включений оксидов кадмия, меди, никеля, вольфрама, графита, препятствуют свариванию контактов, повышают их износо- и термостойкость. При этом оксид кадмия при температуре примерно 900 °С, а оксид меди при более высоких температурах, разлагаясь на кадмий и кислород и медь и кислород, увеличивают скорость гашения дуги.

Композиция серебра с никелем хорошо поддается механической обработке и обладает высокой коррозионной стойкостью.

Композиция серебра с оксидом кадмия не образует непроводящих оксидов и поэтому не требует высоких контактных давлений. Ее используют для изготовления контактов, работающих в цепях постоянного тока (300 А, 500 В). В процессе эксплуатации контакты на основе этой композиции нельзя зачищать наждачной бумагой.

Мелкодисперсные контактные материалы повышают срок службы размыкающих контактов в 1,5—3 раза, если исходные компоненты материала измельчены до размеров 0,5... 2 мкм вместо обычных размеров 50... 150 мкм.

По стойкости к свариванию (в порядке уменьшения) контактные материалы располагаются в следующем порядке: графит (С); вольфрам (W); вольфрам — молибден (W — Mo); металлокерамика вольфрам — медь (серебро) (W — Cu (Ag)); карбид вольфрама — серебро (WC — Ag); сплавы серебро — кадмий (Ag — Cd); металлокерамика серебро — оксид кадмия (оксид меди) (Ag — CdO (CuO)); серебро (медь) — графит (Ag (Cu) — C).

Сильноточные металлокерамические размыкающие контакты используются для общепромышленных целей, в частности в авиационных реле и выключателях среднего и тяжелого режимов, ав-

томатических предохранителях, контакторах, пускателях, сигнализации.

Не существует контактных материалов, удовлетворяющих всем необходимым требованиям. Удается только приблизиться к созданию материалов с совокупностью наиболее нужных характеристик. Поэтому устройства с размыкающими и скользящими контактами стремятся по возможности заменять соответствующими схемотехническими решениями. Это позволяет эксплуатировать приборы в более жестких условиях, снижает число отказов и повышает срок службы приборов.

3.9. Припои

Кроме подвижных контактов в радиоэлектронной аппаратуре широко используются и неподвижные контакты, основными из которых являются пайка, сварка и соединение контактолами. Пайку применяют не только для получения постоянного электрического контакта с малым переходным сопротивлением и хорошей механической прочностью, но и для получения вакуумплотных швов.

Специальные сплавы, применяемые при пайке, называются *припоями*. Припой представляет собой сплав, с помощью которого происходит соединение металлических деталей за счет взаимодействия жидкого припоя с поверхностными слоями металлов. Припой имеет температуру плавления ниже, чем у соединяемых металлов, и обладает способностью их смачивать. Процесс пайки сопровождается нагреванием. В результате припой плавится, растекается по поверхности соединяемых деталей, заполняя зазор между ними. На границе соприкосновения расплавленного припоя и поверхностей соединяемых деталей происходят сложные физико-химические процессы. Припой диффундирует в основной металл, а поверхностный слой основного металла растворяется в припое, образуя промежуточную прослойку. После застывания образуется неразъемное соединение.

Наличие оксидных пленок, механических и органических загрязнений на поверхностях соединяемых деталей затрудняет процесс пайки, поэтому перед пайкой соединяемые поверхности тщательно очищают, а в процессе пайки их защищают от окисления вспомогательными составами, называемыми флюсами (см. подразд. 5.2.9).

Припои должны обладать следующими свойствами:

- хорошая жидкотекучесть, т. е. способность легко растекаться в расплавленном состоянии и заполнять узкие зазоры и щели;
- малый интервал температур кристаллизации;
- высокая механическая прочность;

• коррозионная стойкость;
• высокая электропроводность.

Припои существенно различаются по механическим свойствам.

Название марок припоев определяется металлами, входящими в них в наибольшем количестве (олово — О, свинец — С, алюминий — А, серебро — Ср, сурьма — Су, медь — М, цинк — Ц, висмут — Ви, кадмий — К). Обозначение драгоценного или редкого металла, входящего в состав припоя, присутствует в названии марки даже при малых количествах этого металла в сплаве. Марка припоя выбирается в зависимости от рода соединяемых металлов и сплавов, требуемой механической прочности, коррозионной стойкости и удельной электрической проводимости припоя (при пайке токоведущих частей).

В зависимости от температуры плавления припои подразделяются на мягкие и твердые. Различие между пайкой мягкими и твердыми припоями состоит в том, что при пайке мягкими припоями преобладает адгезия (поверхностное сцепление), которая способствует смачиванию, а при пайке твердыми припоями наряду с адгезией происходят сплавление и диффузия. С повышением температуры скорость взаимной диффузии и смачиваемость возрастают.

Мягкие припои. Мягкие припои имеют сравнительно невысокую температуру плавления (до 400 °С). Они имеют предел прочности при растяжении $\sigma_р$ не выше 50...70 МПа и в ряде случаев не обеспечивают контакту необходимую механическую прочность. Мягкими в основном являются оловянно-свинцовые припои (ПОС) с содержанием олова от 18 % (ПОС-18) до 90 % (ПОС-90). Удельная проводимость этих припоев составляет 9...13 % от удельной проводимости меди, а температурный коэффициент линейного расширения больше, чем у меди, на 60...70 %, температура плавления $T_{пл}$ = 183 °С.

Введение сурьмы повышает прочность припоя марки ПОС и уменьшает его ползучесть под нагрузкой. По содержанию сурьмы припои марки ПОС подразделяют на бессурьмянистые, малосурьмянистые (0,2...0,5 % сурьмы, например ПОССу-30-0,5) и сурьмянистые (1...5 % сурьмы, например ПОССу-40-2).

Добавка кадмия повышает проводимость и механическую прочность контакта (например, припои марки ПОСК).

Мягкие припои подразделяют также на низкотемпературные с температурой плавления $T_{пл}$ до 400 °С и легкоплавкие с температурой плавления $T_{пл}$ до 145 °С. Механическая прочность этих припоев не значительна, но они находят применение при пайке деталей, чувствительных к нагреванию (полупроводниковые приборы, тонкопленочные выводы гибридно-пленочных и многокристалльных больших интегральных микросхем). Для придания припоям таких свойств в их состав вводят индий, висмут, кадмий.

Например, сплав Вуда (50 % Bi, 25 % Pb, 12,5 % Sn, 12,5 % Cd) имеет температуру плавления всего 60,5 °С.

Состав, основные свойства и область применения мягких припоев приведены в табл. 3.9

Таблица 3.9. **Состав, основные свойства и область применения мягких припоев**

Марка припоя	Химический состав, %	Температура плавления $T_{пл}$, °С	Область применения
ПОС-30	Sn—30; Pb—68; Sb—2	256	Пайка меди, латуней, оцинкованного железа
ПОС-61	Sn—61; Pb—38,1; Sb—0,8; Bi—0,1	183	Пайка гибридно-пленочных микросхем, полупроводниковых микросхем, печатных плат, проводов радиодеталей
ПОС-61 + + 3 %Ag	Sn—61; Pb—35,9; Sb—0,1; Ag—3	190	То же
ПОС-90	Sn—90; Pb—9,7; Sb—0,3	222	Пайка деталей с гальваническими покрытиями
ПОС-47	Sn—47; Pb—36; Sb—5,5; Cd—11,5	142	Создание контактов с посеребренной и омедненной керамикой
ПОСИС-1	Sn—30; Pb—19; In—50; Ag—1	130	Пайка проводов к тонким пленкам на подложках из стекла
Сплав Вуда	Sn—12,5; Pb—25; Bi—50; Cd—12,5	65	Заливка деталей и пайка контактов, требующих пониженных температур
АВИА-1	Sn—55; Cd—20; Zn—25	200	Пайка алюминия и его сплавов
АВИА-2	Sn—40; Cd—20; Zn—25; Al—15	250	То же
ПСр-2,5	Pb—92,7; Ag—2,5	300	Пайка проводов радиодеталей, работающих при повышенных температурах; пайка элементов микроэлектроники

Разработанные для пайки алюминия и его сплавов припои, содержащие цинк, кадмий и алюминий, не нашли широкого применения в микроэлектронике.

Мягкие припои используют для пайки внутренних выводов корпусов микросхем, проволочных выводов навесных компонентов; герметизации корпусов, лужения внешних выводов корпусов микросхем, коммутационных слоев печатных плат, мест монтажа безкорпусных интегральных микросхем.

Твердые припои. Твердые припои отличаются тугоплавкостью (температура плавления составляет 500...900 °С) и высокой механической прочностью (предел прочности при растяжении $\sigma_р$ до 500 Мпа), но технология пайки при этом значительно сложнее и процесс ведется в специальных электрических печах.

Твердые припои на основе серебра (ПСр) применяют при пайке особо ответственных изделий электронной техники. Температурный интервал пайки этих припоев составляет 600... 1000 °С. Они отличаются высокими прочностью и пластичностью, стойкостью к коррозии. Серебряные припои содержат медь, цинк, кадмий и в некоторых случаях золото; содержание серебра колеблется от 25 до 70 %. Твердые припои должны отвечать следующим требованиям:

- должны обеспечивать высокую механическую прочность паяного соединения в инертной среде или вакууме без применения флюса, поскольку остатки флюса и образующиеся оксиды могут загрязнять внутреннюю поверхность электровакуумного устройства;
- не должны испаряться при нагревании и загрязнять детали, находящиеся внутри устройства;
- температура плавления припоя должна быть примерно на 100 °С выше температуры нагревания прибора $T_н$ при вакуумной откачке;
- должны обладать достаточно большими значениями электро- и теплопроводности.

Состав, основные свойства и область применения твердых припоев приведены в табл. 3.10.

В электровакуумной промышленности твердыми припоями паяют узлы электронных ламп, электровакуумных устройств, а также герметичных корпусов. Такие припои называются *электровакуумными*.

Припои для электровакуумных приборов должны помимо общих характеристик иметь температуру плавления выше (примерно на 100°С) температуры нагрева при откачке. Давление паров при температуре нагрева прибора ($T_н$ = 500... 700 °С) не должно быть выше 10^{-7} мм рт. ст.

В зависимости от допустимой температуры нагревания прибора припои предназначаются для приборов с температурой нагревания $T_н$ = 450°С или $T_н$ = 700 °С.

Таблица 3.10. **Состав, основные свойства и область применения твердых припоев**

Марка припоя	Химический состав, %	Температура плавления $T_{пл}$, °С	Область применения
ПСр-25	Ag—25; Cu—40; Zn—35	765	Пайка стальных и медных деталей
ПСр-70	Ag—70; Cu—20; Zn—10	730	Пайка серебра и платины
ПСр-36	Cu—36; Zn—64	800	Пайка латуней и бронз
ПМЦ-62	Cu—62; Zn—38	920	Пайка меди и сталей

Припои для приборов с температурой нагрева $T_н$ = 450 °С представляют собой сплавы серебро—медь—олово, серебро—медь—индий, которые часто используют в порошке, поскольку они отличаются хрупкостью.

Припои для приборов с температурой нагрева $T_н$ = 700 °С представляют собой сплавы на основе золота, палладия, никеля и меди и имеют температуру плавления $T_{пл}$ = 810...1100 °С.

Для получения электрических контактов в радиоэлектронике применяют также токопроводящие пасты, клеи, эмали, объединяемые общим названием *контактолы*. По сравнению с мягкими припоями контактолы обладают более высокой прочностью и эластичностью, лучшими антикоррозионными свойствами и более низкой плотностью. Удельное электрическое сопротивление контактолов выше, чем у мягких припоев, в 5—100 раз и более.

В зависимости от типа металлического наполнителя выделяют контактолы, содержащие серебро, палладий, никель, посеребренный никель, золото.

Контактолы — пасты, содержащие серебро, — обладают хорошей адгезией к различным материалам, высокой удельной электрической проводимостью, высокой стабильностью свойств при климатических и механических воздействиях.

Применяют их для монтажа элементов схем различного назначения.

Контактолы — пасты, содержащие палладий, — обеспечивают высокую стабильность контактных соединений практически со всеми металлами.

Применяют их для получения контактов металлов, а также некоторых полупроводниковых материалов.

Контактолы-клеи применяют для соединения металлизированных поверхностей; поверхностей, покрытых тонкими металлическими и лакосажевыми пленками, пленками композиционных материалов; для создания электрического и теплового контакта с полупроводниковыми материалами.

3.10. Металлокерамика

Металлокерамические, или порошковые, сплавы получают из металлических порошков методом их прессования и последующего спекания при температуре ниже температуры плавления исходных материалов или с частичным расплавлением наиболее тугоплавкой составляющей смеси.

Основным сырьем для получения металлокерамических изделий являются порошки вольфрама, титана, кобальта, марганца, хрома, железа, меди, олова, алюминия, ферросплавов и других металлов и сплавов.

Методами порошковой металлургии получают металлокерамические детали, твердые сплавы, фрикционные[1] и антифрикционные[2] материалы, а также полупроводниковые материалы.

Материалы и изделия, полученные методами порошковой металлургии, обладают жаропрочностью, износостойкостью, стабильными магнитными свойствами, механическими свойствами, которые незначительно уступают механическим свойствам литых и кованных заготовок.

Методами порошковой металлургии могут быть изготовлены детали, которые получают литьем, но потери при изготовлении деталей методами порошковой металлургии составляют 3...7 %, а отходы материала при литье иногда достигают 80 %. Однако методы порошковой металлургии наиболее эффективны в условиях серийного и массового производства.

Технологический процесс изготовления металлокерамических изделий состоит из следующих основных операций: приготовление порошков, приготовление смеси (шихты[3]) порошков заданного состава, дозирование шихты, формование деталей, спекание, калибрование или чеканка, отделочные операции (термическая обработка, механическая обработка, гальванопокрытие).

---

[1] Фрикционный (от *лат.* frictio — трение) — действующий под влиянием трения, трущийся, относящийся к трению.

[2] Антифрикционные (анти + *лат.* frictio — трение) — материалы, обладающие низким коэффициентом трения; предназначены для изготовления деталей, работающих в условиях трения скольжения (подшипники, вкладыши и т.д.).

[3] Шихта (от *нем.* schicht — смесь) — смесь материалов, подлежащая переработке в металлургических агрегатах.

Для получения порошков исходные материалы дробят и измельчают в шаровых (черные и цветные металлы) или вихревых (железо, медь, алюминий, серебро, губчатый титан и их сплавы) мельницах.

Измельченный материал очищают от примесей и просеивают через сито. Частицы, не прошедшие через сито, возвращаются для повторного дробления.

Полученные таким способом порошки смешивают в вибрационных или барабанных смесителях. Полученную шихту дозируют по массе или объемным способом. Для формования изделий применяют пресс-формы, которые изготавливают из прочных легированных сталей с высокой чистотой рабочих поверхностей.

Формы помещают в гидравлические или кривошипные прессы и проводят операцию прессования. В зависимости от размеров детали применяют одно- или двухстороннее прессование.

Спекание проводят в электрических или вакуумных печах в восстановительной или защитной среде для предохранения металлов от окисления. В процессе спекания сцепление частиц порошка происходит вследствие взаимной диффузии[1] атомов настолько плотно, что отдельные частицы порошка перестают существовать самостоятельно. Продолжительность процесса спекания может составлять от нескольких минут до нескольких часов, что зависит от конфигурации и размеров изделия.

При горячем прессовании процессы прессования и спекания проводят одновременно, что сокращает время спекания в 20—30 раз. После спекания заготовки калибруют или чеканят, т.е. снимают под большим давлением с помощью пресс-формы, выполненной точно по размерам готового изделия, дефектный поверхностный слой заготовки.

Широкое распространение получили металлокерамические твердые сплавы, которые обладают высокой твердостью и износостойкостью благодаря наличию в их составе карбидов вольфрама, молибдена, хрома и титана.

Применяют металлокерамические твердые сплавы для режущего и штамповочного инструмента, наплавки на быстроизнашивающиеся детали.

Для изготовления металлокерамических твердых сплавов используют мелкие порошки карбида вольфрама или карбида титана, обладающих высокой твердостью. В качестве вязких связующих материалов в смесь вводят кобальт или никель. В электродах, которые используются для герметизации корпусов микросхем ударной конденсаторной сваркой, применяют твердый сплав *элько-*

---

[1] Диффузия (от *лат.* diffusio — распространение, растекание) — проникновение атомов одного вещества в другое при их непосредственном соприкосновении.

найт. Сплав получают методом порошковой металлургии, пропитывая спресованные вольфрамовые заготовки в виде слитков цилиндрической формы расплавленной медью.

3.11. Металлические покрытия

Под действием влаги или технологических факторов изделия из металлов или сплавов изменяют цвет, внешний вид, механические и электрические свойства и могут приходить в частичную или полную негодность. Это является следствием коррозии, которая разрушает металл или сплав в результате химического или электрохимического воздействия окружающей среды.

Коррозия может быть равномерной по всей поверхности, местной и интеркристаллитной.

При *равномерной* коррозии разрушение происходит с одинаковой силой по всей поверхности металла. Равномерной коррозии подвержены чистые металлы и однофазные сплавы в агрессивных средах.

Местная коррозия представляет собой разрушение поверхности на некоторых участках металла и наблюдается при нарушении слоя покрытия.

Интеркристаллитная (межкристаллитная) коррозия — это разрушение материала по зернам.

Различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия возникает при воздействии на металл при высокой температуре находящихся в атмосфере газов и паров, а также жидких неэлектролитов (минеральное масло, керосин и др.).

Электрохимическая коррозия возникает в результате воздействия на металл электролитов — растворов солей, кислот, щелочей, дождевой, речной и морской воды.

Для защиты от коррозии, обеспечения качества, надежной работы и придания эстетичного внешнего вида на детали радиоэлектронной аппаратуры наносят защитные и декоративные покрытия.

Наибольшее распространение получили металлические, химические и лакокрасочные покрытия. Рассмотрим металлические покрытия.

Они представляют собой тонкий слой металла, нанесенный на поверхность. Металлические покрытия выполняют для защиты от коррозии, получения высокой чистоты поверхности, создания хрупкой пленки на свариваемых поверхностях и улучшения внешнего вида.

К металлическим покрытиям предъявляются следующие основные требования:

- прочное сцепление с основным металлом;

• мелкокристаллическая структура, обеспечивающая наилучшие механические свойства;

• равномерная толщина.

Технологический процесс нанесения металлических покрытий включает в себя следующие основные операции: подготовка поверхности, нанесение покрытий, промывка и сушка.

Перед нанесением покрытия поверхность подвергают:

• механической обработке для повышения чистоты поверхности, удаления неровностей и продуктов коррозии;

• обезжириванию путем промывки в органических растворителях (керосин, бензин), обработке в извести и горячих растворах щелочей;

• декопированию (легкому травлению) путем погружения детали в 5...10 %-й раствор серной или соляной кислоты на однудве минуты для удаления с поверхности детали тонких оксидных пленок и выявления структуры, что способствует лучшему сцеплению металлического покрытия с основным металлом.

Металлические покрытия могут наноситься гальваническим, вакуумным и химическим способами, а также металлизацией.

Гальванический (электролитический) способ — осаждение металлов при электролизе водных растворов соответствующих солей.

Гальванические покрытия получают под действием постоянного тока в кислых и цианистых электролитах[1].

Покрываемая деталь является отрицательным полюсом (катодом), а металлическое покрытие — положительным полюсом (анодом).

Под действием ЭДС молекулы солей в водных растворах диссоциируют на электрически заряженные (положительно и отрицательно) частицы — ионы. При этом положительные ионы движутся к катоду и осаждаются на нем, т.е. на детали, а отрицательные движутся к аноду, где происходит их рекомбинация[2] и переход металла электрода в виде положительных ионов в раствор. Перенос ионов под действием ЭДС называется *электролизом.*

Если металлическое покрытие имеет по сравнению с основным металлом более отрицательный потенциал, то такое покрытия называется *анодным.* В этом случае металлическое покрытие образует с основным металлом гальваническую пару, в которой

---

[1] Электролиты (электро + *лат.* lytos — разлагаемый) — химические вещества и системы, в которых перенос электричества осуществляется движением ионов. Этим электролиты отличаются от металлов, в которых носителями тока являются электроны.

[2] Рекомбинация (ре...+ *лат.* combinatio — соединение) — процесс, обратный ионизации. При рекомбинации ионы противоположных знаков, соединяясь, образуют нейтральную молекулу, а электрон и ионизованный атом — нейтральный атом.

металлическое покрытие, являясь анодом, разрушается и предупреждает разрушение основного металла.

К анодным покрытиям относятся цинк, кадмий, олово.

Металлическое покрытие, которое имеет более положительный потенциал, чем основной металл, называется *катодным*. В этом случае металл детали и осажденное металлическое покрытие образуют гальваническую пару, анодом в которой является основной металл детали.

При попадании влаги через дефектные места в покрытии между покрытием и основным металлом основной металл разрушается.

К катодным покрытиям относятся никель, медь, серебро.

В радиоэлектронике применяют цинкование, кадмирование, никелирование, хромирование, серебрение и лужение. Изделия из стали чаще всего покрывают цинком, кадмием, никелем или хромом, а изделия из медных сплавов — никелем, серебром, оловом. Корпуса микросхем из ковара покрывают гальваническим никелем, который может служить защитным покрытием и подслоем для последующего нанесения золотого гальванического покрытия.

Вакуумный способ заключается в нанесении тонкого слоя металла на поверхность металлических и неметаллических деталей в вакууме. При этом используют катодное распыление или вакуумное испарение.

Катодное распыление проводят в вакуумных установках. В качестве анода используют металлическую пластину, на которую закрепляют деталь. Катодом служит пластинка металла, которым эту деталь необходимо покрыть. Под действием разности потенциалов частицы с катода переносятся на анод и осаждаются на деталь. Процесс катодного распыления требует высокого напряжения (примерно 10...30 кВ) и протекает в течение нескольких часов.

Вакуумное испарение также проводят в вакуумных установках. Деталь закрепляют на держателе на определенном расстоянии от испарителя. Испаритель представляет собой вольфрамовую спираль, покрытую металлом, который подлежит испарению. Спираль нагревают в вакууме до температуры, при которой наступают интенсивное испарение и осаждение металла на деталь.

Вакуумное испарение находит более широкое применение, так как не имеет недостатков катодного распыления.

Химический способ применяют для получения металлических покрытий с помощью специальных растворов без электрического тока. Он основан на восстановлении ионов осаждаемого металла в результате взаимодействия с восстановителем. Восстановитель окисляется и отдает свои электроны. Находящиеся в растворе ионы металла присоединяют эти электроны, превращаются в атомы и осаждаются на деталь в виде металлической плен-

ки. Реакция восстановления протекает лишь на металлической поверхности.

Наиболее широко применяют химическое никелирование и химическое меднение.

Химическое никелирование позволяет покрывать детали сложной формы и внутренние поверхности, которые не доступны для покрытия гальваническим способом. В микроэлектронике химический никель наносят на детали корпусов микросхем, которые герметизируются контактными методами сварки.

Химическое меднение используют для металлизации пластмасс при изготовлении печатных плат.

Металлизация — это процесс получения толстого металлического покрытия, которое образуется при погружении деталей в расплавленный металл (горячая металлизация) или с помощью пистолета-распылителя (горячее распыление).

Горячую металлизацию применяют для получения покрытия только на металлических деталях. Для металлизации используют цинк или олово. Покрытие оловом осуществляют при выполнении монтажных работ в производстве радиоэлектронной аппаратуры для получения поверхностного электропроводного слоя и защиты от коррозии.

Горячее распыление применяют для получения металлических покрытий на металле, керамике, пластмассе, стекле, конденсаторной бумаге, тончайшей ткани, полистирольной пленке и других материалах с низкой нагревостойкостью.

Нагретый в пистолете металл распыляют на поверхности детали нейтральным газом азотом или углекислым газом.

3.12. Проводниковые изделия

Для передачи и распределения электрической энергии, соединения различных приборов и их частей, изготовления обмоток электрических машин применяют обмоточные провода, монтажные провода, установочные провода и шнуры, кабели.

Обмоточные провода. Обмоточные провода применяют для изготовления обмоток электрических машин, аппаратов и приборов.

В качестве проводникового материала в обмоточных проводах применяют медь и алюминий, свойства которых описаны в подразд. 3.3.2, 3.3.3. В зависимости от применяемой изоляции обмоточные провода выпускают с эмалевой, волокнистой, пленочной и эмалево-волокнистой изоляцией.

Обмоточные провода с эмалевой изоляцией являются наиболее перспективными, так как имеют наименьшую толщину изоляции (0,007...0,065 мм). Применяя такую проволоку, можно уве-

личить мощность электрической машины за счет большего числа витков в объеме обмотки.

Эмалевая изоляция наносится на эмалировочных станках в виде гибкого лакового покрытия.

Наибольшее применение находят провода с высокопрочными эмалевыми покрытиями на основе поливинилацеталевой и полиэфирной смол (провода марок ПЭВ и ПЭТВ с нагревостойкостью до 130 °С), а также провода с высокопрочным эмалевым покрытием на основе полиуретановой смолы (провод марки ПЭВТ луженный с нагревостойкостью до 120 °С).

Вследствие наличия заусенцев на проволоке и несовершенства технологии эмалирования в тонком слое изоляционного покрытия имеются точечные повреждения (небольшое число сквозных отверстий). На длине провода 1 м может быть от 5 до 15 точечных повреждений. Поэтому обмотки из проводов с эмалевой изоляцией пропитывают электроизоляционными лаками.

Характеристики некоторых медных и алюминиевых проводов с эмалевой изоляцией приведены в табл. 3.11.

Важнейшими характеристиками эмалированных проводов являются эластичность, нагревостойкость и электрическая прочность.

Эластичность эмалевого провода определяют по отсутствию растрескивания эмали после испытаний на растяжение. Провода диаметром более 0,38 мм навивают на стальной стержень, диаметр которого равен двум или трем диаметрам провода без эмали. Провода диаметром менее 0,38 мм подвергают растяжению до удлинения на 10 % или до его разрыва.

Нагревостойкость эмалевой изоляции определяют в результате старения образцов эмалированного провода. В зависимости от состава эмалевого покрытия образцы отрезков проволоки помещают в термостат и выдерживают при температуре 105, 125, 155 или 200 °С в течение 24 ч. После теплового старения и охлаждения до комнатной температуры отрезки провода диаметром более 0,38 мм навивают на круглый стальной стержень определенного диаметра. Отрезки проводов меньшего диаметра подвергают растяжению до удлинения на 10 % или до разрыва. После этих испытаний на поверхности эмали провода не должно наблюдаться ее растрескивания.

Нагревостойкость эмалевой изоляции на алюминиевых проводах в среднем на 6...8 °С выше, чем нагревостойкость соответствующих эмалей на медных проводах вследствие меньшего каталитического воздействия алюминия на органическое эмалевое покрытие.

Электрическая прочность эмалированных проводов определяется пробивным напряжением. Пробивное напряжение измеряют на двух скрученных друг с другом отрезках проводов длиной 200 мм. Число скруток на длине 200 мм определяется в зависимости от

Таблица 3.11. **Характеристики некоторых медных и алюминиевых проводов с эмалевой изоляцией**

Марка провода	Диаметр жилы (без изоляции), мм	Толщина слоя изоляции (с одной стороны), мм	Характеристика провода	Область применения
		Медные		
ПЭЛ	0,02 ... 2,44	0,0075 ... 0,05	Провод, изолированный эмалью на высыхающих маслах	Для катушек в электрических аппаратах и приборах. Наибольшая допустимая температура — 150 °С
ПЭВ-1	0,05 ... 2,44	0,012 ... 0,05	Провод, изолированный высокопрочный эмалью (винифлекс)	Для обмоток в электрических машинах и аппаратах. Наибольшая допустимая температур — 110 °С
ПЭВТЛ-1	0,06 ... 1,0	0,010 ... 0,05	Провод, изолированный высокопрочной полиуретановой эмалью повышенной теплоемкости, лудящийся	Для обмоток в электрических машинах и аппаратах. Наибольшая допустимая температура 120 °С. Эмаль при пайке не требует зачистки, так как она плавится и служит флюсом
ПЭВТЛ-2	0,06 ... 1,0	0,015 ... 0,065	Провод, изолированный высокопрочной полиуретановой эмалью повышенной теплоемкости, лудящийся, с утолщенным слоем эмали	То же

Окончание табл. 3.11

Марка провода	Диаметр жилы (без изоляции), мм	Толщина слоя изоляции (с одной стороны), мм	Характеристика провода	Область применения
ПЭВТ	0,06...2,44	0,015...0,065	Провод, изолированный высокопрочной теплостойкой полиэфирной эмалью	Для обмоток в электрических машинах и аппаратах. Наибольшая допустимая температура — 130° С
		Алюминиевые		
ПЭЛ	0,03...0,55	0,007...0,025	Провод, изолированный эмалью на высыхающих маслах	Для катушек в электрических аппаратах и приборах. Наибольшая допустимая температура — 105 °С
ПЭВА	0,82...2,44	0,015...0,065	Провод, изолированный высокопрочной эмалью (винифлекс)	Для обмоток в электрических машинах.Наибольшая допустимая температура — 110 °С
ПЭЛРА	0,08...2,44	0,015...0,065	Провод, изолированный высокопрочной эмалью (полиимидно-резольной)	Для катушек в электрических аппаратах и приборах. Наибольшая допустимая температура 105 °С

Таблица 3.12. **Значения пробивного напряжения скрученных проводов различных материалов с эмалевой изоляцией**

Диаметр провода (по меди), мм	Число скруток на длине 200 мм	Наименьшее пробивное напряжение скрученных проводов различных материалов с эмалевой изоляцией, В			
		ПЭЛ	ПЭВ-1	ПЭВТЛ-1	ПЭТВ
0,05...0,07	60	350	350	350	450
0,15...0,20	33	550	600	600	800
0,21...0,41	25	800	800	800	1200
0,86...1,35	15	1000	1200	1200	1800
1,4...2,44	8	1250	1400	—	—

диаметра провода. Число скруток уменьшается с увеличением диаметра провода. Значения пробивного напряжения скрученных проводов различных материалов с эмалевой изоляцией приведены в табл. 3.12.

Обмоточные провода с волокнистой изоляцией имеют бóльшую толщину изоляции (0,05...0,17 мм) по сравнению с эмалированными проводами.

К обмоточным проводам с волокнистой изоляцией предъявляются следующие требования:

- отсутствие просветов между нитями обмоток;
- отсутствие нитей при навивании провода на стальной стержень, диаметр которого равен пяти диаметрам провода с волокнистой изоляцией в два слоя, или при навивании провода с однослойной изоляцией на стержень, диаметр которого равен десяти диаметрам провода.

В качестве волокнистой изоляции применяют пряжу: хлопчатобумажную, шелковую, из капроновых, асбестовых, лавсановых и стеклянных волокон.

Наибольшая нагревостойкость обмоточных проводов достигается применением стеклянной и асбестовой пряжи, подклеиваемой к поверхности провода с помощью глифталевых и кремнийорганических лаков, которые обладают повышенной стойкостью к нагреванию.

Характеристики некоторых медных и алюминиевых проводов с волокнистой и пленочной изоляцией представлены в табл. 3.13.

Обмоточные провода с волокнистой обмоткой обладают невысокими электроизоляционными свойствами, так как все виды волокнистой изоляции гигроскопичны, т.е. поглощают влагу из воздуха; обмотки из проводов с волокнистой изоляцией требуют

Таблица 3.13. **Характеристики некоторых медных и алюминиевых проводов с волокнистой и пленочной изоляцией**

Марка провода	Диаметр провода без изоляции, мм	Толщина слоя изоляции (на одну сторону), мм	Характеристика
		Медные	
ПБ	1,0...5,2	0,15...0,30	Провод, изолированный несколькими слоями кабельной бумаги
ПБО	0,2...2,1	0,05...0,07	Провод, изолированный одним слоем обмотки из хлопчатобумажной пряжи
ПБОО	1,0...5,2	0,42	Провод, изолированный одним слоем обмотки и оплетки из хлопчатобумажной пряжи
ПШД	Прямоугольного сечения 0,83×3,53	0,07...0,08	Провод, изолированный двумя слоями обмотки из натурального шелка
ПСД	0,31...5,2	0,11...0,165	Провод, изолированный двумя слоями обмотки из стекловолокна, пропитанный теплостойким глифталевым лаком
		Алюминиевые	
АПБ	1,35...8,0	0,15...0,90	Провод круглого или прямоугольного сечения, изолированный несколькими слоями обмотки из лент кабельной бумаги
АПБД	Меньшая сторона — от 2,1 до 5,5; большая — от 4,1 до 14,5	0,165...0,220	Провод круглого или прямоугольного сечения, изолированный двумя слоями обмотки из хлопчатобумажной пряжи
АПСД	1,62...5,2	0,125...0,150	Провод круглого или прямоугольного сечения, изолированный двумя слоями обмотки из стекловолокна, пропитанный теплостойким лаком

тщательной сушки и пропитки изоляционными лаками или компаундами; пробивное напряжение проводов с шелковой изоляцией — 450...600 В, с хлопчатобумажной изоляцией — 700... 1000 В, с асбестовой изоляцией — 450... 500 В.

Обмоточные провода с пленочной изоляцией используют при изготовлении обмоток трансформаторов. В качестве пленочной изоляции применяют бумажную ленту, хорошо пропитанную минеральным маслом. Проволока с пленочной бумажной изоляцией обеспечивает высокую электрическую прочность обмотки трансформаторов. Для повышения механической прочности изоляции из бумажной ленты ее покрывают хлопчатобумажной или капроновой пряжей.

Характеристики некоторых медных и алюминиевых проводов с пленочной изоляцией представлены в табл. 3.13.

У обмоточных проводов с эмалево-волокнистой изоляцией поверх слоя эмали наносят обмотку из хлопчатобумажной, шелковой, капроновой или стеклянной пряжи. Наибольшей механической прочностью обладает обмотка из лавсановых волокон. Обмотка из стеклянной пряжи обладает повышенной нагревостойкостью. Электрическая прочность таких проводов определяется электрической прочностью воздуха, заключенного между волокнами, а также электрической прочностью эмалевой изоляции.

Обмоточные провода с эмалево-волокнистой изоляцией применяют для изготовления тяговых, шахтных электродвигателей, электрических машин и аппаратов, которые эксплуатируются в более тяжелых условиях и требуют защиты эмалевой изоляции.

Характеристики медных обмоточных проводов с эмалево-волокнистой изоляцией приведены в табл. 3.14.

Монтажные провода. Монтажные провода состоят из медных или алюминиевых жил, которые покрывают изоляционной резиной или полихлорвиниловым пластикатом, а также хлопчатобумажной, шелковой или капроновой пряжей и синтетической пленкой. Наибольшей гибкостью обладают многопроволочные провода, жила которых состоит из большого числа тонких проволок. Монтажные провода выпускают с луженными медными жилами, что облегчает пайку проводов.

Монтажные провода с резиновой и полихлорвиниловой изоляцией могут применяться в электрических устройствах и аппаратах с напряжением до 380 В переменного тока и до 500 В постоянного тока.

Большинство монтажных проводов с волокнистой изоляцией (хлопчатобумажной, шелковой и др.) может применяться при напряжениях до 60...100 В переменного тока, а некоторые из них — только до 20 В переменного тока.

Для распознавания монтажных проводов их изоляционные оболочки обычно окрашивают в разные цвета.

Таблица 3.14. **Характеристики медных обмоточных проводов с эмалево-волокнистой изоляцией**

Марка провода	Диаметр провода без изоляции, мм	Толщина слоя изоляции (на одну сторону), мм	Характеристика
ПЭЛБО	0,1 ... 2,1	0,062 ... 0,105	Провод, изолированный эмалью и одним слоем обмотки из хлопчатобумажной ткани
ПЭЛКО	0,2 ... 2,1	0,062 ... 0,105	Провод, изолированный эмалью и одним слоем обмотки из капроновой пряжи
ПЭЛШО	0,05 ... 2,1	0,035 ... 0,078	Провод, изолированный масляной эмалью и одним слоем обмотки из натурального шелка
ПЭТСО	0,31 ... 2,10	0,10 ... 0,12	Провод, изолированный теплостойкой (глифталь) эмалью и одним слоем обмотки из стеклянной пряжи
ПЭТКСО	0,38 ... 1,56	0,08 ... 0,10	Провод, изолированный нагревостойкой кремний-органичесокй эмалью и одним слоем обмотки из стеклянной пряжи

Монтажные провода маркируют в соответствии с электрической принципиальной и монтажной схемами при помощи липких лент и бирок, которые надевают на их концы.

Технологический процесс монтажа электрических соединений при помощи монтажных проводов состоит из подготовки проводов к монтажу, механического закрепления монтажных проводов, пайки мест присоединения жил проводов, проверки правильности монтажа.

Подготовка монтажных проводов состоит в резке проводов необходимой длины, зачистке концов и закреплении изоляции на конце провода.

Волокнистую изоляцию, которая не содержит в своем составе асбеста или стекловолокна, удаляют обжигом. С тонких многожильных проводов сначала снимают оболочку, а покрытые эма-

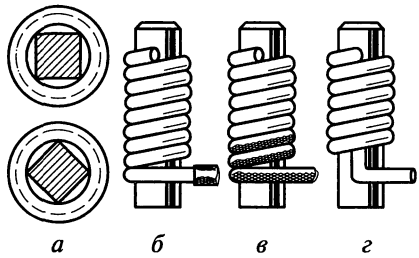


Рис. 3.5. Соединение накруткой:

а — поперечное сечение выводов; *б* — обычное (немодифицированное) соединение; *в* — модифицированное соединение; *г* — бандажное соединение

лью тонкие жилы провода нагревают в течение 4...6 с и опускают в раствор 10%-го нашатырного спирта. Жилы провода, с которых снята изоляция, зачищают ножом или с помощью специального приспособления до металлического блеска. Разлохмаченные концы изоляции проклеивают нитроклеем, надевают на них полихлорвиниловые и другие трубки, накладывают ниточный бандаж, опрессовывают концы в пластмассовые наконечники.

При монтаже устройств вычислительной техники применяют жгуты из проводов, которые связывают и укладывают в определенном порядке. Раскладку жгутов производят на специальных плоских и пространственных шаблонах.

Для электрического монтажа кроме паяных и сварных соединений применяют накрутку с натягом определенного числа витков одножильного провода вокруг штырькового (рис. 3.5).

Характеристики некоторых медных монтажных проводов приведены в табл. 3.15.

Таблица 3.15. **Характеристики некоторых медных монтажных проводов**

Марка провода	Сечение провода (по меди), мм^2	Характеристика	Область применения
МР	0,35...1,5	Однопроволочный с резиновой изоляцией	Для жесткого монтажа при напряжении до 380 В переменного тока и до 500 В постоянного тока в интервале температур от –40 до +65 °С
МРГ	0,35...1,50	Многопроволочный с резиновой изоляцией	Для жесткого монтажа при напряжении до 380 В переменного тока и до 500 В постоянного тока

Окончание табл. 3.15

Марка провода	Сечение провода (по меди), мм^2	Характеристика	Область применения
			в интервале температур от –40 до +65 °С — где нужна повышенная гибкость провода
ПМВ	0,20...0,75	Однопроволочный с поливинилхлоридной изоляцией, влагостойкий	Для жесткого монтажа при повышенной влажности при напряжении до 380 В переменного тока и до 500 В постоянного тока в интервале температур от –55 до +55 °С
ПМОВ	0,20...0,75	Однопроволочный, изолированный обмоткой из хлопчатобумажной пряжи и поливинилхлоридным пластикатом	То же
МГВ	0,10...1,0	Многопроволочный, изолированный поливинилхлоридным пластикатом	Для жесткого монтажа при повышенной влажности при напряжении до 380 В переменного тока и до 500 В постоянного тока в интервале температур от –55 до +55 °С и для проволоки к аккумуляторам в интервале температур от –50 до +70 °С
МГСЛ	0,20...1,5	Многопроволочный, изолированный двойной обмоткой и оплеткой из стеклянной пряжи, лакированный	Для жесткого монтажа при повышенной влажности при напряжении до 380 В переменного тока и до 500 В постоянного тока в интервале температур от –55 до +55 °С и для проволоки к аккумуляторам в интервале температур от –50 до +100 °С

Установочные провода и шнуры. Установочные провода и шнуры служат для распределения электрической энергии, а также для присоединения электродвигателей, светильников и других потребителей тока к сети. Токопроводящие жилы установочных проводов и шнуров изготавливают из медной и алюминиевой проволоки. Для обеспечения бóльшей гибкости жилы шнуров и некоторых типов проводов делают многопроволочными. Провода и шнуры с полихлорвиниловой изоляцией выпускают без защитных оболочек (рис. 3.6).

Жилы проводов изолируют электроизоляционной резиной (рис. 3.7) или полихлорвиниловым пластикатом. Провода с полихлорвиниловой изоляцией обладают высокой водостойкостью, маслостойкостью и негорючестью, что обеспечивает им широкое применение. Изоляцию покрывают защитной оплеткой из хлопчатобумажной или шелковой пряжи.

У некоторых проводов защитную оплетку пропитывают противогнилостным составом. В отдельных конструкциях проводов защитную оплетку изготавливают из стальных оцинкованных проволочек для защиты от легких механических воздействий. Установочные провода выпускают одно-, двух-, трех-, четырех- и многожильными на напряжение 220, 380, 500, 2000 и 3000 В переменного тока.

Шнуры выпускают двухжильными, т.е. состоящими из двух изолированных и свитых друг с другом жил (рис. 3.8). Шнуры изготавливают на напряжение до 220 В переменного тока.

В марках проводов и шнуров буквы обозначают конструктивную часть и вид изоляции провода или шнура, а цифры — напряжение, для которого может применяться данный провод. Напри-

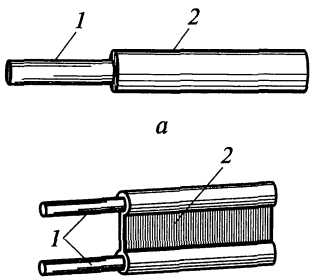


Рис. 3.6. Установочные провода с полихлорвиниловой изоляцией:

а — марка ПВ; *б* — марка ППВ (ленточный двухжильный провод); *1* — однопроволочная жила; *2* — изоляция из полихлорвинилового пластиката

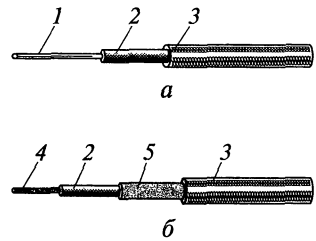


Рис. 3.7. Установочные провода с резиновой изоляцией:

а — марка ПР; *б* — марка ПРГ; *1* — однопроволочная жила; *2* — изоляция из вулканизированной резины; *3* — оплетка из хлопчатобумажной ткани; *4* — многопроволочная жила; *5* — покрытие (обмотка) из прорезиненной ленты

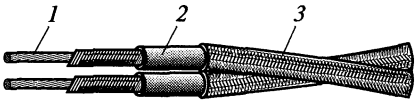


Рис. 3.8. Шнур марки ШР с резиновой изоляцией:

1 — многопроволочная жила; *2* — изоляция из вулканизированной резины; *3* — оплетка из хлопчатобумажной крученой пряжи

мер, провод марки ПР-500 состоит из медной жилы с резиновой изоляцией и может быть использован в установках с номинальным напряжением, которое не превышает 500 В переменного тока.

Характеристики некоторых установочных проводов и шнуров приведены в табл. 3.16.

Таблица 3.16. **Характеристики некоторых установочных проводов и шнуров**

Марка провода	Число жил и сечение, мм^2	Характеристика	Область применения
		С резиновой изоляцией	
ПР	1 0,75...400	Провод медный с резиновой изоляцией в оплетке из хлопчатобумажной пряжи, пропитанной противогнилостным составом	Силовые и осветительные сети внутри помещений и вне зданий при напряжении 500 В переменного тока (ПР-500) до 3000 В переменного тока (ПР-3000)
АПР	1 2,5...400	Провод алюминиевый с резиновой изоляцией в оплетке из хлопчатобумажной пряжи, пропитанной противогнилостным составом	Силовые и осветительные сети внутри помещений и вне зданий при номинальном напряжении 500 В переменного тока
АПРТО	1...4 2,5...400	Провод, состоящий из алюминиевой жилы с резиновой изоляцией и оплеткой из хлопчатобумажной пряжи, пропитанной противогнилостным составом	Силовые и осветительные сети (прокладки в стальных трубах и металлических рукавах) при напряжении до 500 В переменного тока (АПРТО-500)
РКГМ	1 (жила из тонких проволок) 0,75... 95	Провод медный гибкий, жила изолирована нагревостойкой кремнийорганиче-	Выводы электродвигателей и аппаратов напряжением до 380 В с повышенными ра-

Окончание табл. 3.16

Марка провода	Число жил и сечение, мм^2	Характеристика	Область применения
		ской резиной, поверх которой имеется оплетка из стекловолокна, пропитанная кремнийорганическим лаком	бочими температурами (до 180 °С)
ШР	2 (жила из тонких проволок) 0,75...1,5	Шнур из двух гибких медных жил с резиновой изоляцией, поверх которой имеется непропитанная оплетка из хлопчато-бумажной пряжи	Осветительные сети напряжением до 220 В и для присоединения переносных токоприемников
		С полихлорвиниловой изоляцией	
ПВ	1 0,75...120	Провод с медной жилой, изолированной полихлорвиниловым пластиком	Осветительные и силовые сети внутри помещений при температуре выше 40 °С, в сырых и особо сырых помещениях и для вторичных целей
АПВ	1 0,75... 120	Провод с алюминиевой жилой, изолированной полихлорвиниловым пластиком	То же
ППВ	2...3 0,75... 6,0	Провод ленточный с медными жилами, уложенными параллельно и заключенными в полихлорвиниловую изоляцию	Осветительные и силовые сети внутри помещений при температуре выше 40 °С, в сырых и особо сырых помещениях для осветительных целей
АППВ	2...3 0,75...6,0	Провод ленточный с алюминиевыми жилами, уложенными параллельно и заключенными в полихлорвиниловую изоляцию	То же

Кабели. Силовые кабели применяют для передачи и распределения электрической энергии. Токопроводящие жилы кабелей изготавливают из мягкой медной проволоки (марка ММ), а также из алюминиевой мягкой или твердой проволоки (марки АМ и АТ).

Токопроводящие жилы сечением до 16 мм^2 включительно изготавливают однопроволочными. Начиная с сечения 25 мм^2 и выше, жилы кабелей изготавливают многопроволочными, что необходимо для обеспечения определенной гибкости кабелей. Сечения токопроводящих жил могут иметь круглую, секторную или сегментную форму (рис. 3.9). В одножильных кабелях применяют жилы круглой формы, в двухжильных — круглой и сегментной форм, а в трех- и четырехжильных — секторной формы.

Для передачи и распределения электрической энергии в установках с напряжением до 500, 3000 и 6000 В переменного тока применяют кабели с резиновой (рис. 3.10) и пластмассовой (рис. 3.11) изоляцией.

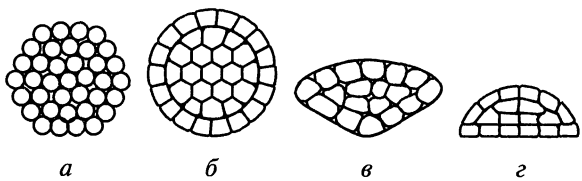


Рис. 3.9. Многопроволочные жилы кабелей:

а — круглая неуплотненная жила; *б* — круглая уплотненная жила; *в* — секторная уплотненная жила; *г* — сегментная уплотненная жила

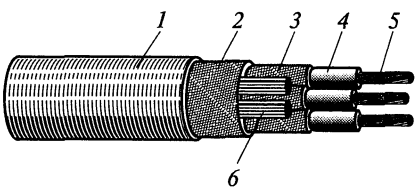


Рис. 3.10. Силовой кабель с резиновой изоляцией в свинцовой оболочке, небронированный (марка СРГ):

1 — свинцовая оболочка; *2* — поясная изоляция; *3* — покрытие (обмотка) из прорезиненной ленты; *4* — изоляция из вулканизированной резины; *5* — медная многопроволочная жила; *6* — междуфазное заполнение

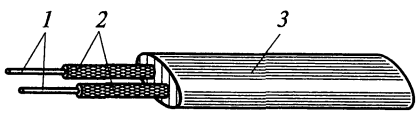


Рис. 3.11. Силовой кабель с резиновой изоляцией жил в оболочке из полихлорвинилового пластиката:

1 — однопроволочные жилы; *2* — изоляция жил из вулканизированной резины; *3* — оболочка из полихлорвинилового пластиката

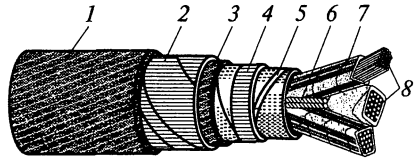


Рис. 3.12. Силовой кабель с бумажной изоляцией жил в свинцовой оболочке, бронированный (марка СБ):

1 — верхний защитный покров из грубой пропитанной пряжи; *2* — броневой покров из стальных лент; *3* — защитный покров (нижняя подушка); *4* — свинцовая оболочка; *5* — поясная изоляция; *6* — междуфазное заполнение; *7* — бумажная пропитанная изоляция; *8* — медные многопроволочные жилы

На напряжение 1, 3, 6, 20, 35 кВ и выше выпускают силовые кабели с бумажной изоляцией (рис. 3.12).

Каждая из жил в кабеле имеет изоляцию, состоящую из нескольких слоев кабельной бумаги толщиной 0,125 или 0,175 мм, пропитанной вязким электроизоляционным составом из масла и растворенной в нем канифоли.

Контрольные вопросы

1. Какими механическими свойствами обладают проводниковые материалы?
2. В каких единицах измеряют относительное удлинение и сужение?
3. Как рассчитывают температурный коэффициент линейного расширения?
4. Как связаны между собой удельное электрическое сопротивление ρ и удельная электрическая проводимость γ?
5. Какие материалы высокой проводимости вы знаете, где их применяют?
6. Какой металл является электротехническим стандартом?
7. Где используют материалы высокого сопротивления?
8. При каких условиях некоторые материалы переходят в сверхпроводящее состояние?
9. Какие материалы относятся к неметаллическим проводникам, как их получают?
10. Что представляют собой контактолы и в чем их назначение?
11. Какие материалы используют для разрывных контактов?
12. Как наносят металлические покрытия?

Глава 4

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Полупроводниковые материалы обладают проводимостью, которой можно управлять, изменяя напряжение, температуру, освещенность и другие факторы. По способности проводить электрический ток полупроводники занимают промежуточное положение между проводниками и диэлектриками. Способность материалов проводить электрический ток характеризуется удельным электрическим сопротивлением ρ или удельной электрической проводимостью γ. Диапазон значений удельного электрического сопротивления ρ для проводников составляет от $1{,}6 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ Ом · м при комнатной температуре. Для низкочастотных изоляционных материалов удельное электрическое сопротивление ρ изменяется от $10^6 ... 10^8$ до $10^{14} ... 10^{16}$ Ом · м. Удельное электрическое сопротивление для полупроводников составляет $10^{-6} ... 10^9$ Ом · м. Эти границы условны и в определенном диапазоне перекрываются, что связано с особенностями этих групп материалов.

Одной из особенностей полупроводниковых материалов является их поведение при изменении температуры. У проводниковых материалов при температуре, стремящейся к нулю, удельная электрическая проводимость γ увеличивается, а при переходе в сверхпроводящее состояние — приобретает бесконечно большие значения (рис. 4.1). В отличие от проводников у полупроводников при уменьшении температуры их удельная электрическая проводимость уменьшается, а при стремлении температуры к нулю (по Кельвину) полупроводники прекращают проводить электрический ток и переходят в разряд диэлектриков. При повышении температуры удельная электрическая проводимость у полупроводников резко увеличивается. Такой характер поведения полупроводников при изменении температуры позволяет использовать теплоту для управления их удельной электрической проводимостью.

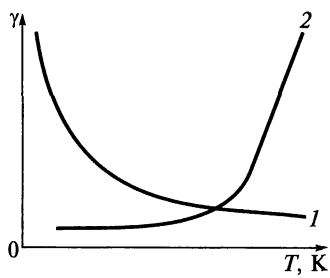


Рис. 4.1. Зависимость удельной электрической проводимости металлов (*1*) и полупроводников (*2*) от температуры

Поведение полупроводника зависит также от его внутренней структуры. В проводниковых материалах проводимость связана с появлением свобод-

ных зарядов, что вызвано изменением температуры и внутренним строением проводника. Для появления свободных носителей заряда в полупроводниковом материале требуется внешняя энергия (тепловая, механическая нагрузка, облучение ядерными частицами, электрическое и магнитное поля и т.д.). Если носители заряда появились под действием теплоты, то они называются *равновесными*. В результате воздействия на полупроводник других видов энергии образуются дополнительные — *неравновесные* — носители зарядов.

Электропроводность полупроводника резко изменяется при введении в него даже незначительного числа атомов примесного вещества. Она зависит не только от количества, но и от вида постороннего элемента. Например, при введении в химически чистый германий 0,001 % мышьяка его удельная проводимость увеличивается в 10 000 раз.

Полупроводники допускают обратное преобразование электрической энергии в тепловую, световую или механическую.

4.1. Свойства полупроводников

Свойства полупроводниковых материалов характеризуются собственной и примесной проводимостью полупроводников; электропроводностью полупроводников; оптическими и фотоэлектрическими явлениями в полупроводниках; электронными процессами на поверхности полупроводников; контактными явлениями в полупроводниках.

Собственная и примесная проводимости полупроводников. Собственная проводимость полупроводников может быть рассмотрена на примере кремния, который является элементом IV группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Эти элементы образуют алмазоподобную модификацию гранецентрированной кубической решетки, в которой каждый атом, расположенный в узле кристаллической решетки, окружен четырьмя другими атомами и связан с ними ковалентной связью. Так как при ковалентной связи каждый внешний электрон принадлежит одновременно двум атомам, то внешние оболочки атомов содержат по восемь электронов. При этом все электроны внешних оболочек участвуют в образовании ковалентных связей и свободные носители, создающие электропроводность, отсутствуют (рис. 4.2, *а*). Для того чтобы электрон превратился в свободный носитель заряда, необходимо сообщить ему дополнительную энергию, достаточную для разрыва ковалентной связи. Такая энергия определяется шириной запрещенной зоны и называется *энергией активации* ΔW_a (рис. 4.3).

При разрыве ковалентной связи освободившийся электрон под действием тепловой энергии хаотически движется по объему полу-

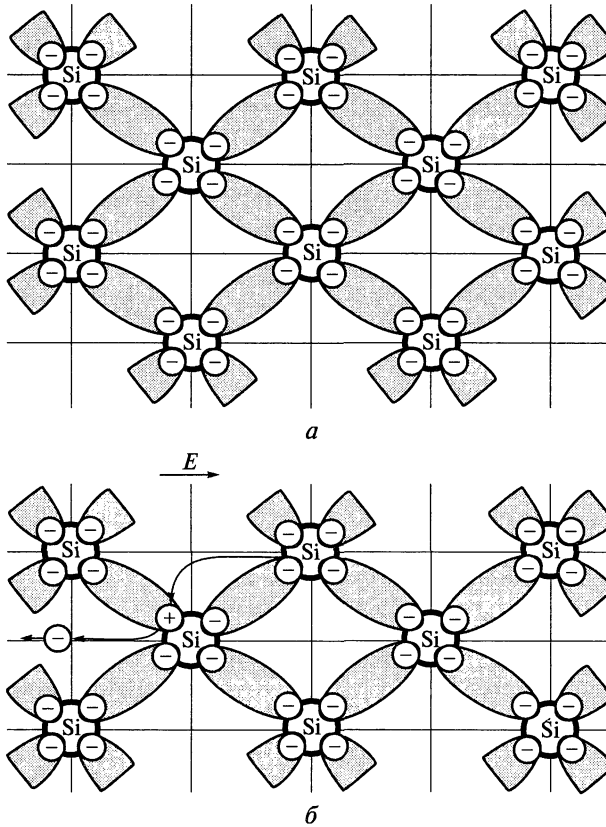


Рис. 4.2. Модель кристаллической решетки кремния:

а — при отсутствии внешнего электрического поля; *б* — при приложении внешнего электрического поля; *E* — напряженность внешнего электрического поля

проводника. На месте оторвавшегося электрона остается положительно заряженная незаполненная связь с зарядом, который равен заряду электрона, называемая *дыркой*. На зонной диаграмме (см. рис. 4.3) электрону соответствует зона проводимости (свободная зона) ΔW_c, а дырке — незанятое электроном состояние в валентной зоне ΔW_v. При отсутствии внешнего электрического поля дырка, как и электрон, совершает хаотические движения. При этом сама дырка, в отличие от электрона, не перемещается по кристаллу. Ее движение связано с тем, что за счет энергии тепловых колебаний решетки электрон соседней ковалентной связи может заполнить свободную ковалентную связь в атоме с дыркой. В результате этого атом, у которого заполняются все связи, становится нейтральным, а в атоме, потерявшем электрон, образуется дырка (рис. 4.2, *б*). Таким образом, создается впечатление движения дырок.

При действии на полупроводник внешнего электрического поля электрон, обладая отрицательным зарядом, перемещается в направлении, противоположном направлению внешнего поля, достигая скорости v. Отношение средней скорости электрона к напряженности электрического поля E называется *подвижностью электрона* μ_n, м^2/(В · с):

$$\mu_n = v/E.$$

Подвижность электронов и дырок в собственном проводнике может быть различна, так как механизм перемещения в электрическом поле свободных электронов и электронов, которые перемещаются из ковалентных связей по незаполненным связям дырок, различен.

Подвижность электронов, как правило, выше подвижности дырок. Для кремния $\mu_n = 0{,}145$ м^2/(В · с), $\mu_p = 0{,}04$ м^2/(В · с) (μ_p — дырочная электропроводность).

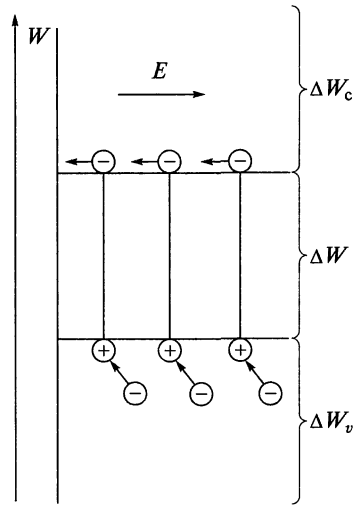


Рис. 4.3. Диаграмма зонной структуры собственного проводника:

ΔW_c — зона проводимости (свободная зона); ΔW — запрещающая зона; ΔW_v — валентная зона; ΔW — энергия электрона; E — напряженность внешнего электрического поля

Концентрация свободных электронов n в полупроводнике, в отличие от металлов, значительно ниже концентрации атомов. Например, собственная концентрация носителей заряда в кремнии составляет $3 \cdot 10^{16}$ м$^{-3}$ при концентрации атомов $5 \cdot 10^{28}$ м$^{-3}$.

Процесс образования свободных отрицательно заряженных электронов проводимости и положительно заряженных дырок проводимости называется *генерацией электронно-дырочных пар.*

Одновременно с генерацией электронно-дырочных пар в проводнике происходит и обратный процесс, когда электроны возвращаются из зоны проводимости в валентную зону с выделением энергии ΔW. Этот процесс называется *рекомбинацией* носителей зарядов.

Проводимость полупроводника, которая возникает в результате разрыва собственных ковалентных связей, называется *собственной.*

Собственная электропроводность полупроводника γ складывается из электронной электропроводности γ_n и дырочной электропроводности γ_p:

$$\gamma = \gamma_n + \gamma_p.$$

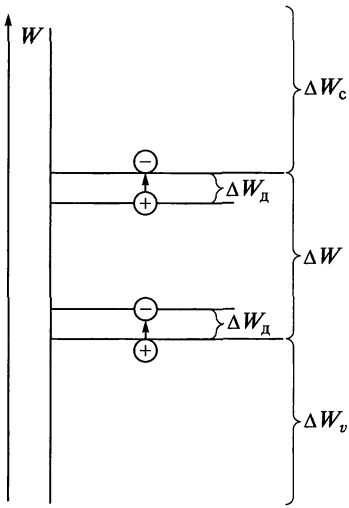


Рис. 4.4. Диаграмма зонной структуры примесного полупроводника:

ΔW_c — зона проводимости; ΔW — запрещенная зона; ΔW_v — валентная зона; ΔW — энергия электрона; $\Delta W_д$ — дополнительный энергетический уровень

Примесная проводимость полупроводников обусловлена несовершенством кристаллической структуры полупроводника. Дефекты в кристаллической решетке вызывают образование дополнительных энергетических уровней внутри запрещенной зоны (рис. 4.4). Благодаря этому для перехода электрона с дополнительного уровня в зону проводимости или из валентной зоны на дополнительный уровень требуется энергия меньше ширины запрещенной зоны ΔW. В случае перехода электрона с дополнительного энергетического уровня в зону проводимости появляется дополнительный электрон проводимости. При переходе электрона с валентной зоны на дополнительный энергетический уровень образуется дополнительная дырка проводимости.

Если в кристаллической решетке кремния находится атом примеси, который представляет собой элемент V группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, например фосфор (рис. 4.5), то четыре из пяти валентных электронов фосфора будут участвовать в формировании ковалентных связей с соседними атомами основного элемента кремния. Пятый валентный электрон фосфора связан только со своим атомом, и прочность этой связи намного меньше прочности ковалентной связи. Для перехода этого электрона на дополнительный энергетический уровень $W_д$ (см. рис. 4.4) требуется энергия намного меньше энергии запрещенной зоны ΔW.

Для валентного электрона в кремнии энергия ионизации $W_д$ = = 0,044 эВ, а энергия запрещенной зоны ΔW = 1,12 эВ. Оторвавшийся от атома фосфора пятый электрон превращается в электрон проводимости. На месте оторвавшегося электрона образуется дырка, которую не могут заполнить электроны других атомов фосфора, так как концентрация его в кремнии очень мала и его атомы расположены далеко друг от друга. Следовательно, дырка остается неподвижной, дырочная проводимость в таком полупроводнике отсутствует и его проводимость носит электронный характер.

Полупроводники с преобладанием электронной электропроводности называются *электронными*, или *n*-типа (*n* — niegativ — отрицательный). Электроны в полупроводнике *n*-типа называются

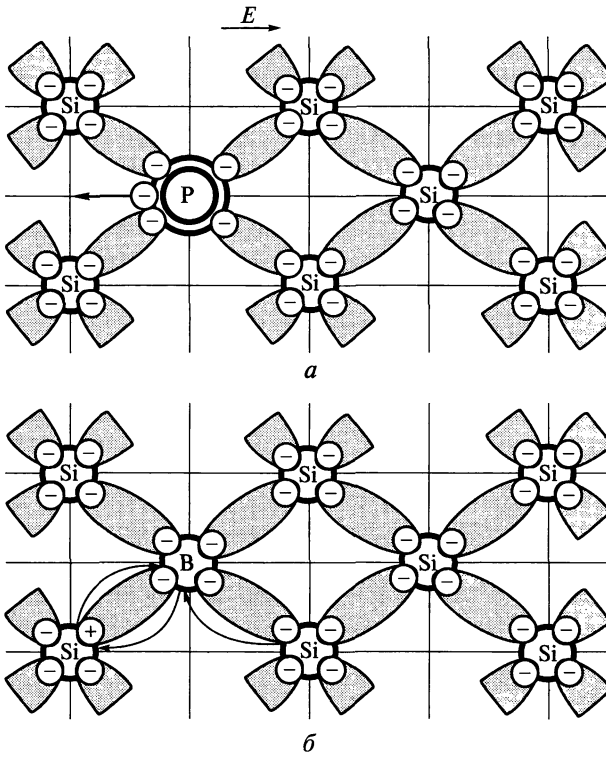


Рис. 4.5. Модели кристаллической решетки донорного (*а*) и акцепторного (*б*) полупроводников:

E — напряженность внешнего электрического поля

основными носителями заряда, а дырки — *неосновными носителями* заряда.

Дефекты, которые вызывают появление в полупроводнике дополнительных свободных электронов, называются *донорами*, а электропроводность, обусловленная донорной примесью, называется *электронной*. Дополнительные энергетические уровни $\Delta W_д$ при электронной проводимости расположены вблизи зоны проводимости (свободной зоны) ΔW_c (см. рис. 4.4).

Если в кристаллической решетке кремния находится атом примеси, который представляет собой элемент III группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, например атом бора, то все три валентных электрона участвуют в образовании ковалентных связей с кремнием, а одна связь кремния остается незаполненной. Эту связь можно заполнить электроном соседнего атома кремния, образовав четвертую ковалентную связь с примесным атомом бора. Для этого электрон должен получить энергию ΔW_a,

значительно меньшую, чем энергия запрещенной зоны ΔW (см. рис. 4.4). Энергия активации (ионизации) для бора $\Delta W_a = 0{,}046$ эВ.

Приняв дополнительный электрон, атом бора ионизируется и становится отрицательным ионом. При этом одна из четырех связей соседнего атома кремния остается незавершенной, т.е. образуется дырка. В результате тепловых колебаний решетки эта незавершенная связь может быть заполнена электроном соседнего атома, образуя новую дырку. Таким образом, в результате исчезновения одних дырок и образования других происходит хаотичное движение дырок в пределах кристалла, которые являются носителями заряда. Поэтому электропроводность полупроводника носит дырочный характер.

Дефекты, которые вызывают появление в полупроводнике дополнительных дырок проводимости, называются *акцепторными*, а электропроводность, обусловленная акцепторной примесью, — *дырочной*. Энергетические уровни акцепторных дефектов ΔW_a, как правило, находятся вблизи потолка валентной зоны ΔW_v. Соответственно полупроводники с преобладанием дырочной электропроводности называются *дырочными*, или *p*-типа (*p* — positive — положительный). В полупроводнике *p*-типа основными носителями заряда являются дырки, а неосновными — электроны.

Введение примесей в полупроводник приводит к появлению примесной электропроводности, возникающей в результате ионизации атомов примесей. В отличие от собственной примесная электропроводность образуется благодаря наличию носителей заряда только одного знака (электронов в полупроводниках *n*-типа и дырок в полупроводниках *p*-типа).

Возможность управления величиной и типом электропроводности полупроводников в результате введения примесей лежит в основе создания всех полупроводниковых приборов.

Процесс контролируемого введения в полупроводник необходимых примесей называется *легированием*.

Если примеси внедряются между узлами кристаллической решетки, то они называются *примесями внедрения*. При этом тип проводимости определяется в основном относительными размерами атома. Если атом примеси замещает атом полупроводника и занимает его место в узле кристаллической решетки, то такие примеси называются *примесями замещения*.

Атомы многих примесей могут и замещать атомы полупроводника в узлах кристаллической решетки, и внедряться в междоузлие. Такие примеси называются *амфотерными*. Они могут быть донорами и акцепторами.

Реальные полупроводниковые материалы содержат донорные и акцепторные примеси. Если концентрация донорных примесей $N_д$ больше концентрации акцепторных примесей N_a, то концентрация свободных электронов будет больше концентрации дырок ($n > p$).

Электроны являются основными носителями, а дырки — неосновными, и в полупроводнике преобладает электронная электропроводность. Когда концентрация акцепторных примесей N_a больше концентрации донорных примесей $N_д$, то основными носителями заряда становятся дырки и в полупроводнике преобладает дырочная электропроводность.

Примеси, которые не оказывают влияния на электропроводность полупроводников, называются *нейтральными.*

На свойства полупроводниковых материалов оказывают влияние также и другие дефекты кристаллической структуры: дислокации[1], вакансии[2] и др. Но управлять электропроводностью полупроводников, используя эти дефекты, невозможно. Поэтому стремятся получать полупроводниковые материалы с минимально возможным содержанием дефектов кристаллической структуры, а затем производят легирование.

Электропроводность полупроводников. При отсутствии внешнего электрического поля носители заряда в полупроводнике (электроны и дырки) совершают хаотичные движения в пределах кристалла. В результате приложения внешнего поля электроны начинают двигаться в направлении, противоположном направлению поля, а дырки — в направлении поля.

В собственном полупроводнике носителями заряда являются свободные электроны и дырки, концентрации которых одинаковы. При наличии внешнего поля плотность электронной составляющей тока J_n, протекающего через собственный полупроводник, выражается уравнением

$$J_n = nev_n,$$

где n — концентрация электронов зоны проводимости; e — заряд электрона; v_n — дрейфовая[3] скорость электронов.

Аналогично дырочная составляющая плотности тока для собственного полупроводника определяется выражением

$$J_p = pev_p,$$

где p — концентрация дырок; e — заряд дырки; v_p — дрейфовая скорость дырок.

---

[1] Дислокация (от *позднелат.* dislocatio — смещение) — местное нарушение периодического чередования атомных плоскостей в кристаллах, образующееся в процессе их роста или пластической деформации.

[2] Вакансия (от *фр.* vacance, *лат.* vacans — пустующий, свободный) — узел в кристаллической решетке твердого тела, не занятый атомом или ионом.

[3] Дрейф (от *гол.* drijven — гнать, плавать) — медленное направленное перемещение заряженных частиц, налагающееся на более быстрое беспорядочное (тепловое) движение.

Плотность тока, проходящего через собственный полупроводник, равняется сумме электронной и дырочной составляющих плотности тока:

$$J = J_n + J_p = nev_n + pev_p.$$

Удельная электропроводность полупроводника, обусловленная электронами, с учетом подвижности электронов μ_n выражается уравнением

$$\gamma_n = ne\mu_n,$$

где $\mu_n = v_n / E$, м^2/(В · с).

Удельная электропроводность, обусловленная дырками, выражается уравнением

$$\gamma_p = ne\mu_p,$$

где $\mu_p = v_p / E$, м^2/(В · с).

Удельная электропроводность собственного полупроводника $\gamma_{соб}$ определяется суммой электронной γ_n и дырочной γ_p удельных электропроводностей:

$$\gamma_{соб} = \gamma_n + \gamma_p = ne\mu_n + ne\mu_p.$$

Для полупроводника с собственной проводимостью $n = p$.

Удельная электропроводность полупроводника n-типа определяется суммой примесной $\gamma_{пр}$ и собственной $\gamma_{соб}$ удельных электропроводностей:

$$\gamma_n = \gamma_{пр} + \gamma_{соб}.$$

Примесная удельная электропроводность определяется по формуле

$$\gamma_{пр} = n_д e\mu_n,$$

где $n_д$ — концентрация свободных электронов, образовавшаяся за счет ионизации донорной примеси, т.е. в результате перехода электронов с донорных уровней в зону проводимости.

Таким образом, удельная электропроводность полупроводника n-типа

$$\gamma_n = n_д e\mu_n + ne\mu_n + ne\mu_p.$$

При комнатной температуре у германия и кремния собственная удельная электропроводность $\gamma_{соб}$ значительно меньше примесной удельной электропроводности $\gamma_{пр}$, так как донорная примесь полностью ионизована, а собственная электропроводность

проявляется слабо. При повышении температуры собственная удельная электропроводность увеличивается и в определенный момент становится больше примесной. Например, для германия с $\rho = 0{,}1$ Ом · м собственная электропроводность начинает преобладать над примесной при температуре 90 °С, а с $\rho = 10^{-5}$ Ом · м — при температуре 500 °С.

Для полупроводника *p*-типа удельная электропроводность также определяется суммой примесной $\gamma_{пр}$ и собственной $\gamma_{соб}$ удельных электропроводностей:

$$\gamma_p = \gamma_{пр} + \gamma_{соб}.$$

Примесная удельная электропроводность

$$\gamma_{пр} = p_a e \mu_p,$$

где p_a — концентрация дырок, образовавшихся за счет ионизации акцепторной примеси, т. е. в результате перехода электронов из валентной зоны на акцепторные уровни.

Удельная электропроводность полупроводников определяется концентрацией свободных носителей заряда и их подвижностью. Подвижность носителей заряда μ определяется их эффективной массой, скоростью и частотой столкновений с узлами и дефектами кристаллической решетки и зависит от температуры. Поэтому на характер зависимости электропроводности полупроводников от температуры основное влияние оказывает концентрация носителей заряда.

При комнатной температуре концентрация примесных носителей заряда преобладает над собственной. При дальнейшем повышении температуры происходит истощение примеси, т. е. все валентные электроны примеси переходят в зону проводимости и рост проводимости прекращается (рис. 4.6, участок *2—3*). Проводимость остается постоянной до тех пор, пока температура не повысится настолько, что тепловой энергии станет достаточно, чтобы собственные электроны могли перейти в зону проводимости (свободную зону) ΔW_c, преодолев запрещенную зону ΔW. Благодаря этому переходу концентрация носителей заряда начинает резко возрастать за счет собственных электронов (см. рис. 4.6, участок *3—4*). Концентрация

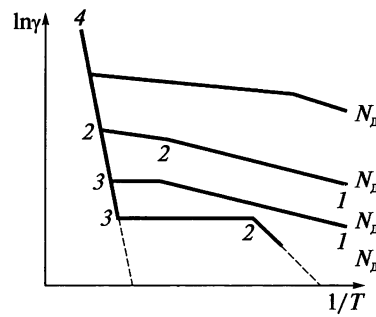


Рис. 4.6. Теоретическая зависимость проводимости полупроводников от температуры при различных концентрациях донорных примесей ($N_{д4} > N_{д3} > N_{д2} > N_{д1}$)

собственных атомов полупроводника на несколько порядков больше концентрации атомов примесей, поэтому собственная проводимость при этой температуре значительно больше примесной. Следовательно, собственная проводимость является определяющей.

При высоких температурах полупроводники по проводимости приближаются к проводникам.

При большой концентрации примесей зона дополнительных энергетических уровней сливается с зоной проводимости. В этом случае уже при комнатной температуре все валентные электроны примеси находятся в зоне проводимости, являясь носителями зарядов, и их концентрация не зависит от температуры. Такой проводник называется *вырожденным* примесным полупроводником. В таком полупроводнике концентрация примесей не влияет на собственную проводимость.

Повышение проводимости полупроводников с ростом температуры свидетельствует о том, что полупроводники обладают отрицательным температурным коэффициентом удельного электрического сопротивления КТρ. Эту зависимость используют для создания полупроводниковых первичных преобразователей температуры — термисторов. Собственная электрическая проводимость кремния и германия проявляется при сравнительно низких температурах, поэтому температурный диапазон большинства полупроводниковых приборов невелик (до 100... 150 °С).

Оптические и фотоэлектрические явления в полупроводниках. При прохождении света через полупроводник частицы света (фотоны[1]) частично отражаются, а частично поглощаются электронами и атомами кристаллической решетки. Степень поглощения электромагнитной энергии характеризуется коэффициентом поглощения α. Значение, обратное коэффициенту поглощения $1/\alpha$, равно толщине слоя полупроводника, при прохождении через который интенсивность света уменьшается в e раз ($e = 2{,}72$).

Поглотив фотон, электрон переходит на более высокий энергетический уровень. Для перехода в зону проводимости электрону необходимо поглотить фотон, энергия которого достаточна для преодоления запрещенной зоны ΔW. Энергия такого фотона определяется из соотношения

$$W = g\nu = hc/\lambda,$$

где h — постоянная Планка ($h = 4{,}14 \cdot 10^{-15}$ эВ · с); ν — частота падающего света; c — скорость света ($c = 3 \cdot 10^8$ м/с); λ — длина волны падающего света.

---

[1] Фотон (от *гр.* photos — свет) — частица света, квант электромагнитного поля, одна из элементарных частиц с нулевой массой и спином, равным 1. Свет представляет собой поток фотонов. Фотонами называют также и рентгеновские кванты.

Например, кремний поглощает свет с длиной волны меньше $\lambda =$ $= 1{,}1$ мкм.

Максимальная длина волны, которую поглощает полупроводник, называется *длинноволновой*, или *красной*, границей. С учетом того что ширина запрещенной зоны различных полупроводников находится в интервале от 0,1 до 3 эВ, пороговая длина поглощаемого света может находиться в различных частях спектра: инфракрасной, видимой, ультрафиолетовой.

Если электромагнитной энергии фотона достаточно для перехода электрона валентной зоны в зону проводимости, то такой переход называется *прямым*. Если поглощенной энергии фотона недостаточно для перехода электрона в зону проводимости и необходимую дополнительную энергию он получает за счет тепловых колебании, то такой переход называется *непрямым*.

Поглощение света в полупроводнике приводит к появлению дополнительных при данной температуре неравновесных носителей заряда, что повышает его электропроводность.

Проводимость, вызванная действием света, называется *фотопроводимостью*.

При увеличении интенсивности облучения число свободных носителей заряда в полупроводнике возрастает. Одновременно увеличивается и интенсивность процесса рекомбинации. Возрастание процессов генерации и рекомбинации идет до тех пор, пока между ними не установится динамическое равновесие. Этот процесс называется *релаксацией*[1] фотопроводимости. Время, необходимое для рекомбинации появившихся при облучении неравновесных носителей заряда, для различных полупроводников составляет от нескольких наносекунд до нескольких часов. Время, за которое концентрация неравновесных носителей заряда уменьшается в e раз, называется *эффективным временем жизни неравновесных носителей заряда* τ. Если время жизни свободных электронов в полупроводнике равно τ, то в единицу времени число электронов в зоне проводимости уменьшается на $\Delta n/\tau$, где Δn — изменение концентрации неравновесных носителей ($\Delta n = n - n_0$).

Зависимость электропроводности полупроводниковых материалов от освещения используют для создания фоточувствительных приборов, которые работают в широком диапазоне длин волн (от длинных инфракрасных до коротких ультрафиолетовых).

Процесс воздействия света на полупроводник имеет обратимый характер. При обратном переходе электрона из верхнего состояния в нижнее освободившаяся энергия также может быть вы-

---

[1] Релаксация (от *лат.* relaxtio — уменьшение напряжения, ослабление) — процесс постепенного возвращения в состояние равновесия какой-либо системы, выведенной из такого состояния, после прекращения действия факторов, выведших ее из состояния равновесия.

делена в виде кванта света. Такое свечение не является тепловым (равновесным). Среди неравновесных излучений особое место занимает люминесценция.

Электронные процессы на поверхности полупроводников. Реальная поверхность полупроводникового кристалла отличается не только от его модели, но и от объемной структуры реального кристалла. На реальной поверхности полупроводника присутствуют различные макро- и микроскопические дефекты. Их появление вызвано следующими причинами:

- появление на поверхности дефектов (дефекты дислокации, дефекты упаковки) в процессе выращивания полупроводникового кристалла и осаждения эпитаксиальных слоев;
- нарушение поверхностного слоя в процессе механической обработки (резка слитков на пластины, шлифовка, полировка пластин), в результате чего происходит нарушение периодичности поверхностных слоев;
- поглощение поверхностью полупроводника (адсорбция[1]) из окружающей среды посторонних молекул, атомов, ионов. Это поглощение может происходить под действием электрического поля (физическая адсорбция) или в процессе химических реакций (хемосорбция);
- наличие у реальных кристаллов полупроводников конечных размеров, что приводит к обрыву кристаллической решетки на поверхности. В результате у атомов, расположенных в поверхностном слое кристалла, не все ковалентные связи завершены. Поэтому на энергетической диаграмме (рис. 4.7) поверхности полупроводника, в отличие от его объема, имеются дополнительные энергетические уровни, лежащие в запрещенной зоне (рис. 4.7, *а*). Время перехода носителей заряда на поверхностные уровни полупроводника составляет примерно 10^{-8} с, поэтому их называют *быстрыми состояниями.* Через быстрые состояния осуществляется поверхностная рекомбинация;
- наличие оксидных пленок на поверхности полупроводника также является причиной для образования дополнительных поверхностных уровней (рис. 4.7, *б*). Время перехода свободных носителей заряда на эти уровни составляет от 10^{-3} с до нескольких суток. Длительность перехода на эти уровни связана с тем, что для прохождения электрона через оксидную пленку необходимо значительное время. Такие уровни называются *медленными состояниями.*

Наличие поверхностных дефектов приводит к тому, что свойства поверхности полупроводника могут значительно отличаться от свойств его объема.

---

[1] Адсорбция (*от лат.* ad — на, у, при + sorbere — поглощать, всасывать) — поглощение вещества из раствора или газа поверхностным слоем жидкости или твердого тела.

Поверхностные уровни могут захватывать электроны и дырки, которые локализуются на поверхности полупроводника. В результате электростатического взаимодействия локализованных на поверхности электронов с носителями заряда в объеме полупроводника возникает пространственный заряд. Появление пространственного заряда приводит к возникновению электрического поля в этом слое и соответственно к искривлению энергетических зон.

Толщина слоя пространственного заряда зависит от плотности поверхностных уровней и концентрации свободных носителей заряда в полупроводнике. При плотности поверхностных уровней порядка 10^{15} м$^{-2}$ и концентрации свободных носителей заряда 10^{22} м$^{-3}$ область пространственного заряда в полупроводнике распространяется на глубину примерно 10^{-6} м.

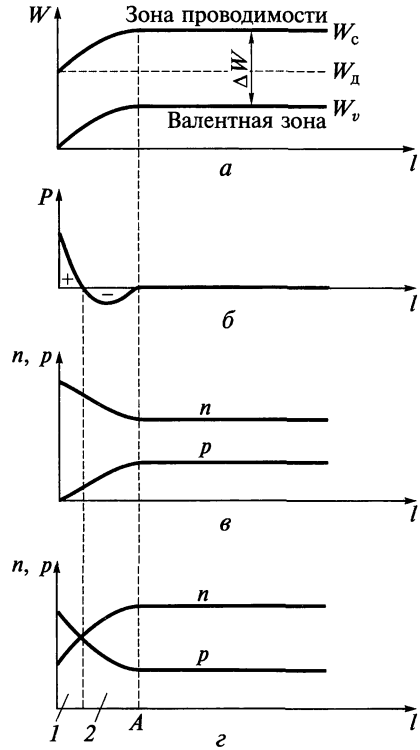


Рис. 4.7. Диаграммы поверхностных явлений в полупроводниках:

а — энергетические зоны; *б* — распределение объемного заряда; *в* — распределение концентрации носителей заряда в полупроводнике *n*-типа; *г* — распределение концентрации носителей заряда в полупроводнике *p*-типа; *1* — электропроводность *n*-типа; *2* — электропроводность *p*-типа

Появление поверхностных зарядов ухудшает частотные свойства полупроводниковых материалов, поэтому для изготовления высокочастотных полупроводниковых приборов необходимо предъявлять жесткие требования к качеству поверхности используемых полупроводниковых материалов, ее чистоте и совершенству приборов и кристаллической структуры.

Чтобы исключить адсорбцию посторонних элементов, используют чистые технологические среды и материалы, соприкасающиеся с поверхностью полупроводника в процессе производства приборов и интегральных схем.

Контактные явления в полупроводниках. Контактные явления в полупроводниках возникают вокруг границы раздела контактного электрического поля. Воздействие его на поверхностные слои полупроводника аналогично воздействию некоторого внешнего электрического поля.

Если одна область полупроводника обладает электронной проводимостью, а другая — дырочной, то граница между этими областями называется *электронно-дырочным переходом*, или *p—n-переходом*. Получить *p—n*-переход при механическом соприкосновении полупроводников с различным типом проводимости невозможно. Для получения *p—n*-перехода одну часть полупроводника легируют донорной, а другую — акцепторной примесью. В результате одна часть полупроводника обладает электронной проводимостью, а другая — дырочной. При соприкосновении электроны диффундируют в *p*-область, где велика концентрация дырок, и рекомбинируют с дырками. Аналогично дырки диффундируют в *n*-область, где велика концентрация электронов. В результате этого у границы раздела *n*-области остаются нескомпенсированные ионы донорной примеси, которые создают объемный положительный заряд. У границы раздела *p*-области нескомпенсированные ионы акцепторов создают объемный отрицательный заряд. Таким образом, в области раздела полупроводников *n*-типа и *p*-типа образуется зона, содержащая свободные носители заряда. Эта область составляет толщину *p—n*-перехода. При этом образовавшийся положительный объемный заряд нескомпенсированных ионов донорной примеси препятствует дальнейшей диффузии дырок из *p*-области в *n*-область.

Отрицательный объемный заряд ионов акцепторной примеси препятствует диффузии электронов в *p*-область. Таким образом, нескомпенсированные ионы примеси создают на границе раздела потенциальный барьер для основных носителей заряда. Для преодоления этого барьера основные носители заряда должны обладать достаточной кинетической энергией. С помощью приложения внешнего поля высоту потенциального барьера можно увеличивать или уменьшать, меняя полярность.

4.2. Простые полупроводники

Простыми называются такие полупроводники, основной состав которых образован атомами одного химического элемента.

Большинство полупроводниковых материалов представляют собой кристаллические твердые вещества с упорядоченной периодической структурой. Кристаллические вещества состоят из элементарных ячеек (решеток). Элементарная ячейка представляет собой наименьший объем кристаллического вещества в виде параллелепипеда, перемещая который вдоль трех независимых направлений, можно получить кристалл.

Простая кубическая элементарная ячейка (рис. 4.8) состоит из атомов, расположенных в вершинах куба. Типичным материалом с такой структурой является хлористый цезий, в решетке которо-

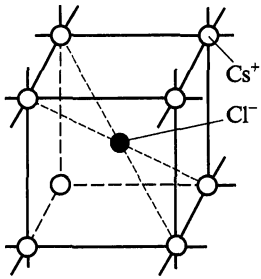


Рис. 4.8. Элементарная кубическая ячейка (решетка) хлористого цезия

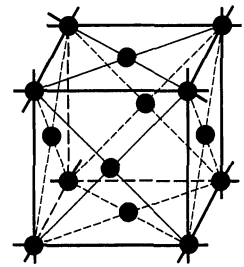


Рис. 4.9. Элементарная гранецентрированная кубическая ячейка

го последовательно чередуются положительные ионы цезия и отрицательные ионы хлора.

Если атомы располагаются не только в вершинах куба, но и в середине каждой грани (рис. 4.9), то материал имеет гранецентрированную кубическую ячейку (решетку). Типичным материалом с такой структурой являются хлористый натрий (поваренная соль) и алюминий.

Большинство полупроводниковых материалов после кристаллизации имеют решетку типа алмаза, которая представляет собой модификацию гранецентрированной кубической решетки. В решетке этого типа ребра элементарной ячейки не совпадают с направлениями валентных связей. Одна из граней кристалла с решеткой типа алмаза показана на рис. 4.10.

Монокристаллические вещества обладают анизотропностью, т.е. свойства кристаллов изменяются в зависимости от направления кристаллографических осей (см. подразд. 1.2). Поэтому при использовании монокристаллических материалов в различных технологических процессах иногда необходимо задавать ориентацию кристаллографических плоскостей.

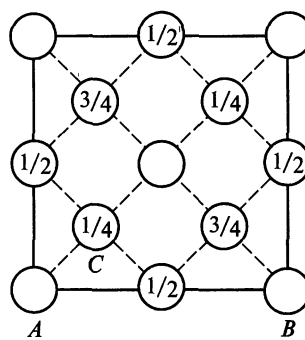


Рис. 4.10. Грань кристалла с решеткой типа алмаза

При производстве полупроводниковых микросхем используют свойства материала в направлении определенных кристаллографических плоскостей, поэтому резку полупроводниковых слитков проводят по этим плоскостям.

4.2.1. Германий

В 1870 г. существование германия и его основные свойства были предсказаны Д. И. Менделеевым в описании элемента эка-силиция. Это предсказание подтвердил в 1886 г. немецкий химик К. Винклер, обнаружив эка-силиций в минеральном сырье и назвав его германием (Ge) в честь своей родины.

В земной коре содержание германия невелико — примерно 0,001 %. Германий почти не имеет своих руд. Единственная руда германид содержит меди, железа и цинка гораздо больше германия. В ничтожных количествах (0,01 ... 0,5 %) германий содержится в цинковых рудах, угольной пыли, золе, саже и морской воде. Он рассеян в силикатах, сульфидных минералах, а также в минералах, представляющих собой сульфасоли. В свинцово-цинковых рудах, например, содержание германия составляет примерно 10 г/т, а в йодно-колчеданных рудах — от 1 до 10 г/т. В редко встречающихся минералах германий может присутствовать в значительных количествах. Например, в аргиродите содержится 5 ... 7 % германия, в реньерите — до 7 %. Большое количество германия (до 100 г/т) содержится в бурых сортах угля.

Получают германий в результате сложного технологического процесса из продуктов сгорания бурого угля. Окончательным продуктом этого процесса является монокристаллический германий в виде слитков. Технологический процесс получения монокристаллического германия состоит из следующих основных процессов:

- получение тетрахлорида германия и его очистка (тетрахлорид германия $GeCl_4$ образуется в процессе хлорирования и солянокислотной обработки исходного сырья);
- гидролиз тетрахлорида германия и получение из него диоксида германия GeO_2 (после очистки тетрахлорид германия дальнейшим окислением переводят в диоксид германия, который представляет собой порошок белого цвета);
- восстановление диоксида германия водородом (диоксид германия восстанавливают в среде водорода при температуре 650 ... 700 °С до элементарного поликристаллического германия в виде порошка серого цвета; поликристаллический порошковый германий получают также непосредственно из тетрахлорида германия $GeCl_4$ методом разложения этого соединения в атмосфере паров цинка при высокой температуре);

• получение поликристаллического слитка и его очистка от примесей зонной плавкой (при температуре 20 °С удельное электрическое сопротивление поликристаллического германия $\rho = 0{,}05$ Ом · м). Поликристаллический германий служит сырьем для получения монокристаллического германия, а также для получения сплавов германия с кремнием и изготовления оптических деталей. Содержание примесей в поликристаллическом германии велико, поэтому он непригоден для непосредственного потребления в полупроводниковом производстве, так как германий с собственной проводимостью должен содержать примесей до $1 \cdot 10^{19}$ м$^{-3}$ (1 атом примеси на миллиард атомов германия). Благодаря более низкой по сравнению с исходным кремнием температуре плавления и возможности использовать графитовые тигли технология очистки поликристаллического кремния проще, а качество очистки выше;

• выращивание из расплавленного поликристаллического германия слитка монокристалла германия. Для получения монокристаллического германия используют метод зонной плавки и вытягивание из расплава (эти методы очистки подробно описаны в подразд. 4.2.2).

Использование монокристаллических слитков германия в технологии изготовления полупроводниковых приборов и интегральных микросхем связано с большими потерями материала при механической обработке (резке слитков на пластины, шлифовке и полировке пластин). Поэтому широко применяют эпитаксиальные[1] пленки германия, которые получают осаждением монокристаллического германия в виде монокристаллических пленок на подложки из различных материалов (германий, кремний, кварц, сапфир).

Для нанесения эпитаксиальных слоев используют тетрахлорид германия $GeCl_4$ (прозрачную легкоподвижную жидкость) или тетраиодит германия (вещество желтого цвета). Монокристаллическую эпитаксиальную пленку германия получают в результате реакции диспропорционирования[2]

$$2GeI_2 \Leftrightarrow GeI_4 + Ge.$$

При температурах менее 400 °С эта реакция протекает преимущественно слева направо, а при более высоких температурах — справа налево.

Для производства полупроводниковых приборов используют германий электронного и дырочного типов с определенным удельным электрическим сопротивлением ρ. Тип проводимости и удельное электрическое сопротивление германия определяются коли-

---

[1] Эпитаксия (от *гр.* epi — на, над, сверх, при, после + taxis — расположение) — ориентированный рост одного кристалла на поверхности другого (подложки).

[2] Реакция диспропорционирования — реакция самоокисления—самовосстановления.

чеством введенных в исходный материал примесей. Монокристаллический германий различных марок, легированный сурьмой, мышьяком, галлием и золотом, обладает удельным электрическим сопротивлением ρ от 0,0004 до 45 Ом · м. Легирующие примеси вводят в определенных количествах в рабочий объем расплавленного кристаллического германия перед выращиванием монокристаллов.

Германий легируют нейтральными, акцепторными, донорными и создающими глубокие энергетические уровни примесями.

Нейтральные примеси не меняют тип электропроводности полупроводникового материала и количество носителей заряда в нем. К нейтральным примесям германия относятся инертные газы, аргон и элементы IV группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева: кремний, свинец, слово.

Основными *акцепторными* примесями в германии являются элементы III группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева: галлий, индий, алюминий.

Донорные уровни в германии создают элементы V группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева: мышьяк, сурьма, висмут, фосфор, а также элемент I группы — литий.

Глубокие энергетические уровни в запрещенной зоне германия образуют многие элементы I, II, V, VII и VIII групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Однако растворимость этих элементов, как правило, значительно меньше растворимости акцепторов и доноров.

Кристаллический германий — твердый хрупкий материал с характерным металлическим блеском — относится к IV группе Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Он кристаллизуется в виде кубической решетки типа алмаза с постоянной решетки $\alpha = 0{,}566$ Нм. Атомная масса $m = 72{,}59$, число атомов в единице объема составляет $4{,}45 \cdot 10^{28}$ м$^{-3}$. Ширина запрещенной зоны кремния при комнатной температуре $\Delta W = 0{,}75$ эВ; при температуре 300 К $\Delta W = 0{,}67$ эВ. Следовательно, рабочая температура полупроводниковых приборов на основе германия ниже, чем на основе кремния, и не превышает 80 °С.

Концентрация собственных носителей заряда германия $n_i = 2{,}5 \cdot 10^{19}$м$^{-3}$, собственное удельное электрическое сопротивление $\rho = 0{,}68$ Ом · м.

Электропроводность германия зависит от температуры. При низких температурах ($T < 5{,}4$ К) и высоких давлениях ($P > 11$ ГПа) германий переходит в сверхпроводящее состояние. Подвижность носителей заряда в слаболегированном германии при комнатной температуре сравнительно высока: для электронов $\mu_n = 0{,}39$ м^2/(В · с); для дырок $\mu_h = 0{,}13$ м^2/(В · с). Это позволяет использовать его для изготовления высокочастотных диодов и транзисторов.

Плотность при комнатной температуре $D = 5{,}35$ г/см^3. Температура плавления германия ниже, чем у кремния: $T_{пл} = 937$ °С. При плавлении плотность скачкообразно увеличивается примерно на 4,7 %, т.е. до $D = 5{,}57$ г/см^3, что связано с изменением межатомного расстояния при переходе германия из твердого состояния в жидкое.

При давлении 10^3 Па (760 мм рт. ст.) температура кипения германия $T_{кип} = 2700$ °С. При температуре 100 °С давление насыщенных паров $P = 0{,}13$ Па (10^{-3} мм рт. ст.); при температуре 1200 °С $P = 1{,}3$ Па (10^{-3} мм рт. ст.); при температуре 1400 °С $P = 13$ Па (10^{-1} мм рт. ст.); при температуре 1600 °С $P = 133$ Па (1,0 мм рт. ст.).

С различными материалами германий реагирует по-разному. На воздухе кристаллический германий устойчив до температуры 600 °С, при температуре выше 600 °С он окисляется до диоксида германия (GeO_2); вода на германий не действует. В соляной (HCl), азотной (HNO_3) и в холодной серной (H_2SO_4) кислотах германий не растворяется; при комнатной температуре германий активно растворяют царская водка (смесь соляной и азотной кислот), раствор перекиси водорода, различные травители (смеси кислот). В растворах кипящих щелочей KOH и NaOH германий хорошо растворяется, а в холодных — мало растворим; добавление в растворы щелочей перекиси водорода повышает растворимость германия; в расплавленных щелочах германий быстро растворяется с образованием растворимых в воде германитов. Расплавленные углекислый и азотнокислый натрий быстро растворяют германий с выделением соответствующего газа. При температуре 1000...1100 °С расплавленный германий реагирует с водородом с образованием летучих веществ типа GeH_4, GeH_6 и др. С хлором порошок германия взаимодействует при комнатной температуре, а гранулированный германий — при температуре 180 °С; при слабом нагревании германий реагирует с бромом; сероводород при температуре ниже 200 °С не взаимодействует с германием. Только при более высоких температурах, когда начинается диссоциация сероводорода, германий активно реагирует с серой с образованием моносульфида.

Германий взаимодействует с сернистым газом SO_2 при температуре 500 °С с образованием диоксида и дисульфида германия.

Германий не растворяет углерод даже при очень высоких температурах, при температуре плавления растворимость углерода в германии составляет примерно 10^8 см$^{-3}$.

Даже при нагревании до температуры 1500 °С германий не взаимодействует с кварцем, поэтому в полупроводниковом производстве широко используют графит и кварц для изготовления разнообразной технологической тары.

Для видимого света германий не прозрачен, для инфракрасных лучей — относительно прозрачен при длине волны более 1,8 мкм.

Монокристаллический германий для полупроводниковых приборов и эпитаксиальных структур выпускается в виде слитков диаметром 25...35 мм.

Маркировка германия ГЭС-3 обозначает следующее: Г — германий; Э или Д — тип проводимости (дырочный, электронный); третья буква обозначает легирующую примесь (С — сурьма, З — золото, Г — галлий); цифра, стоящая после букв, обозначает удельное электрическое сопротивление.

Основными соединениями германия являются монооксид, диоксид и тетрахлорид германия.

Монооксид германия (GeO) — неустойчивое двухвалентное соединение с аморфной структурой — образуется в процессе восстановления диоксида германия или в результате диспропорционирования. В некоторых случаях она образуется в растворах.

Монооксид германия обладает следующими свойствами: плотность $D = 4{,}4$ г/см^3; при нагревании на воздухе, начиная с температуры 600 °С, оксид диспропорционирует на элементарный германий и его диоксид; в воде не растворяется; в серной и соляной кислотах растворяется медленно.

Диоксид германия (GeO_2) — аморфное, кристаллическое вещество или смесь аморфной и гексагональной модификаций.

Аморфную (стеклообразную) модификацию с плотностью $D = 3{,}66$ г/см получают быстрым охлаждением расплавленного диоксида германия.

В присутствии катализатора стеклообразная модификация при нагревании до температуры 1000 °С переходит в кристаллическую тетрагональную с плотностью $D = 3{,}27$ г/см^3, которая при температуре 1035 °С превращается в гексагональную с плотностью $D = 4{,}28$ г/см.

Диоксид германия обладает следующими свойствами: при температуре 1200 °С плотность жидкого диоксида германия $D = 3{,}39$ г/см^3, а при температуре 1400 °С $D = 3$ г/см^3; скорость испарения при температуре 1200 °С составляет $2 \cdot 10^{-9}$ молекул/(с · см^2), а при температуре 1500 °С — $7 \cdot 10^{-7}$ молекул/(с · см^2).

Диоксид германия растворяется в соляной и серной кислотах, а также в щелочах; растворимость в воде зависит от модификации и температуры (растворимость в воде является препятствием для использования диоксида германия в качестве защитной пленки, а германия — для производства интегральных микросхем по планарной технологии).

Диоксид германия — порошок белого цвета, который используют для получения поликристаллического и монокристаллического германия. Содержание примесей (алюминия, железа, кремния, мышьяка) не превышает 10 %, хлора — 0,3 %, влаги — 4 %.

4.2.2. Кремний

Кремний (Si) — темно-серый кристаллический материал с металлическим блеском — является элементом IV группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. После кислорода это самый распространенный элемент в земной коре. Он составляет примерно 29,5 % массы земной коры, в состав которой входит в виде силикатов и кремнезема. Однако в свободном состоянии в природе он не встречается. Его соединениями являются такие распространенные природные материалы, как кремнезем и силикаты. Песок и глина, образующие минеральную часть почвы, также представляют собой соединения кремния.

Из соединений кремний получают несколькими способами. Чаще всего используют метод восстановления четыреххлористого кремния $SiCl_4$ парами цинка или водорода:

$$SiCl_4 + 2Zn \longrightarrow Si + 2ZnCl_2.$$

Реакция проводится при температуре 950 °С.

Слитки в виде стержней большого диаметра (до 100 мм) используют для мерных загрузок в тигли при выращивании монокристаллического кремния по методу Чохральского. Слитки диаметром до 40 мм используют в качестве заготовок для бестигельной зонной плавки.

Полученный поликристаллический кремний содержит 1... 5 % примесей. Такой кремний не пригоден для использования в полупроводниковом производстве, поэтому он подвергается дополнительной очистке.

В технологическом отношении кремний более сложный материал, чем германий, так как он имеет высокую температуру плавления (1414 °С) и в расплавленном состоянии химически активен (вступает в реакцию со всеми материалами, из которых изготавливают тигли). В связи с этим очистку кремния ведут зонной плавкой в вакууме без применения тиглей. Это связано с тем, что большинство содержащихся в кремнии примесей (за исключением бора) лучше растворяются в жидком кремнии, чем в твердом, поэтому при медленном остывании расплавленного кремния примеси в основном остаются в расплаве.

Если плавить отдельную зону кремниевого слитка и передвигать ее вдоль слитка, то примеси вместе с расплавленной зоной будут перемещаться в его конец. Повторяя эту операцию несколько раз, получают поликристаллический кремний с заданной степенью очистки и удельной проводимостью, близкой к собственной.

Слиток кремния, содержащего избыточное количество примесей, закрепляют вертикально в держателях, установленных в верх-

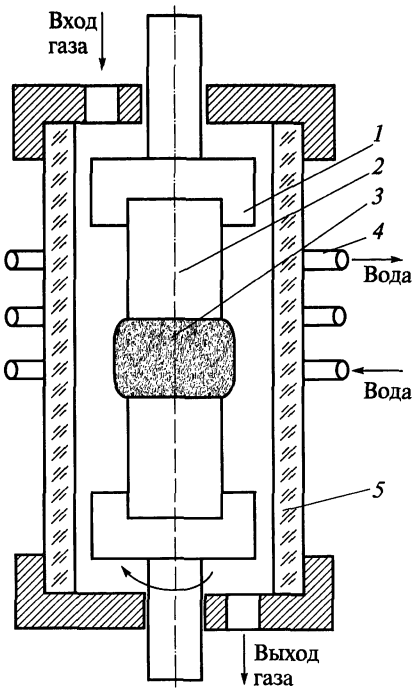


Рис. 4.11. Схема установки для зонной плавки полупроводниковых слитков:

1 — держатель; *2* — слиток полупроводникового материала; *3* — расплавленная зона; *4* — высокочастотный индуктор; *5* — кварцевая труба

ней и нижней частях кварцевой трубы (рис. 4.11). С помощью высокочастотного индуктора создают расплавленную зону, нагревая нижнюю часть слитка. При медленном перемещении индуктора снизу вверх происходит перемещение расплавленной зоны, которая постепенно насыщается примесями. Примеси концентрируются в верхней части слитка. Эту загрязненную часть слитка обрезают и отправляют в переплавку.

После 15...20 проходов получают кремний с содержанием примесей менее 10^{20} атомов на 1 м^3 и удельным электрическим сопротивлением $\rho = 20...30$ Ом · м.

Для очистки кремния от бора зонную плавку проводят в среде водорода, содержащей пары воды, что позволяет снизить содержание примесей и довести удельное электрическое сопротивление ρ кремния до $1{,}6 \cdot 10^2$ Ом · м.

Очищенный поликристаллический кремний используют в качестве исходного сырья для получения монокристаллического кремния и эпитаксиальных слоев кремния, а также для изготовления солнечных батарей.

Кремний получают также методом термического разложения тетрайодида кремния (SiJ_4), силана (SiH_4), и других кремнийсодержащих материалов.

Для получения объемного монокристаллического кремния используют методы бестигельной зонной плавки, вытягивания из расплава (метод Чохральского), гарниссажной плавки.

Метод бестигельной зонной плавки. Очищенный поликристаллический слиток диаметром 40 мм закрепляют в кварцевой трубе и создают начальную расплавленную зону (см. рис. 4.11), в которую помещают затравку в виде кусочка монокристаллического германия. По мере подъема индуктора расплавленная зона, сплавляясь с затравкой, повторяет ее кристаллическую структуру. В результате получают монокристаллические слитки кремния диаметром до

100 мм, ориентированные в направлениях [111] и [100] с удельным электрическим сопротивлением $\rho = 0{,}001 \ldots 30$ Ом · м.

Метод вытягивания из расплава (метод Чохральского). Для получения монокристаллического кремния по методу Чохральского очищенный и обезгаженный поликристаллический кремний расплавляют в тигле из особо чистого кварца в высоковакуумной печи (рис. 4.12). С помощью штока в расплав вводят монокристаллическую затравку, ориентированную в требуемом кристаллографическом направлении относительно поверхности расплава. После оплавления затравку медленно поднимают, одновременно вращая. Это способствует перемешиванию расплава и выравниванию температуры в нем. Перемещаясь, затравка тянет столбик расплава, который удерживается силами поверхностного натяжения. Поднимаясь, столбик расплава остывает и кристаллизуется с ориентацией затравки.

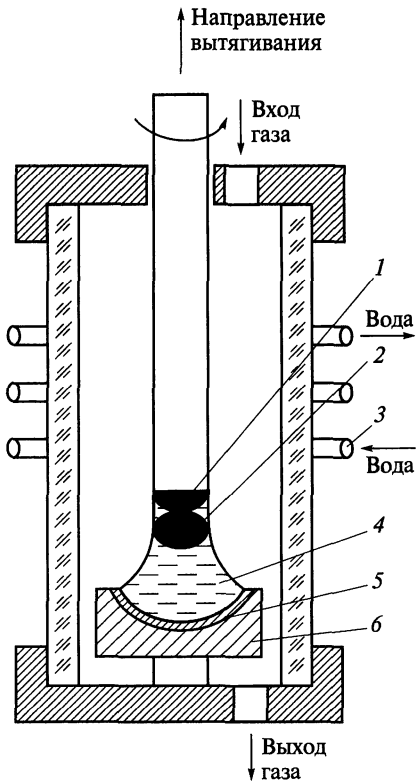


Рис. 4.12. Схема установки для выращивания монокристаллов полупроводников из расплава по методу Чохральского:

1 — затравка; *2* — монокристалл; *3* — высокочастотный редуктор; *4* — расплав; *5* — тигель из расплавленного кварца; *6* — графитовая оболочка (нагреватель)

В результате выращивают монокристаллические слитки диаметром до 150 мм, ориентированные в направлениях [111], [110], [100] с удельным электрическим сопротивлением $\rho = 5 \cdot 10^{-5} \ldots 0{,}5$ Ом · м.

Гарниссажный метод. При использовании этого метода расплавленную зону создают с помощью электронно-лучевого нагревания в глубоком вакууме. В результате получают слитки с большой однородностью и малым содержанием кислорода (менее $5 \cdot 10^{11}$ атомов на 1 м^3). Однако такой кремний имеет большую плотность дислокаций — $(3 \ldots 5) \cdot 10^8$ м$^{-2}$.

При использовании монокристаллического кремния в полупроводниковом производстве имеют место большие потери этого материала. Это связано с тем, что большинство полупроводниковых приборов основано на процессах, происходящих в очень уз-

ких граничных или поверхностных слоях полупроводника. Остальной слой монокристалла является паразитной частью и чаще всего ухудшает параметры прибора. Большая часть материала теряется при механической обработке слитков (резке на пластины, шлифовке, полировке и т.д.).

С целью уменьшения этих потерь в полупроводниковом производстве применяют кремний в виде монокристаллических слоев, которые осаждают на объемные монокристаллы, называемые *подложками*.

Такие монокристаллические слои, сохраняющие кристаллографическую ориентацию подложки, называются *эпитаксиальными*. В качестве подложек используют монокристаллы кремния, сапфира, корунда и др.

Эпитаксиальные слои монокристаллического кремния получают в результате реакции восстановления тетрахлорида кремния водородом:

$$SiCl_4 + 2H_2 \Leftrightarrow 4HCl.$$

В направлении слева направо эта реакция протекает при высокой температуре (примерно 1100...1200 °С).

Такие эпитаксиальные слои применяют в массовом производстве полупроводниковых приборов, для изготовления которых используют планарную технологию.

В полупроводниковом производстве чистый монокристаллический кремний используют редко. Чаще всего для получения полупроводниковых приборов используют кремний с примесной электропроводимостью. Для этого в кремний вводят строго контролируемое количество необходимой примеси.

В зависимости от характера влияния на тип электропроводности примеси подразделяют на нейтральные, донорные, акцепторные и создающие в запрещенной зоне кремния глубокие энергетические уровни.

К *нейтральным* примесям кремния относятся водород, азот, инертные газы, а также элементы IV группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева (германий, олово, свинец).

Основными *донорными* примесями являются элементы V группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева (фосфор, мышьяк, сурьма, висмут).

В качестве *акцепторной* примеси для кремния в основном используют элементы III группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева (бор, алюминий).

Элементы I, II, VI,VII групп создают в запрещенной зоне кремния глубокие энергетические уровни и могут быть донорами и акцепторами. В качестве таких примесей чаще всего применяют золото и цинк. При легировании золотом в кремнии образуются

дополнительные центры рекомбинации носителей заряда, что уменьшает время жизни неравновесных носителей заряда.

Легирование кремния производят в процессе получения объемных монокристаллов и эпитаксиальных пленок.

При использовании бестигельной зонной плавки легирующая примесь поступает из водорода, который подается в кварцевую трубу вместе с летучими парами примеси. Кремний *n*-типа получают, используя треххлористый фосфор и мышьяк или пятихлористую сурьму. Для получения кремния *p*-типа чаще всего используют трехбромистый бор. При использовании твердой легирующей примеси (например, алюминия) ее сплавляют с одним концом слитка кремния и распределяют по всему объему перемещением расплавленной зоны.

При использовании для выращивания монокристаллов метода Чохральского расчетное количество необходимой примеси вводят непосредственно в расплав и по мере вытягивания монокристалла происходит его легирование.

Легирование эпитаксиальных слоев осуществляют из газовой фазы одновременно с их выращиванием.

Легирующие примеси вводят также с помощью методов диффузии.

Монокристаллический кремний маркируют в зависимости от метода его получения. При этом указываются группа, подгруппа, дополнительный параметр качества, тип электропроводности, вид легирующей примеси, номинал удельного электрического сопротивления, диффузионная длина пробега неосновных носителей заряда, диаметр слитка.

Кристаллический кремний — темно-серое твердое и хрупкое вещество с металлическим блеском, химически довольно инертное. Как и германий, он кристаллизуется в сложную кубическую пространственную решетку типа алмаза, в которой все атомы расположены на одинаковом расстоянии друг от друга с постоянной решетки $\alpha = 0{,}542$ Нм. На внешней валентной оболочке атома кремния расположены четыре электрона. Кремний обладает следующими свойствами: атомная масса $m = 28{,}08$; число атомов кремния в единице объема — $5 \cdot 10^{28}$ в 1 м^3.

Основной параметр полупроводниковых приборов — ширина запрещенной зоны при температуре 20 °С $\Delta W = 1{,}12$ эВ. Это позволяет создавать кремниевые полупроводниковые приборы с относительно высокой рабочей температурой (до 125 °С). Верхний температурный предел работы кремниевых приборов достигает 200 °С.

Концентрация собственных носителей зарядов при комнатной температуре $n_i = 3 \cdot 10^{16}$ м$^{-3}$. Удельное электрическое сопротивление кремния ρ с собственной электропроводностью $\rho \approx \approx 2{,}3 \cdot 10^3$ Ом · м резко уменьшается при увеличении концентрации примесей. При низких температурах ($T < 6{,}7$ К) и высоких

давлениях ($P > 12$ ГПа) кремний переходит в сверхпроводящее состояние, т.е. удельное электрическое сопротивление ρ кремния уменьшается до нуля.

Подвижность носителей заряда μ в слаболегированном кремнии составляет: $\mu_n = 0{,}145$ м^2/(В · с) — для электронов; $\mu_p = 0{,}045$ м^2/(В · с) — для дырок. Сравнительно невысокая подвижность носителей заряда практически не отражается на параметрах микросхем, так как их частотные свойства определяются в основном такими техническими параметрами, как размеры и форма p—n-переходов, вид легирующих примесей, дефекты кристаллической структуры и т.д.

При комнатной температуре плотность твердого кремния $D = 2320$ кг/м^3; при температуре плавления плотность жидкого кремния $D = 2530$ кг/м^3; температура плавления $T_{пл} = 1414$ °С; температура кипения при давлении 10^3 Па (760 мм рт. ст.) $T_{кип} = 2477$ °С.

Давление насыщенных паров зависит от температуры. При температуре 1225 °С давление насыщенных паров $P = 0{,}13$ Па; при температуре 1343 °С $P = 1{,}3$ Па; при температуре 1465 °С $P = 13$ Па; при температуре 1670 °С $P = 133$Па; при температуре 1890 °С $P = 1{,}3 \cdot 10^3$ Па; при температуре 2083 °С $P = 1{,}3 \cdot 10^4$ Па.

Взаимодействие кремния с другими материалами зависит от температуры. Кристаллический кремний при низких температурах химически инертен; при комнатной температуре он химически устойчив; при нагревании до температуры 200...700 °С он соединяется с галогенами, образуя галогениды кремния ($SiCl_4$, SiJ_4, $SiBr_4$, SiF_4 и др.).

На воздухе при нагревании до температуры 900 °С кремний устойчив, выше температуры 900 °С он интенсивно окисляется с образованием диоксида кремния. При температуре 1100...1300 °С кремний взаимодействует с азотом, образуя нитрид кремния Si_3N_4, и углеродом, образуя карбид кремния SiC.

При очень высоких температурах (более 2000 °С) кремний взаимодействует с водородом, образуя силаны с общей формулой $Si_{2n}H_{2n+2}$.

Расплавленный кремний обладает высокой химической активностью, что создает проблемы при выборе материалов для изготовления тиглей, так как наиболее чистые материалы кварц и графит при высоких температурах взаимодействуют с кремнием. Кремний хорошо растворим во многих расплавленных металлах; в воде он не растворяется.

Кремний не реагирует со многими кислотами в любой концентрации, однако хорошо растворяется в смеси плавиковой и азотной кислот, менее интенсивно растворяется в азотной кислоте с небольшими добавками брома или перекиси водорода. Он хорошо растворяется в кипящих щелочах, процесс растворения ускоряют добавки перекиси водорода к кипящему водному раствору щело-

чи. Еще более интенсивно кремний растворяется в расплавленных щелочах.

Кремний не прозрачен для видимого света, но для инфракрасных лучей с длиной волны более 1,2 мкм чистый кремний становится прозрачным. Присутствие примесей в кремнии увеличивает коэффициент поглощения электромагнитного излучения.

Кремний применяют для изготовления диодов, транзисторов, тиристоров, стабилитронов, фотодиодов, датчиков Холла, тензометров. Кремний является также составной частью таких материалов, как кирпич, огнеупоры, стекло, фарфор, цемент; его вводят в некоторые специальные стали.

Основными соединениями, которые используют в полупроводниковом производстве для получения поликристаллического и монокристаллического кремния, являются монооксид кремния, диоксид кремния, нитрид кремния, тетрахлорид кремния, трихлорсилан и моносилан.

Монооксид кремния (SiO) в природе не встречается и может быть получен восстановлением диоксида кремния при температуре 1350 °С или углеродом при температуре 1500 °С.

Монооксид кремния обладает плотностью $D = 2{,}1$ г/см^3; при комнатной температуре представляет собой аморфное вещество в виде порошка, гранул или спекшихся кусочков от бежевого до черного цветов; при температуре 1250 °С и в вакууме при давлении $P = 0{,}13$ Па испаряется; при высоких температурах не проводит электрический ток, поэтому его используют для изоляционных покрытий, диэлектрических и просветляющих пленок.

Выпускают монооксид кремния двух категорий. Монооксид первой категории используют для напыления диэлектрических пленок, слоев пленочных конденсаторов, а также для изоляционных покрытий интегральных микросхем. Монооксид второй категории используют для образования защитных слоев на полупроводниковых кристаллах.

Пленки монооксида кремния имеют толщину от 0,3 до 3 мкм; диэлектрическую прочность $\varepsilon = 6$; электрическую прочность $E = 1 \cdot 10^6$ В/см; тангенс угла диэлектрических потерь при температуре 20 °С $\mathrm{tg}\delta = 0{,}02$.

Диоксид кремния (SiO_2) — кварцевое стекло, которое по внешнему виду мало отличается от обычного стекла. У диоксида кремния высокая температура плавления ($T_{пл} = 1723$ °С); низкий коэффициент термического расширения (при температуре 20 °С ТКР $= 5 \cdot 10^{-7}$ 1/°С, а при температуре 1200 °С ТКР $= 1{,}1 \cdot 10^{-8}$ 1/°С); теплопроводность при температуре 20 °С составляет 1,3 Вт/(м · К), а при температуре 1200 °С — 2,2 Вт/(м · К). Он обладает высокой химической стойкостью ко многим кислотам; взаимодействует с плавиковой кислотой с образованием кремниевой кислоты; растворимость при температуре 20 °С в соляной кислоте составляет

0,1 г/(см^2 · ч), а в серной — 0,016 г/(см^2 · ч). Двиоксид кремния более интенсивно реагирует со щелочами: в 1%-м растворе едкого натрия (NaOH) при температуре 100 °С растворимость составляет 15,2 г/(см^2 · ч); в едком калии (KOH) — 4,632 г/(см^2 · ч); в 10%-м растворе хлористого натрия при температуре 100 °С — 0,34 г/(см^2 · ч). Диоксид кремния реагирует с расплавленными металлами (литием, натрием, алюминием, лантаном, церием, кремнием и марганцем); при высоких температурах взаимодействует с твердыми элементами (титаном, железом, танталом, вольфрамом, бором), а также с газообразным фтором. Диоксид кремния проницаем для газов, поэтому не используется для изготовления металлостеклянных спаев корпусов микросхем; гигроскопичен, поэтому применяется для изготовления адсорбентов (например, силикагель[1]).

В полупроводниковом производстве диоксид кремния применяют в виде тонких пленок, получаемых на поверхности полупроводниковых пластин в результате термического окисления. К таким пленкам предъявляются следующие требования:

- защита поверхности кремния от воздействия технологических сред (воздуха, различных газов, влаги и т.д.);
- «маска» для защиты от проникновения легирующих примесей в процессе диффузии и эпитаксии;
- достаточная электрическая прочность;
- высокое удельное электрическое сопротивление ρ;
- малая диэлектрическая проницаемость (для структур металл — диэлектрик — проводник высокая диэлектрическая проницаемость);
- технологичность, т.е. совместимость процессов получения и изготовления интегральных микросхем.

Этим требованиям отвечают пленки диоксида кремния, поэтому при производстве интегральных микросхем используют только кремний. Свойство диоксида кремния взаимодействовать с расплавленными металлами (например, с алюминием), а при высоких температурах с твердыми элементами (титаном, бором) позволяет напылять пленки металлов непосредственно на диоксид кремния. Благодаря высокой температуре плавления и низкой химической активности диоксид кремния используют для изготовления химической посуды, тиглей, труб, кассет.

Нитрид кремния (Si_3N_4) — единственное устойчивое соединение кремния с азотом. Нитрид кремния широко применяется в микроэлектронике в качестве защитных пленок, которые обладают высокими электрофизическими свойствами (удельное электрическое сопротивление $\rho = 10^{11} ... 10^{12}$ Ом · м); исключитель-

---

[1] Силикагель (от *лат.* silex (silixis) — кремень) — пористая белая масса, по составу — диоксид кремния, хороший сорбент. Применяют для сушки и очистки газов, масел, нефтепродуктов и пр.

ной химической стойкостью; бóльшими прочностью и маскирующей способностью по отношению к дифундирующим примесям, чем пленки диоксида кремния; разлагаются в расплавленных щелочах; взаимодействуют с горячей плавиковой кислотой.

Тетрахлорид кремния ($SiCl_4$) при комнатной температуре представляет собой бесцветную прозрачную жидкость, которая обладает плотностью $D = 1{,}48$ г/см^3; температурой затвердевания $T_{зат} = -68$ °С; температурой кипения $T_{кип} = 57$ °С; при взаимодействии с водой и во влажном воздухе разлагается на хлористый водород и силикагель; хорошо смешивается с органическими веществами, эфиром, хлороформом, бензолом и бензином.

Получают тетрахлорид кремния хлорированием технического кремния при температуре 250...600 °С или одного из сплавов кремния ферросилиция, содержащего 60...90 % кремния.

Трихлорсилан ($SiHCl_3$) при комнатной температуре представляет собой бесцветную прозрачную жидкость, которая обладает плотностью $D = 1{,}35$ г/см; температурой затвердевания $T_{зат} = 127$ °С; температурой кипения $T_{кип} = 31{,}8$ °С; горюч (при определенном объемном соотношении пары образуют с кислородом воздуха гремучую смесь); под действием влаги легко разлагается на хлористый водород и полисилоксаны.

Получают трихлорсилан обработкой измельченного технического кремния сухим хлористым водородом при температуре 300...400 °С или восстановлением тетрахлорида кремния водородом при температуре 600...700 °С.

Моносилан (SiH_4) при комнатной температуре представляет собой бесцветный газ, который при температуре 111,9 °С переходит в жидкое состояние, а при температуре 185 °С — в твердое состояние; плотность в жидком состоянии $D = 0{,}68$ г/см^2. Моносилан энергично окисляется кислородом воздуха даже при температуре, близкой к температуре затвердевания; энергично взаимодействует с галогенами; не взаимодействует с хлористым водородом даже при высоких температурах.

Получают моносилан разложением силицидов металлов II и III групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева воздействием минеральной кислоты.

4.2.3. Селен

Селен (Se) — серое кристаллическое вещество — элемент IV группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, ставший одним их первых полупроводниковых материалов. Он широко распространен в земной коре, но в малых концентрациях. Его содержание в земной коре составляет $6 \cdot 10^{-5}$ % (по массе) и примерно равно содержанию в земной коре сурьмы, кадмия, серебра.

Собственных руд промышленного типа минералы селена не образуют, поэтому его относят к числу редких рассеянных элементов. Селен — составной элемент сульфидных руд тяжелых цветных металлов. Основными источниками их получения служат анодные шлаки медных и никелевых электролитных производств.

Существует несколько разновидностей селена разных цветов аморфного или кристаллического строения. При нагревании все аллотропические формы превращаются в гексагональную кристаллическую модификацию. Атомная масса селена $m = 78{,}96$; температура плавления $T_{пл} = 220\,^{\circ}C$; температура кипения $T_{кип} = 685\,^{\circ}C$; по химическим свойствам он близок к сере, но менее активен.

При комнатной температуре селен не взаимодействует с кислородом воздуха, а при нагревании на воздухе сгорает с образованием оксида селена; кристаллический селен не взаимодействует с водой даже при температуре 150 °С, а аморфный селен при температуре 100 °С медленно окисляется с образованием селеновой кислоты. При температуре 200 °С селен реагирует с водородом с образованием селенистого водорода, с кислородом он образует ряд соединений (SeO, SeO_2, SeO_3), а с галогенами — несколько соединений типа $SeCl_4$.

Соляная и разбавленная серная кислоты на селен не действуют; азотная кислота окисляет селен до диоксида селена; селен растворяется в щелочах с образованием солей; образует соединения с серой, азотом, фосфором и многими металлами.

Соединения селена с металлами II группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева обладают полупроводниковыми свойствами и входят в группу полупроводниковых соединений типа $A^{II}B^{IV}$. В зависимости от способа получения и режима проведения процесса (температуры, давления, скорости охлаждения и т. д.) селен может существовать в стеклообразной, аморфной, моноклинной и гексагональной аллотропических формах. Свойства этих модификаций сильно отличаются друг от друга.

Стеклообразный селен получают в виде пластинок или тонких пленок. Если расплав быстро охлаждать до температуры выше точки плавления, выливая его на охлажденную металлическую пластину или в холодную воду, то получают селен в виде пластинок или мелких дробинок.

Тонкие пленки получают конденсацией паров селена в вакууме. Стеклообразные селеновые пленки, полученные в вакууме при низких температурах, имеют плотность $D \approx 4{,}3$ г/см^3 и черный цвет.

Применяют стеклообразный селен для ксерографии[1], используя его свойство фотопроводимости.

---

[1] Ксерография (от *гр.* xeros — сухой) — способ фотографического воспроизведения изображений, основанный на превращении лучистой энергии в электрическую.

Аморфный селен бывает различной окраски, которая зависит от степени дисперсности коллоидных частиц, выпадающих из разбавленного раствора солей селена (селенидов) при добавлении восстановителей. Селен, полученный при восстановлении растворов селенидов при температурах ниже 70 °С, имеет аморфную модификацию красного цвета с плотностью $D = 4{,}45$ г/м^3.

Моноклинный селен получают обработкой тонко измельченного селена сероуглеродом. Из образующегося насыщенного раствора темно-оранжевого цвета медленным испарением получают кристаллы селена моноклинной структуры с плотностью $D \approx 4{,}5$ г/см^3.

Гексагональный селен часто называют γ-селеном. Это самая устойчивая модификация, получившая название серого селена — типичного полупроводникового материала с дырочным типом проводимости. Он обладает следующими свойствами: структура имеет вид зигзагообразных винтовых цепей; плотность твердого серого селена $D = 4{,}81$ г/см^3, жидкого — $D = 4{,}06$ г/см^3.

В отличие от других полупроводниковых материалов гексагональный селен обладает аномальной температурной зависимостью концентрации свободных носителей заряда (с ростом температуры концентрация свободных носителей заряда уменьшается, а их подвижность при этом возрастает); при плавлении объем увеличивается примерно на 15 %; ширина запрещенной зоны $\Delta W = 1{,}8$ эВ; подвижность дырок при комнатной температуре очень мала — $\mu_p = 1$ см^2/ (В · с).

Чистый селен по удельному электрическому сопротивлению близок к изоляторам (ρ до 10^{12} Ом · см); электрическое сопротивление зависит от способа получения, характера структуры, типа и количества примесей; снижения удельного электрического сопротивления достигают благодаря введению акцепторной примеси — хлора, бора, йода.

Серый селен получают нагреванием любой другой аллотропической модификации до температуры 180... 200 °С, близкой к температуре плавления.

Кристаллохимические особенности серого селена приводят к значительной анизотропии его механических, электрических и тепловых свойств. Например, проводимость и подвижность носителей заряда селена в зависимости от направления относительно кристаллографических осей изменяется в пять раз.

В полупроводниковом производстве используют технический селен, который получают сульфатным или содовым методом. Он содержит селена — от 97,5 до 99 %; железа — 0,02 %; меди и свинца — 0,05 %; мышьяка — 0,5 %; серы — 0,05 %; теллура — 0,05 %.

Большое содержание примесей в техническом селене не позволяет применять его непосредственно для изготовления полу-

проводниковых приборов. Он служит исходным сырьем для производства чистых марок селена. Для предварительной очистки и отделения селена от теллура используют химические методы, а для окончательной очистки — физические методы (вакуумная дистилляция[1], зонная плавка и др.).

Выпускают селен марок СЧ-1 и СЧ-2, в которых содержится соответственно 99,998 и 99,992 % селена с удельной электрической проводимостью $\gamma \approx 10^{-10}$ См/м. Для синтеза полупроводниковых соединений применяют особо чистый селен ОСЧ-А с содержанием примесей $10^{-5}...10^{-6}$ %, который получают ректификацией[2] селена СЧ-1.

Монокристаллы селена получают осаждением их из паровой фазы или выращиванием из расплава.

Тонкие пленки получают нанесением селена на металлические подложки (стальные или алюминиевые) вакуумным испарением. После нанесения пленки подвергают термообработке при температуре 160...220 °С в течение 1,5 ч. Толщина таких пленок — от 50 до 100 мкм.

Селен применяют для изготовления фоторезисторов и фотоэлементов, так как спектральные характеристики селеновых электрических приборов почти полностью совпадают со спектральной характеристикой глаза. Применение селена в качестве защитных покрытий в приборах инфракрасного диапазона связано с тем, что он почти прозрачен в инфракрасном спектре.

Температурный интервал работы селеновых выпрямителей — от –60 до +75 °С. Содержание неконтролируемых примесей селена, пригодного для изготовления выпрямителей, может составлять до $8 \cdot 10^{-3}$ %.

Диоксид селена окрашивает стекло в рубиновый цвет.

4.2.4. Теллур

Теллур (Te) — серебристо-белое кристаллическое вещество — элемент VI группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

Теллур обладает шириной запрещенной зоны $\Delta W = 0{,}35$ эВ; температурой плавления $T_{пл} = 451$ °С; температурой кипения при атмосферном давлении $T_{кип} = 500$ °С; давлением паров при температуре 500 °С $P = 67$ Па; удельным электрическим сопротивлением

[1] Дистилляция (от *лат.* distilatio — стекание каплями) — разделение жидких смесей на отличающиеся по составу фракции, основанное на различии в температурах кипения компонентов смеси (перегонка).

[2] Ректификация (от *лат.* rectus — прямой, простой + фикация) — способ разделения компонентов жидких смесей, основанный на испарении жидкости и раздельной конденсации паров ее компонентов в специальных перегонных аппаратах — ректификационных колонках.

чистого теллура при комнатной температуре $\rho = 29 \cdot 10^{-4}$ Ом · м; концентрацией собственных носителей заряда $n_i = 9{,}3 \cdot 10^{21}$ м$^{-3}$; подвижностью электронов $\mu_n = 0{,}17$ м^2/(В · с), дырок $\mu_p = 0{,}12$ м^2/(В · с); легко испаряется.

Поликристаллический слиток теллура получают при медленном охлаждении расплавленного в открытом тигле теллура. Из слитка вырезают несколько монокристаллов. Очистку теллура от примесей производят многократной перегонкой.

Технический теллур применяют в качестве легирующей добавки к свинцу, в виде сплавов с висмутом, сурьмой и другими металлами, которые используют для изготовления термоэлектрических генераторов. В стекольной и керамической промышленности применяют в качестве красителя.

4.3. Полупроводниковые соединения

Простые полупроводники не всегда отвечают требованиям современного производства полупроводниковых приборов. Для создания материалов с самыми различными свойствами широко используются сложные полупроводниковые соединения как неорганические, так и органические.

Структура сложных полупроводников образуется атомами различных химических элементов. К этой группе относятся твердые растворы и химические соединения типа $A_x^m B_y^n$, где верхние индексы (m и n) обозначают номер группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, а нижние (x и y) — число атомов этого элемента в соединении.

Наиболее широкое применение нашли неорганические кристаллические полупроводники.

4.3.1. Сложные полупроводники типа $A^{IV} B^{IV}$

Единственным двойным соединением элементов IV группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева в твердой фазе является соединение кремния с углеродом — карбид кремния SiC, который в природе встречается крайне редко в ограниченных количествах.

Поликристаллический карбид кремния получают в электрических печах восстановлением диоксида кремния углеродом согласно уравнению

$$SiO_2 + 3C = SiC + 2ZnCl_2\uparrow.$$

Поликристаллический карбид кремния используют для выращивания монокристаллов и получения порошка карбида кремния SiC в процессе дробления.

Карбид кремния существует в двух модификациях: кубической β-SiC и гексагональной α-SiC. Низкотемпературная кубическая модификация β-SiC с плотностью $D = 3{,}1 г/см^3$ устойчива до температур 2000...2100 °С. Высокотемпературная гексагональная модификация α-SiC с плотностью $D = 3{,}2$ г/см ^{3}образуется при высоких температурах и имеет большое число разновидностей, которые называются *политипами.* Все политипы имеют постоянную решетки $\alpha = 0{,}3078$ Нм, но отличаются размещением атомов кремния в кристаллической решетке и их чередованием. В полупроводниковом производстве получил применение лишь α-карбид кремния.

Кристаллы α-SiC получают методом сублимации[1], при котором кристаллы выращивают из газовой фазы в графитовых тиглях в атмосфере инертного газа при температуре 2500 °С. В результате получают монокристаллы обоих типов электропроводности размером до 30 мм с остаточной концентрацией неконтролируемых примесей до 10^{22} $м^{-3}$.

В состав карбида кремния стехиометрического состава входит 70 % кремния и 30 % углерода. Избыток кремния приводит к электронному типу проводимости, а избыток углерода — к дырочному.

Примеси в карбиде кремния могут быть как чужеродными, в виде включений чужеродных элементов в кристаллическую решетку карбида кремния, так и собственными, являясь превышением того или иного компонента над стехиометрическим составом.

Для получения карбида кремния с электронной электропроводимостью в качестве легирующей примеси используют элементы V группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева (азот, фосфор, мышьяк, сурьму, висмут). Эти примеси окрашивают карбид кремния в зеленый цвет. Кристаллы карбида с дырочной электропроводностью выращивают при легировании элементами II группы (бор, алюминий, галлий, индий) и III группы (кальций, магний) Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, которые дают черную окраску. Чистый карбид кремния стехиометрического состава бесцветен.

Кристаллы карбида кремния имеют незначительные размеры, площадь наиболее крупных кристаллов составляет от 10 до 80 $мм^2$. Молекулярная масса $m = 40{,}16$.

По типу химической связи карбид кремния относится к ковалентным кристаллам; ионная связь не превышает 10...12 %.

Карбид кремния имеет довольно сложную структуру энергетических зон. Для различных политипов α-модификации ширина запрещенной зоны $\Delta W = 2{,}72...3{,}34$ эВ. Такая большая ширина запрещенной зоны позволяет создавать на основе карбида кремния полупроводниковые приборы, которые сохраняют работоспособность

---

[1] Сублимация (от *лат.* sublimare — возносить) — переход вещества при нагревании из твердого состояния в газообразное, минуя жидкое состояние.

при температурах вплоть до 700 °С. Эти приборы необходимы для контроля высокотемпературных процессов в доменных печах, реактивных турбинах и др.

Собственная электропроводность карбида кремния из-за большой ширины запрещенной зоны наблюдается начиная с температуры 1400 °С. Подвижность носителей заряда в карбиде кремния низкая, для электронов не превышает $\mu_n = 0{,}1$ м^2/(В · с); для дырок $\mu_p = 0{,}02$ м^2/(В · с).

Благодаря очень большой энергии связи атомов карбид кремния обладает исключительно высокой прочностью, по твердости он немного уступает алмазу.

Карбид кремния обладает высокой химической стойкостью. При комнатной температуре он вступает в реакцию только с расплавленой ортофосфорной кислотой и смесью азотной и плавиковой кислот, а также взаимодействует с расплавленными щелочами, которые используются в качестве травителей (в качестве травителей используются также расплавы солей Na_2CO_3, K_2CO_3, Na_2O_2).

При температуре около 100 °С карбид кремния реагирует с хлором. Окисление карбида кремния происходит только при температуре более 800 °С.

Диффузию примесей в карбид кремния ведут в закрытом объеме при температуре 1800...2200 °С. Вводя методом диффузии различные акцепторные примеси, создают инжекционные светодиоды, максимум излучения которых лежит в различных частях видимой области спектра. Важнейшим и широко используемым свойством карбида кремния является его способность к люминесценции в видимой части спектра.

Благодаря высокой твердости карбид кремния используют для механической обработки различных материалов. Из смеси порошка карбида кремния, элементарного кремния и углерода обжигом в атмосфере азота получают силит, который применяют для изготовления высокотемпературных нагревателей. Карбид кремния применяют также для серийного выпуска варисторов (нелинейных сопротивлений), световодов, выпрямительных и туннельных диодов.

На основе карбида кремния получают различные материалы. Например, при обжиге карбида кремния с глинистой связкой получают нелинейный материал тирит, а при обжиге его с ультрафарфоровой связкой получают нелинейный материал лэтин.

4.3.2. Сложные полупроводники типа $A^{III}B^{V}$

Сложные полупроводники типа $A^{III}B^{V}$ представляют собой химические соединения металлов III группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева (бор, индий, галлий, алюминий) с элементами V группы (азот, фосфор, сурьма, мышьяк).

Все полупроводниковые соединения этого типа имеют структуру типа цинковой обманки, или сфалерита[1]. Такая структура аналогична кристаллической решетке кремния и германия, в которой каждый атом связан с четырьмя другими атомами ковалентными связями. Отличие состоит в том, что в узлах кристаллической решетки соединений $A^{III}B^{V}$ находятся не нейтральные атомы, а поочередно расположенные положительно заряженные ионы B^{V} и отрицательно заряженные ионы A^{III}. Такой вид связи называют донорно-акцепторным.

Температура плавления соединений A^{III} B^{V} выше температуры плавления исходных элементов, за исключением антимонида индия.

По поведению при нагревании соединения подразделяют на неразлагающиеся и разлагающиеся. К неразлагающимся относятся антимониды[2]. Остальные соединения $A^{III}B^{V}$ при нагревании разлагаются с интенсивным испарением летучих компонентов B^{V}. Поэтому пар над расплавами фосфоридов и арсенидов состоит практически только из компонентов B^{V} — фосфора или мышьяка.

Ширина запрещенной зоны ΔW измеряется в широких пределах: от 0,18 эВ для антимонидов до 2,45 эВ для фосфида алюминия.

Высокая подвижность электронов позволяет создавать на основе соединений $A^{III}B^{V}$ высокочастотные полупроводниковые приборы.

В широком интервале длин волн, включая видимую и инфракрасную области спектра, ярко проявляются оптические свойства: поглощение электромагнитного излучения, фотопроводимость, самопроизвольное и вынужденное излучение.

Важнейшие свойства в основном определяются типом и количеством примеси. Но в отличие от простых полупроводников для полупроводниковых соединений гораздо труднее предсказать, не обращаясь к опытным данным, какой будет роль той или иной примеси.

По сравнению с технологией простых полупроводников процесс получения сложных полупроводниковых соединений включает в себя дополнительную операцию прямого и косвенного синтеза соединений из исходных элементов.

При *прямом синтезе* исходные вещества используют в элементарном виде. Методом прямого синтеза получают неразлагающиеся соединения — антимониды.

---

[1] Сфалерит (от *гр.* sphaleros — обманчивый) — минерал, сернистый цинк, обычно с примесью железа, кадмия, реже — индия и галлия; от прозрачного, бесцветного, желтоватого (клейофан) до буро-черного (марматит); блеск сильный, алмазный; руда для получения цинка, а также для извлечения кадмия, индия, галлия.

[2] Антимониды (от *лат.* antimonium — сурьма) — соединения сурьмы с другими элементами; применяют как полупроводники.

При *косвенном синтезе* хотя бы одно из исходных веществ используют в виде его химического соединения.

В полупроводниковом производстве широко используют эпитаксиальные слои соединений $A^{III}B^{V}$. Преимуществом эпитаксиальных методов является возможность получения многослойных структур и простота управления процессом роста эпитаксиальных слоев.

Арсенид галлия (GaAs) занимает среди соединений типа $A^{III}B^{V}$ особое место. Он обладает следующими свойствами: кристаллизуется в структуру сфалерита; молекулярная масса $m = 164{,}63$; плотность $D = 5{,}4$ г/см^3; плотность в жидком состоянии $D = 5{,}9$ г/см^3; большая ширина запрещенной зоны ($\Delta W = 1{,}4$ эВ); высокая подвижность электронов (при температуре 300 К $\mu_n = 0{,}85$ м^2/(В · с)); температура плавления стехиометрического состава $T_{пл} \approx 1237$ °С при давлении паров мышьяка около 760 мм рт. ст.; показатель преломления — 3,2; диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 11{,}1$; рабочая температура p—n-переходов, изготовленных на основе арсенида галлия, достигает $T_{раб} = 400$ °С. При комнатной температуре арсенид галлия не взаимодействует с водой; при нагревании до температуры 300 °С не окисляется кислородом воздуха; при комнатной температуре взаимодействует с кислотами с выделением сильно токсичного вещества — арсина (AsH_3).

Растворимость арсенида галлия увеличивается в смесях кислот. При комнатной температуре растворимость арсенида галлия в растворах соляной кислоты в широком диапазоне концентраций составляет $2 \cdot 10^{-5}$ мг/(см^2 · ч). В смеси азотной и соляной кислот с водой в отношении 1 : 1 : 1 растворимость возрастает до 60 мг/(см^2 · ч). В смеси азотной и плавиковой кислот растворимость составляет 1200 мг/(см^2 · ч).

Наибольшее влияние на электрические свойства арсенида галлия оказывают кремний и медь. Кремний замещает атомы галлия в решетке арсенида галлия в результате взаимодействия галлия с кварцем при термических процессах.

При высоких концентрациях (от $2 \cdot 10^{18}$ до $1 \cdot 10^{20}$см$^{-3}$) кремний в арсениде галлия является электрически нейтральной примесью. Медь переходит в арсенид галлия из тиглей, лодочек и трубок, используемых при получении монокристаллов, и резко снижает подвижность электронов.

Нелегированный арсенид галлия имеет электронный тип проводимости с концентрацией носителей заряда $n = 5 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$ и подвижностью электронов $\mu_n = 8000$ м^2/(В · с). При легировании цинком образуется арсенид галлия дырочного типа проводимости с концентрацией носителей заряда $10^{17} \ldots 10^{20}$ см$^{-3}$ и подвижностью дырок $\mu_p = 200$ м^2/(В · с).

Для получения арсенида галлия с высоким удельным электрическим сопротивлением ρ (от 10^4 до 10^9 Ом · см) расплав ле-

гируют железом или хромом до концентрации носителей заряда $n = 10^{17}$ см$^{-3}$.

Арсенид галлия общего применения выпускают в виде монокристаллических слитков диаметром 12 мм, которые получают методом Чохральского. Эти слитки применяют для изготовления полупроводниковых приборов. Монокристаллический арсенид галлия получают методом Чохральского и применяют для выращивания эпитаксиальных структур.

Арсенид галлия является основным материалом для производства полупроводниковых лазеров с длиной волны излучения 0,83...0,92 мкм. Его широко используют для изготовления туннельных диодов, генераторов СВЧ колебаний с частотой генерации до 100 ГГц, первичных преобразователей света, датчиков низких температур, а также при изготовлении некоторых типов интегральных микросхем.

Антимонид галлия (GaSb) относится к материалам с признаками нестехиометрической природы соединения, так как технологическими приемами не удается снизить концентрацию акцепторной примеси меньше чем на $1{,}5 \cdot 10^{23}$ м$^{-3}$. Антимонид галлия кристаллизуется в кубическую гранецентрированную решетку; молекулярная масса $m = 191{,}48$; постоянная решетки $\alpha = 0{,}6$ Нм; плотность $D = 5{,}61$ г/см^3; температура плавления $T_{пл} = 712$ °С; диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 14{,}8$; показатель преломления — 3,9; ширина запрещенной зоны при температуре 300 К $\Delta W = 0{,}67...0{,}72$ эВ; подвижность электронов при температуре 300 °С $\mu_n = 0{,}4$ м^2/(В · с).

Антимонид галлия чрезвычайно чувствителен к механическим напряжениям. При воздействии давления $4 \cdot 10^8$ Па удельное электрическое сопротивление «чистого» антимонида галлия увеличивается в два раза. При таком же давлении, приложенном к арсениду галлия и фосфиду индия, их удельное электрическое сопротивление меняется лишь на 3 %.

Монокристаллические слитки антимонида галлия получают из поликристаллического материала стехиометрического состава выращиванием из расплава.

Благодаря высокой чувствительности к деформациям антимонид галлия применяют для изготовления тензометров. Кроме того, его применяют при производстве туннельных диодов и микроволновых детекторов.

Фосфид галлия (GaP) относится к полупроводникам с непрямыми переходами. Длина волны его электромагнитного излучения зависит от энергетических уровней центров излучательной рекомбинации. Для светодиодов из фосфида галлия, испускающих красное свечение, такие уровни создают легированием цинком и кислородом или кадмием и кислородом. Свечение в зеленой области получают при легировании фосфида галлия азотом,

который можно ввести в фофид галлия в большом количестве без изменения концентрации свободных носителей заряда.

Фосфид галлия кристаллизуется в структуру сфалерита; постоянная решетки $\alpha = 0{,}54$ Нм; молекулярная масса $m = 100{,}7$; плотность в твердом состоянии $D = 4{,}1$ г/см^3; плотность в жидком состоянии $D = 4{,}6$ г/см^3; температура плавления стехиометрического состава при давлении паров фосфора $P \approx 2{,}8 \cdot 10^6$ Па; температура плавления $T_{пл} = 1500$ °С; рабочая температура $p-n$-перехода $T_{раб} = 500$ °С; большая ширина запрещенной зоны ($\Delta W = 2{,}24$ эВ).

Нелегированные кристаллы обладают дырочной электропроводностью; в качестве основного акцептора используют цинк, в качестве донорных примесей — теллур и серу.

Вследствие большой ширины запрещенной зоны фосфид галлия отличается высокой химической стойкостью; стоек на воздухе при нагреве до температуры 700... 800 °С; с кислородом и водяным паром при обычных условиях не реагирует; устойчив ко многим кислотным растворам.

Скорость растворения в концентрированной азотной кислоте при комнатной температуре — 0,16 мг/(см$^2 \cdot$ ч), в соляной кислоте — 0,01 мг/(см$^2 \cdot$ ч), в смеси азотной и соляной кислот, взятых в соотношении 1:3, — 7,8 мг/(см$^2 \cdot$ ч). Более высокая скорость растворения наблюдается в плавиковой кислоте и смесях кислот с ее участием, а также в царской водке. При взаимодействии с кислотами выделяется очень токсичное вещество — фосфин (PH_3). Фосфид галлия устойчив к щелочным растворам.

Поликристаллический фосфид галлия получают в результате синтеза исходных веществ в двухзонной печи при температуре 1500 °С. Полученное вещество представляет собой мелкозернистые кристаллы серого цвета, прозрачные на просвет при толщине 20 мм. Поликристаллический фосфид галлия выпускается в виде слитков длиной 50 мм и шайб диаметром 38 мм и толщиной от 0,5 до 50 мм. Поликристаллиические слитки имеют электронный тип проводимости, концентрацию носителей зарядов $5 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$ и подвижность до 60 м^2/(В $\cdot$ с).

Поликристаллический фосфид галлия служит исходным материалом для получения монокристаллического материала.

Монокристаллический фосфид галлия получают методом Чохральского из-под слоя флюса. Полученное вещество представляет собой дендритные[1] пластины размерами $5 \times 5 \times 1{,}5$ мм электронного и дырочного типов проводимости.

---

[1] Дендритные (от *гр.* dendron — дерево) — не завершенные в своем развитии кристаллы или агрегаты из сросшихся кристаллов какого-либо минерала, имеющие обычно сложно разветвленную форму плоских веточек, листа папоротника и т. п.; образуются при быстрой кристаллизации в стесненных для роста кристаллов условиях, например в тонких трещинах, вязкой среде и т. п.

Вследствие большой ширины запрещенной зоны излучательные переходы в фосфиде галлия приходятся на видимую часть спектра, что определяет основную область их применения — производство светодиодов. Благодаря большой термо- и радиационной стойкости фосфид галлия применяют для изготовления солнечных батарей. Подложки из полуизолирующего фосфида галлия используют для получения гетероэпитаксиальных (по-разному ориентированных) слоев.

Арсенид индия (InAs) по свойствам аналогичен антимониду индия.

Он кристаллизуется в кубическую гранецентрированную решетку; молекулярная масса $m = 189{,}67$; постоянная решетки $\alpha = 0{,}6$ Нм; плотность $D = 5{,}56$ г/см^3; температура плавления $T_{пл} = 943$ °С; показатель преломления — 3,9; микротвердость — $4 \cdot 10^9$ Н/ м^2; диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 14$; малая ширина запрещенной зоны (при температуре 300 К $\Delta W = 0{,}36$ эВ); большая подвижность электронов $\mu_n = 3{,}3$ м^2/(В · с); подвижность дырок $\mu_p = 0{,}046$ м^2/(В · с). Наиболее чистый арсенид индия имеет концентрацию электронов $n_i = 2 \cdot 10^{21}$ м$^{-3}$. Давление паров арсенида индия в точке плавления $P = 0{,}3 \cdot 10^5$ Па, что не создает технологических трудностей.

Монокристаллические слитки арсенида индия получают методом Чохральского или горизонтальной направленной кристаллизацией.

Арсенид индия применяют для изготовления датчиков Холла, фотодиодов, лазеров, а также приборов с гальваномагнитными эффектами.

Антимонид индия (InSb) является наиболее изученным из всех соединений типа $A^{III}B^{V}$, что объясняется простотой его получения. Он кристаллизуется в кубическую гранецентрированную решетку; постоянная решетки $\alpha = 0{,}64$ Нм; молекулярная масса $m = 263{,}58$; плотность $D = 5{,}77$ г/см^3; температура плавления $T_{пл} = 525$ °С; показатель преломления — 3,75; микротвердость — $2{,}5 \cdot 10^9$ Н/м^2.

Из-за малой ширины запрещенной зоны ($\Delta W = 0{,}18$ эВ) антимонид индия уже при температуре ниже комнатной становится вырожденным полупроводником. По этой же причине электропроводность антимонида индия при комнатной температуре становится не примесной, а собственной.

Антимонид индия обладает рекордной подвижностью электронов, превышающей при низких температурах 10 м^2/(В · с). Фотопроводимость охватывает область, которая лежит в инфракрасной части спектра с максимумом фотопроводности, соответствующем длине волны 6,7 мкм.

Получают антимонид индия сплавлением в атмосфере водорода в стехиометрическом соотношении высокочистых индия и сурь-

мы. Затем выращивают монокристаллические слитки методом Чохральского с последующей очисткой методом зонной плавки.

Промышленность выпускает монокристаллический антимонид индия в виде слитков и пластин с электронной и дырочной электропроводностью с концентрацией носителей заряда $10^{20}...10^{24}$ м$^{-3}$. Для легирования используют теллур, цинк, германий.

Антимонид индия применяют для изготовления датчиков Холла, оптических фильтров и термоэлектрических генераторов и холодильников. Очень высокую фоточувствительность антимонида индия используют для изготовления детекторов длинноволнового инфракрасного излучения (при охлаждении до 1,5 К), а также фоторезисторов.

Фосфид индия (InP) относится к полупроводниковым структурам типа $A^{III}B^{V}$, получение которых связано с технологическими трудностями. Он обладает температурой плавления $T_{пл}$ = = 1062 °С; концентрация электронов в наиболее чистом фосфиде индия $n = 10^{21}$ м$^{-3}$; ширина запрещенной зоны $\Delta W = 1{,}29$ эВ; диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 14$.

Технологические трудности выращивания монокристаллов фосфида индия связаны с высоким давлением паров ($P = 21 \cdot 10^5$ Па) в точке плавления.

Применяют фосфид индия для изготовления лазеров.

4.3.3. Сложные полупроводники типа $A^{II}B^{VI}$

Группу полупроводниковых материалов типа $A^{II}B^{VI}$ составляют двойные соединения халькогенов с металлами II группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева: цинком, кадмием, ртутью. К халькогенам относятся сера (S), селен (Se) и теллур (Te), а соединения с этими элементами (сульфиды, селениды, теллуриды) называются *халькогенидами.*

Халькогениды типа $A^{II}B^{VI}$ кристаллизуются в структуры двух типов: кубическую типа сфалерита, образующуюся при низких температурах, и гексагональную. Каждый атом в этих решетках связан с четырьмя соседними, два из которых имеют ковалентный характер, а два других — ионный. Прочность связи атомов в кристаллической решетке внутри каждой группы (сульфидов, селенидов, теллуридов) уменьшается при увеличении суммарного атомного номера.

Халькогениды различаются между собой шириной запрещенной зоны ΔW, которая составляет от 3,7 эВ для ZnS до 0,02 эВ для HgTe. Температура плавления $T_{пл}$ составляет от 1830 до 670 °С.

Все халькогениды обладают высокой чувствительностью к излучению от инфракрасного до рентгеновского спектра, ярко проявляя фоторезистивные и люминисцентные свойства.

В зависимости от соотношения компонентов халькогениды могут обладать как электронной, так и дырочной проводимостью: избыток металла A^{II} приводит к появлению электронной электропроводности, а избыток халькогена B^{VI} — к появлению дырочной электропроводности.

Электропроводность изменяется от малых значений у изолирующего материала сульфида кадмия до высоких значений у близкого к металлу теллурида свинца.

Хальгениды мало растворимы в воде; химически стойки; плохо растворяются в разбавленных соляной и серной кислотах; перекись водорода, азотная кислота и другие окислители переводят их в соответствующие соли серной, селеновой и теллуровой кислот.

Соединения типа $A^{II}B^{VI}$ используют в виде поликристаллов (пленки и прессованные таблетки) и монокриисталлов.

Технология получения соединений типа $A^{II}B^{VI}$ довольно проста.

Поликристаллические сульфиды и *теллуриды* получают чаще всего осаждением из водных растворов солей с серной кислотой H_2S. Для получения теллурида кадмия и селенидов используют непосредственное сплавление исходных компонентов.

Поликристаллические пленки получают чаще всего методом катодного распыления в вакууме с последующей рекристаллизацией отжигом. Такие пленки обладают высоким пьезомодулем и применяются наряду с пьезоэлектриками в качестве преобразователей электромагнитных колебаний в аккустические в диапазонах ВЧ и СВЧ.

Монокристаллы получают выращиванием из расплава и направленной кристаллизацией.

Эпитаксиальные пленки получают осаждением из паровой фазы на ориентированные подложки.

Халькогениды используют также в качестве люминофоров[1] для всех видов люминисценции и материалов для фоторезистов. В качестве активаторов люминофоров используют металлы I группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева (медь, серебро), а также редкоземельные элементы.

Халькогениды цинка. К ним относятся сульфид, селенид и теллурид цинка.

Сульфид цинка (ZnS) обладает следующими свойствами: плотность D = 4,08 г/м^3; температура плавления $T_{пл}$ = 1830 °С; ширина запрещенной зоны ΔW = 3,7 эВ; подвижность электронов μ_n = 140 см^2/(В · с); подвижность дырок μ_p = 5 см^2/(В · с); удельное электрическое сопротивление $\rho = 10^6 ... 10^{12}$ Ом · м (по электропроводности и ширине запрещенной зоны близок к диэлектрикам); у нелегированных кристаллов — электронная проводимость;

---

[1] Люмфинофоры (от *лат.* lumen (luminis) — свет + phoros — несущий) — вещества, преобразующие поглощенную ими энергию в световое излучение.

для получения дырочной электропроводности используют легирование элементами I группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

В виде кристалического порошка (реже в виде пленок) сульфид цинка применяют для изготовления люминофоров различных приборов: осциллографических и телевизионных электронно-лучевых трубок, люминесцентных осветительных и цифровых ламп. В качестве активаторов используют серебро, медь, марганец в количестве 0,001...3 %. Введение избыточного цинка позволяет получать очень малое время послесвечения. Монокристаллы сульфида цинка используют в качестве оптического материала, прозрачного в инфракрасной области спектра; для создания лазеров с длиной волны $\lambda = 0{,}32$ мкм, а также для пьезоусилителей акустических колебаний.

Селенид цинка (ZnSe) имеет плотность $D = 5{,}26$ г/м^3; температуру плавления $T_{пл} = 1515$ °С; ширину запрещенной зоны $\Delta W = 2{,}7$ эВ; подвижность электронов $\mu_n = 700$ см^2/(В · с); подвижность дырок $\mu_p = 28$ см^2/(В · с).

Селенид цинка во многом похож на сульфид цинка, но его свойства легче изменять. Применяют селенид цинка в качестве люминофора и фоторезиста.

Теллурид цинка (ZnTe) имеет плотность $D = 5{,}7$ г/м^3; температуру плавления $T_{пл} = 1295$ °С; ширину запрещенной зоны $\Delta W = 2{,}2$ эВ; подвижность электронов $\mu_n = 1540$ см^2/(В · с); подвижность дырок $\mu_p = 300$ см^2/(В · с); электронную электропроводность из-за избытка атомов теллура; удельное электрическое сопротивление $\rho = 10^2 ... 10^4$ Ом · м.

Применяют теллурид цинка в качестве электролюминофора и фоторезиста.

Халькогениды кадмия. К этой группе материалов относятся сульфид, селенид и теллурид кадмия.

Сульфид кадмия (CdS) имеет плотность $D = 7{,}6$ г/м^3; температуру плавления $T_{пл} = 1114$ °С; теплопроводность $A =$ $= 0{,}03$ Вт/(см · °С); показатель преломления — 4,19; ширину запрещенной зоны $\Delta W = 0{,}4$ эВ; подвижность электронов $\mu_n =$ $= 600$ см^2/(В · с); подвижность дырок $\mu_p = 400$ см^2/(В · с). Из-за недостатка серы относительно стехиометрического состава сульфид кадмия всегда обладает электронной проводимостью. Удельное электрическое сопротивление ρ под влиянием примесей, температуры и излучения изменяется от 0,1 до 10^7 Ом · м. Он является самым чувствительным фоторезистом в видимой части спектра.

Сульфид кадмия применяют в качестве люминофора, а также для изготовления дозиметров ультрафиолетовых, рентгеновских и γ-лучей, счетчиков частиц и т. д.

Селенид и теллурид кадмия получают теми же методами, что и сульфид кадмия.

4.3.4. Сложные полупроводники типа $A^{IV}B^{VI}$ (халькогениды свинца)

Группу полупроводников типа $A^{IV}B^{VI}$ представляют сульфид свинца (PbS), селенид свинца (PbSe) и теллурид свинца (PbTe).

Халькогениды свинца кристаллизуются в кубическую решетку. Характер химической связи атомов близок к ковалентному. Они чувствительны к нарушению стехиометрического состава, так как избыток свинца 0,003 % приводит к появлению электронной электропроводности; такой же избыток халькогена приводит к появлению дырочной электропроводности. Акцепторными примесями являются металлы I группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева (серебро, медь, калий, натрий), замещающие атомы свинца. Донорными примесями являются элементы II группы, замещающие атомы свинца, и галогены VI группы, замещающие атомы халькогена. Примесные энергетические уровни не являются дискретными даже при низких температурах.

Халькогениды свинца не растворяются в воде, медленно окисляются на воздухе. Для травления используют нагретую соляную и азотную кислоты, а также горячие растворы щелочей. При низких температурах проявляется излучательная рекомбинация носителей заряда, что позволяет использовать халькониды свинца для создания лазеров инфракрасного диапазона. Халькогениды свинца обладают также фоторезистивными свойствами.

Поликристаллы халькогенидов свинца получают сплавлением компонентов в вакууме в кварцевых ампулах или осаждением из растворов. Вследствие высокой летучести халькогенов необходимо контролировать давление пара над жидкой фазой при кристаллизации из расплава.

Монокристаллы получают направленной кристаллизацией и вытягиванием из расплава по методу Чохральского из-под слоя флюса.

Тонкие пленки получают методом осаждениия из паровой фазы в вакууме, методом химического осаждения и эпитаксиального наращивания.

Сульфид свинца (PbS) в естественном состоянии встречается в виде минералов галенита, которые являются одной из самых распространенных руд свинца. Встречаются большие монокристаллы минерала, которые по полупроводниковым свойствам не уступают лучшим материалам, полученным в лабораторных условиях.

Сульфид свинца имеет молекулярную массу $m = 120$; постоянную решетки $\alpha = 0{,}594$ Нм; плотность $D = 7{,}6$ г/м^3; температуру плавления $T_{пл} = 1114$ °С; теплопроводность $A = 0{,}03$ Вт/(см · °С); показатель преломления — 4,19; ширину запрещенной зоны $\Delta W = 0{,}4$ эВ; подвижность электронов $\mu_n = 600$ см^2/(В · с); подвижность дырок $\mu_p = 400$ см^2/(В · с).

Селенид свинца (PbSe) существует в виде минерала клаусталита, который в природе встречается редко.

Селенид свинца имеет молекулярную массу m = 143; постоянную решетки α = 0,612 Нм; плотность D = 8,15 г/м^3; температуру плавления $T_{пл}$ = 1065 °С; теплопроводность A = 0,017 Вт / (см · °С); показатель преломления 4,54; ширину запрещенной зоны ΔW = = 0,3 эВ; подвижность электронов μ_n = 900 см^2/(В · с); подвижность дырок μ_p = 500 см^2/(В · с).

Теллурид свинца (PbTe) содержится в природном минерале алтаите, который встречается редко. Теллурид свинца имеет молекулярную массу m = 168; постоянную решетки α = 0,65 Нм; плотность D = 8,16 г/м^3; температуру плавления $T_{пл}$ = 910 °С; теплопроводность A = 0,017 Вт/(см · °С); показатель преломления 5,48; ширину запрещенной зоны ΔW = 0,3 эВ; подвижность электронов μ_n = 300 см^2/(В · с); подвижность дырок μ_p = 200 см^2/(В · с).

Теллурид свинца обладает высоким коэффициентом термоЭДС. и малой теплопроводностью, поэтому является эффективным материалом для создания полупроводниковых термоэлементов, работающих при температурах 300... 700 °С.

4.3.5. Сложные полупроводники типа $A_2^VB_3^{VI}$

Эту группу полупроводниковых материалов представляют сульфид сурьмы (Sb_2S_3), селенид висмута (Bi_2Se_3) и теллурид висмута (Bi_2Te_3). Эти материалы кристаллизуются в ромбическую и ромбоэдрическую структуры, обладающие низкой симметрией.

Они обладают сильной анизотропией свойств даже в пленочных образцах, а также электропроводностью, очень чувствительной к отклонениям от стехиометрического состава.

Халькогениды соединений типа $A_2^VB_3^{VI}$ синтезируют сплавлением исходных компонентов при пониженном давлении в запаянных кварцевых ампулах. Монокристаллы получают методом направленной кристаллизации.

Благодаря высокой фоточувствительности сульфид сурьмы используют для изготовления фотопроводящих мишеней передающих телевизионных трубок.

4.3.6. Оксидные полупроводники

Оксидными полупроводниками принято называть бинарные соединения полярного типа, в которых ясно различаются металлический и неметаллический (металлоидный[1]) компоненты и кото-

[1] Металлоид (металл...+ *гр.* eidos — вид) — устаревшее название неметаллических элементов (сера, азот и др.), в настоящее время заменено названием «неметаллы».

рые могут рассматриваться как ионные соединения. Полупроводниковыми свойствами обладают некоторые оксиды металлов, в которых ион металла относится к элементу переходного ряда Периодической системы элементов Д.И.Менделеева (Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti).

Электропроводность стехиометрических оксидов переходных металлов всегда больше электропроводности простых полупроводников (кремния и германия). Так, электропроводность оксидов Cr_2O_3, MnO, Mn_3O_4, Fe_2O_3, NiO, CoO, Cu_2O и более сложных по составу $ZnFeO_4$, $MnCr_2O_4$ изменяется от 10^7 до 10^{11} Ом · см. На электрические свойства оксидных полупроводниковых материалов существенно влияют примеси.

Наибольшее практическое применение получили закись меди (Cu_2O), оксид цинка (ZnO), диоксид титана (TiO_2), оксид железа (Fe_2O_3), оксид никеля (NiO_2).

Закись меди (Cu_2O) представляет собой типичный сложный дырочный полупроводниковый материал желтого или красного цвета, который имеет молекулярную массу $m = 143$; ширину запрещенной зоны $\Delta W = 1{,}9$ эВ; температуру плавления $T_{пл} = 1230$ °С (плавится без разложения); дырочную электропроводность (за счет избытка кислорода относительно стехиометрического состава); подвижность дырок $\mu_p = 8 \cdot 10^{-3}$ м^2/(В · с). Удельное электрическое сопротивление ρ на несколько порядков меньше удельного электрического сопротивления совершенного изолятора из оксида магния.

Закись меди практически не растворяется в воде, но легко растворяется в кислотах; разложение начинается при температуре 1800 °С. Для получения оксида меди с электронной проводимостью применяют диффузию меди. Закись меди используют для изготовления купроксных выпрямителей.

Оксид цинка (ZnO) имеет молекулярную массу $m = 41$; температуру плавления $T_{пл} = 1975$ °С; большую ширину запрещенной зоны ($\Delta W = 3{,}2$ эВ); подвижность электронов $\mu_n = 1000$ м^2/(В · с). Благодаря избыточному цинку, который всегда присутствует в оксиде цинка, он обладает электронной проводимостью.

Диоксид титана (TiO_2) имеет большую ширину запрещенной зоны ($\Delta W = 3{,}0$ эВ). Создавая избыток титана в процессе восстановления диоксида титана, добиваются снижения удельного электрического сопротивления ρ образцов и получают в них электронную проводимость.

Оксид железа (Fe_2O_3) имеет молекулярную массу $m = 160$; температуру плавления $T_{пл} = 1500$ °С; ширину запрещенной зоны $\Delta W = 2{,}2$ эВ.

Оксид никеля (NiO_2) имеет молекулярную массу $m = 75$; температуру плавления $T_{пл} = 1700$ °С; ширину запрещенной зоны $\Delta W = 1{,}2$ эВ.

В оксидах железа Fe_2O_3 и никеля NiO_2 удельное электрическое сопротивление ρ снижается не только из-за отклонения от стехиометрии, но и за счет переменной валентности ионов металла.

Преимущество оксидных полупроводников заключается в том, что технология их изготовления сравнительно проста. В производстве применяют поликристаллические оксиды в виде спеченных образцов, которые легко получают методами керамической технологии.

Смеси оксидов используют для изготовления терморезисторов (термисторов) с отрицательным температурным коэффициентом электрического сопротивления ТКρ, фоторезисторов, варисторов, сопротивление которых сильно зависит от приложенного напряжения.

4.3.7. Стеклообразные полупроводники

Полупроводниковые свойства проявляются не только в кристаллических, но и в аморфных соединениях. К таким соединениям относятся неорганические стекла.

Стеклообразность — это особый вид аморфного вещества, которое обладает механическими свойствами, сходными с механическими свойствами твердых кристаллических веществ. В отличие от кристаллических в стеклообразных полупроводниковых материалах практически отсутствует примесная электропроводность, т.е. примеси в них не могут быть ни донорами, ни акцепторами. Однако примеси могут влиять на отклонение от стехиометрического состава полупроводникового материала, что приводит к изменению его электрофизических свойств.

Стеклообразные полупроводники характеризуются разориентированностью структуры и ненасыщенными химическими связями. В пространственной решетке таких материалов кроме ковалентно связанных атомов имеются полярные группировки ионов и связь между атомами осуществляется за счет короткодействующих ковалентных сил Ван-дер-Ваальса.

Полупроводниковыми свойствами обладают как кислородосодержащие стекла, так и бескислородные халькогенидные стекла.

Кислородосодержащие стекла получают сплавлением оксидов металлов, например ванадий-фосфатные стекла типа V_2O_5—P_2O_5—ZnO.

Бескислородные халькогенидные стекла получают сплавлением халькогенов (серы, селена, теллура) с элементами II, IV и V групп Периодической системы элементов Д.И.Менделеева, например As_2Se_3 — AsJ_3.

Стеклообразные полупроводниковые материалы пока еще мало изучены и не нашли широкого промышленного применения.

4.3.8. Органические полупроводники

Полупроводниковые свойства у органических соединений (антрацена) были открыты в 1906 г. Вначале была обнаружена фотопроводимость красителей. Затем было установлено, что органические полупроводники имеют такую же зависимость проводимости от повышения температуры, как и неорганические полупроводники.

Однако органические полупроводники во многом отличаются от простых полупроводников (германия, кремния). Они имеют в структуре твердые органические полупроводниковые ароматические кольца с сопряженными связями. Подвижность носителей заряда на несколько порядков ниже, чем у германия. У многих соединений при низких температурах не наблюдается выраженной примесной проводимости. Полупроводниковые свойства сочетаются с эластичностью, способностью к образованию пленок и волокон. Органические полупроводники — высокопрочные материалы.

Процесс проводимости определяется движением носителей заряда внутри молекулы вещества и их переходами от молекулы к молекуле. При комнатной температуре для низкотемпературных соединений удельное электрическое сопротивление $\rho = 10^{10} ... 10^{16}$ Ом · см, а для высокотемпературных — $\rho = 10^{5} ... 10^{9}$ Ом · см.

Фотопроводимость возрастает с увеличением освещенности и температуры и обладает определенной спектральной характеристикой.

При внедрении кислорода проводимость может как возрастать, так и уменьшаться.

Все органические твердые полупроводниковые материалы подразделяют на пять групп: молекулярные кристаллы; молекулярные комплексы; металлоорганические комплексы; полимерные полупроводники; пигменты.

Молекулярные кристаллы представляют собой полициклические низкомолекулярные ароматические соединения. Они отличаются кристаллической структурой и наличием ароматических колец с системой сопряженных двойных связей.

К молекулярным кристаллам относятся антрацен ($C_{14}H_{10}$), нафталин ($C_{10}H_8$), фенантрен, перилен, коронен, виолантрен, изовиолантрен и фталоцианы.

Они имеют энергию активации примерно 1 ... 3 эВ; низкую подвижность носителей заряда ($\mu = 0{,}5 ... 1{,}0$ м^2/(В · с)); удельное электрическое сопротивление ρ от 7 до 10^{15} Ом · см.

Большинство из материалов этого класса обладает дырочной проводимостью.

Молекулярные комплексы представляют собой полициклические низкомолекулярные соединения с электронным вза-

имодействием между молекулами вещества. Они обладают дырочно-акцепторной проводимостью: одна молекула способна отдать электрон, а другая — присоединить; при передаче заряда возникает ионная связь между молекулами; электропроводность больше, чем у молекулярных кристаллов.

По структуре молекулярные комплексы бывают однородные и слоистые со слоями *n*-типа, *p*-типа.

Однородное строение имеют галогенароматические комплексы. Типичным однородным молекулярным комплексом является виолантрен-йод, в котором виолантрен обладает свойствами донора, а йод — акцептора. При увеличении концентрации иода ширина запрещенной зоны изменяется от 0,18 до 0,45 эВ. Этот материал обладает дырочной проводимостью.

Слоистым молекулярным комплексом является изовиолантрен — калий.

Металлорганические комплексы представляют собой низкомолекулярные вещества, молекула которых содержит в центре атом металла. Такие материалы имеют энергию активации носителей заряда более 1 эВ; относительно высокую подвижность носителей заряда (примерно 10 $м^2/(В \cdot с)$. Основными носителями заряда являются дырки.

Металлоорганические комплексы способны к полимеризации и имеют большое удельное электрическое сопротивление ρ — от 10^9 до 10^{13} Ом · см.

Примером металлорганических комплексов является фталецианин меди.

Полимерные полупроводники представляют собой материалы с длинными цепями сопряжения и сложным физико-химическим строением.

Пигменты представляют собой окрашенные минеральные или органические вещества, обладающие полупроводниковыми свойствами, которые не растворяются в связующем (маслах, лаках и др.).

По химическому составу минеральные пигменты представляют собой оксиды металлов. Для них характерны высокая энергия запрещенной зоны и низкая электропроводность.

К полимерным пигментам относятся индиго, эозин, пинацианол, радофлавин, радамин, трипафлавин и др. К природным пигментам относятся хлорофил, каротин и др.

Пигменты бывают электронными полупроводниками с проводимостью *n*-типа и дырочными — с проводимостью *p*-типа.

В качестве исходных материалов для изготовления различных приборов применяют как монокристаллические, так и поликристаллические органические полупроводники.

Основным критерием использования органических полупроводников является их чистота. Для очистки органических матери-

алов используют кристаллизацию из раствора, возгонку, хроматографию[1] из раствора или пара и зонную очистку.

Органические полупроводники применяют для изготовления терморезисторов с высокой температурной стабильностью пьезоэлемента, резонансных контуров в интегральных схемах, радиационных дозиметров, детекторов инфракрасного излучения, фоторезисторов, квантовых генераторов, тензодатчиков с высокой чувствительностью.

Приборы, изготовленные на основе органических полупроводников, отличаются высокой механической и климатической устойчивостью в условиях тропического климата и при повышенных вибрационных и ударных нагрузках. Например, радиационные дозиметры используют в атомных реакторах, терморезисторы — для контроля температурных режимов в вибрационных установках.

Контрольные вопросы

1. Чем отличается собственная проводимость от примесной?
2. Какими методами получают монокристаллические полупроводники?
3. Что представляют собой сложные полупроводниковые соединения?
4. Где применяют полупроводниковые соединения (сложные полупроводники)?

---

[1] Хроматография (от *гр.* chro'ma (chromatos) — цвет + ...графия) — способ разделения смесей, который заключается в сорбции компонентов смеси твердым носителем и последовательном вымывании (элюировании) их. Широко применяется при пропускании смеси пигментов через слой бесцветного сорбента; пигменты, поглощаясь, располагаются в виде отдельных окрашеных зон. Сорбенты (от *лат.* sorbens (sorbentis) — поглощающий, поглотители) — твердые тела или жидкости, например активированный уголь, применяемые для поглощения каких-либо веществ из растворов или газов с целью очистки, уничтожения запаха и т.п.

Глава 5

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Согласно зонной теории твердого тела диэлектрики — это вещества, у которых ширина запрещенной зоны настолько велика, что в нормальных условиях электропроводность в них отсутствует. Характерной особенностью диэлектрика является его способность поляризоваться в электрическом поле. При приложении внешнего электрического поля связанные электрические заряды под действием поля смещаются.

Смещенные заряды создают собственное внутреннее электрическое поле, которое направлено противоположно приложенному внешнему полю. Мерой поляризации является диэлектрическая проницаемость ε.

У диэлектриков, которые используют в конденсаторах, диэлектрическая проницаемость изменяется в пределах от 12... 15 до 100 000.

В твердом диэлектрике одновременно проявляется несколько видов поляризации, которые в сумме определяют значение диэлектрической проницаемости ε.

По назначению диэлектрические материалы подразделяют на электроизоляционные материалы и активные диэлектрики.

По агрегатному состоянию диэлектрические материалы подразделяют на твердые, жидкие и газообразные.

Особую группу составляют *твердеющие материалы*, которые в исходном состоянии являются жидкостями, а в процессе изготовления изоляции затвердевают и в период эксплуатации представляют собой твердые вещества, например компаунды, клеи, лаки и эмали.

По химической основе диэлектрические материалы подразделяют на органические и неорганические.

5.1. Свойства диэлектриков

Для оценки эксплуатационных свойств диэлектриков и возможных областей их применения необходимо изучить физические явления, которые происходят в материалах при воздействии на них электромагнитного поля, и определить основные электрические, механические, тепловые, влажностные и физико-химические свойства.

5.1.1. Электрические свойства

К электрическим свойствам диэлектриков относятся поляризация, электропроводность, диэлектрические потери и пробой.

Поляризация диэлектриков. Диэлектрик, помещенный между электродами, к которым подводится электрическое напряжение, поляризуется. Поляризация — это процесс, состоящий в ограниченном смещении или ориентации связанных зарядов в диэлектрике при воздействии на него электрического поля.

В любом веществе, в том числе и в диэлектрике, независимо от наличия или отсутствия в нем свободных электрических зарядов всегда имеются связанные заряды: электроны оболочек атомов, атомные ядра, ионы. В диэлектрике под действием внешнего электрического поля связанные электрические заряды смещаются со своих равновесных состояний: положительные — в направлении вектора напряженности поля E (к отрицательному электроду), а отрицательные — в обратном направлении (рис. 5.1).

Так как в глубине диэлектрика положительные и отрицательные заряды взаимно компенсируются, нескомпенсированные электрические заряды остаются только на поверхности диэлектрика. При этом у внутренней поверхности отрицательного электрода образуются нескомпенсированные положительные заряды, а у положительного — отрицательные. У диэлектриков, содержащих дипольные молекулы, при поляризации наблюдается также ориентация диполей в электрическом поле. Поляризация приводит к образованию в каждом элементарном объеме диэлектрика $\mathrm{d}V$ индуцированного[1] (наведенного) электрического момента $\mathrm{d}p$.

Образование индуцированного электрического момента в диэлектрике и представляет собой явление поляризации. Интенсивность поляризации диэлектрика определяется поляризованностью P, которая равна отношению индуцированного электрического момента объема диэлектрика к этому объему, когда объем стремится к нулю:

$$P = \mathrm{d}p/\mathrm{d}V .$$

Поляризованность — векторная величина, направление которой совпадает с направлением электрического момента — от отрицательного заряда к положительному.

Степень поляризованности диэлектрика оценивается *относительной диэлектрической проницаемостью* ε. Чем выше ее значение, тем сильнее поляризуется диэлектрик.

---

[1] Индукция (от *лат.* inductio — возбуждение, наведение) — вынужденное относительное смещение противоположно заряженных частиц, входящих в состав атомов или молекул диэлектрика, под действием электрического поля.

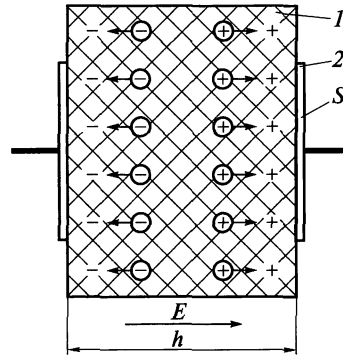


Рис. 5.1. Схема расположения зарядов в поляризованном диэлектрике:

1 — диэлектрик; *2* — обкладки электродов; S — площадь каждой обкладки; h — расстояние между электродами (толщина слоя диэлектрика); E — напряженность внешнего электрического поля

Относительная диэлектрическая проницаемость ε представляет собой отношение заряда Q конденсатора, между пластинами которого находится диэлектрик, к заряду Q_0 конденсатора тех же размеров, той же конфигурации электродов, при том же напряжении, когда вместо диэлектрика между пластинами находится вакуум:

$$\varepsilon = Q/Q_0,$$

где Q — заряд конденсатора, когда между обкладками находится диэлектрик; Q_0 — заряд конденсатора, в котором диэлектриком является вакуум.

Заряд конденсатора

$$Q = Q_0 + Q_д,$$

где $Q_д$ — заряд, обусловленный поляризацией.

Таким образом,

$$\varepsilon = \frac{Q_0 + Q_д}{Q_0} = 1 + \frac{Q_д}{Q_0}.$$

Диэлектрическая проницаемость является количественной характеристикой электрических свойств диэлектрика, ее значение всегда больше единицы.

Когда между обкладками конденсатора находится вакуум,

$$Q_д = 0 \quad \text{и} \quad \varepsilon = \varepsilon_0 = 1,$$

где ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума.

Емкость конденсатора C_0, в котором диэлектриком является вакуум, определяется по формуле

$$C_0 = Q_0/\varepsilon_h.$$

Емкость конденсатора тех же размеров с диэлектриком $C_д$ определяется по формуле

$$C_д = \varepsilon Q_0 / \varepsilon_h ,$$

где h — толщина диэлектрика, м.

Следовательно, относительная диэлектрическая проницаемость

$$\varepsilon = C_д / C_0 .$$

Увеличение диэлектрической проницаемости свидетельствует о том, что емкость конденсатора с данным диэлектриком увеличивается по сравнению с емкостью конденсатора, между обкладками которого находится вакуум.

В зависимости от строения диэлектрика и его агрегатного состояния различают электронную, ионную, дипольную, миграционную, спонтанную (самопроизвольную) и резонансную поляризации.

Электронная поляризация — это смещение (деформация) электронных орбит относительно положительно заряженного ядра под действием внешнего электрического поля. Электроны смещаются почти мгновенно, поляризация устанавливается за очень короткое время после наложения электрического поля (за 10^{-14}... 10^{-15} с), поэтому она не зависит от частоты. При увеличении размеров атома электронная поляризуемость увеличивается.

Диэлектрическая проницаемость колеблется в небольших пределах, и ее численное значение не зависит от частоты тока.

Электронная поляризация происходит во всех атомах любого вещества и, следовательно, во всех диэлектриках, независимо от наличия в них других видов поляризации. Для веществ ионного строения существенна электронная поляризуемость не атомов, а ионов.

Запаздывание в установлении статического равновесия перемещающихся зарядов по отношению к электрическому полю называется *релаксационной* поляризацией.

Электронно-релаксационная поляризация проявляется в материалах, имеющих дефекты в электронном строении (например, титаносодержащая керамика); она связана с ориентацией электронов.

Ионная поляризация — это смещение друг относительно друга из положения равновесия разноименно заряженных ионов на расстояния, которые не превышают расстояния между ионами (постоянной кристаллической решетки). Отрицательные ионы смещаются в сторону положительного электрода, а положительные ионы — в сторону отрицательного.

Время установления ионной поляризации также мало (10^{-13}... 10^{-14} с), но оно все же больше, чем при электронной поляризации. Ионная поляризация, как и электронная, не связана с потерями энергии и не зависит от частоты, вплоть до частот инфра-

красного диапазона. Ионная поляризация характерна для кристаллических диэлектриков ионной структуры с плотной упаковкой ионов. Она больше у тех веществ, где ионы плохо связаны друг с другом и несут большие электрические заряды.

Ионно-релаксационная поляризация присуща ионным диэлектрикам со сравнительно слабым закреплением структурных частиц (например, изоляторный фарфор, нагревостойкая керамика, щелочные изоляционные стекла). Она сопровождается рассеиванием электрической энергии и зависит от температуры и частоты тока.

Дипольная поляризация заключается в повороте (ориентации) дипольных молекул в направлении внешнего электрического поля.

Дипольную поляризацию можно объяснять не как непосредственный поворот полярных молекул под действием внешнего электрического поля, а как внесение этим полем некоторой упорядоченности в положения полярных молекул, которые непрерывно совершают хаотические тепловые движения. Следовательно, дипольная поляризация связана с тепловым движением молекул.

Дипольная поляризация проявляется в газах, жидкостях и аморфных веществах. В кристаллах (при температурах ниже точки плавления) диполи молекул обычно «заморожены», т.е. закреплены на своих местах и не могут ориентироваться.

Поляризованность при дипольной поляризации уменьшается после снятия приложенного напряжения, т.е. имеет место дипольно-релаксационная поляризованность.

Дипольно-релаксационная поляризация наблюдается в полярных жидкостях и твердых диэлектриках, которые содержат полярные группы молекул или соответствующие радикалы, способные при воздействии поля ориентироваться (например, совол, канифоль, изоляционные бумаги). При наложении электрического поля происходит поворот диполей, а после снятия они возвращаются в исходное неупорядоченное состояние. Эта поляризация появляется и исчезает значительно медленнее электронной и ионной. Поляризация особенно повышается, когда ионы начинают смещаться на расстояния, которые больше расстояния между ионами. Это происходит при нагревании диэлектрика. В этом случае поляризация устанавливается медленно (за $10^{-15}...10^{-3}$ с) и зависит от частоты.

Миграционная поляризация обусловлена наличием в технических диэлектриках проводящих и полупроводящих включений и слоев с различной проводимостью.

При внесении неоднородных материалов в электрическое поле свободные электроны и ионы начинают перемещаться (мигрировать) в пределах каждого включения и накапливаться на границах, образуя поляризованные области.

Процесс миграционной поляризации сравнительно медленный и может продолжаться секунды, минуты и даже часы, поэтому миграционная поляризация обычно наблюдается лишь на низких частотах.

Спонтанная (самопроизвольная) поляризация наблюдается у диэлектриков с доменным строением, когда до приложения внешнего электрического поля в таких материалах уже имеются небольшие поляризованные области — домены[1].

При самопроизвольной поляризации наблюдаются большие диэлектрические потери и резко выраженная зависимость диэлектрической проницаемости от температуры и напряженности электрического поля. Диэлектрическая проницаемость при этом может достигать очень высоких значений (до 100 000).

Самопроизвольная поляризация проявляется только у одного класса диэлектриков — *сегнетодиэлектриков* (сегнетовая соль, титанат бария ($BaTiO_2$), титанат стронция ($SrTiO_3$) и др.). При охлаждении сегнетодиэлектриков ниже температуры точки Кюри поляризация возникает самопроизвольно, без внешних воздействий. В отсутствие электрического поля домены расположены беспорядочно и суммарная поляризованность равна нулю. При наложении электрического поля домены переориентируются и поляризация увеличивается нелинейно. Когда напряженность поля возрастает, поляризация достигает насыщения. При этом диэлектрическая проницаемость ε увеличивается до максимального значения и вновь уменьшается.

Резонансная поляризация проявляется в области сверхвысоких частот у газов и твердых диэлектриков с дефектами в кристаллической структуре.

В зависимости от механизма поляризации все диэлектрики подразделяют на полярные и неполярные.

Полярные диэлектрики составляют группу материалов, содержащих постоянные электрические диполи, которые способны к переориентации во внешнем электрическом поле.

В полярных диэлектриках наблюдается электронная и дипольно-релаксационная поляризация. Они имеют несколько пониженные электрические свойства по сравнению с неполярными диэлектриками и применяются в качестве электроизоляционных материалов в области низких частот.

Полярными являются поливинилхлорид, эпоксидные смолы, политрифторхлорэтилен (фторопласт-3), полиэтилентерефталат (лавсан), полиметилметакрилат (органическое стекло) и др.

---

[1] Домен (от *лат.* dominium — владение) — небольшая область в веществе, отличающаяся физическими свойствами от смежных областей. Внешнее поле ориентирует домены, векторы электрических моментов которых ориентированы хаотично и скомпенсированы в объеме материала, и диэлектрик поляризуется.

Неполярные диэлектрики составляют группу материалов, не содержащих диэлектрические диполи, которые способны к переориентации во внешнем электрическом поле.

В неполярных диэлектриках наблюдается в основном электронная поляризация. Они применяются как высококачественные электроизоляционные материалы в технике высоких и сверхвысоких частот.

Полярными являются воздух, полистирол, полиэтилен, политетрафторэтилен (фторопласт-4), бензол и др.

Электропроводность диэлектриков. Диэлектрические материалы обладают некоторой электропроводностью, которая связана с направленным перемещением заряженных частиц (электронов, ионов, молионов). Образуются эти частицы по разным причинам. Электроны образуются при ионизации молекул вещества и соударения заряженных частиц с поверхностью анода. Ионы создаются при ионизации нейтральных молекул под воздействием внешних факторов (космических лучей, радиоактивного излучения и др.) и диссоциации основного вещества и примесей. Молионы формируются в коллоидных[1] системах.

Электропроводность диэлектриков в большинстве случаев носит ионный характер, т. е. носителями зарядов являются ионы.

Ток в диэлектриках называется *током утечки*. Ток, протекающий через объем материала, называется *объемным*, а ток, протекающий по поверхности, — *поверхностным*.

При включении диэлектрика в цепь постоянного напряжения происходит резкий скачок тока, а затем уменьшение его до постоянного значения. Это постоянное значение называется *током сквозной проводимости* $I_{ск}$.

Спадающий во времени ток, обусловленный перераспределением свободных зарядов, принято называть *абсорбционным* $I_{аб}$.

Ток, сопутствующий электронной и ионной поляризации, называется *током смещения*; его мгновенное значение обозначают $I_{см}$.

Таким образом, ток, проходящий через диэлектрик, представляет собой сумму токов смещения $I_{см}$, абсорбции $I_{аб}$ и сквозного $I_{ск}$:

$$I = I_{см} + I_{аб} + I_{ск},$$

где I — общий ток, А.

Так как абсорбционный ток быстро затухает, электропроводность изолирующих материалов при постоянном напряжении определяется по сквозному току:

---

[1] Коллоиды (от *гр.* kolla — клей + eidos — вид) — дисперсные системы, промежуточные между истинными растворами и грубодисперсными системами (суспензиями и эмульсиями).

$$\gamma = I_{ск}/U,$$

где $I_{ск}$ — ток сквозной проводимости; U — приложенное напряжение, В.

При определении электропроводности диэлектрика необходимо измерять ток, когда $I_{см} + I_{аб} = 0$.

Электропроводность диэлектриков оценивается величиной удельного электрического сопротивления постоянному току ρ, Ом · м:

$$\rho = 1/\gamma,$$

где γ — удельная проводимость, Ом/м.

В зависимости от конструкции радиотехнических изделий принято различать удельное объемное электрическое сопротивление ρ_V и удельное поверхностное электрическое сопротивление ρ_s.

Удельное объемное электрическое сопротивление ρ_V определяет свойства изоляции, когда основные утечки тока происходят через объем материала, например в экранированном электрическом проводе.

Удельное объемное электрическое сопротивление ρ_V численно равно сопротивлению образца материала в виде кубика с ребром единичных размеров, когда напряжение прикладывается к двум его противоположным граням. Для плоских образцов оно определяется по формуле

$$\rho_V = R_V \frac{S}{b},$$

где R_V — объемное сопротивление образца постоянному току, Ом; S — площадь электродов, контактирующих с испытуемым образцом, м^2; b — толщина образца, м.

Удельное поверхностное сопротивление ρ_s численно равно сопротивлению образца материала в виде квадрата со стороной единичных размеров при прохождении тока через две его противоположные стороны:

$$\rho_s = R_s \frac{l}{h},$$

где R_s — поверхностное сопротивление материала образца, находящегося между электродами, Ом; l — длина электродов; h — расстояние между электродами, м.

Удельное поверхностное электрическое сопротивление ρ_s является важнейшей характеристикой при оценке изоляционных материалов в таких деталях, как линейные изоляторы.

Удельное объемное и поверхностное электрические сопротивления твердых диэлектриков зависят от температуры, влажности и приложенного напряжения.

Электропроводность диэлектриков зависит от содержания примесей. Чем больше содержится примесей, тем меньше удельное объемное электрическое сопротивление изоляционного материала.

Влияние напряженности внешнего поля влияет на электропроводность диэлектрика только в области полей, близких к пробивным.

Электропроводность многих изоляционных материалов зависит не только от строения и химического состава, но и от технологии их изготовления. Например, проводимость синтетических смол зависит от степени полимеризации, проводимость каучуков — от вулканизации.

Поверхностная электропроводность твердых диэлектриков определяется наличием в их строении адсорбированных водно-коллоидных пленок. По отношению к воде изоляционные материалы подразделяются на гидрофобные[1] и гидрофильные[2]. К гидрофобным материалам относятся, например, воски, янтарь, полистирол и др. Их поверхностная проводимость мала и практически не зависит от влажности воздуха. К гидрофильным материалам относятся электроизоляционные стекла, мрамор, бумага, многие виды пластмасс. Электропроводность у них зависит от влажности окружающей среды.

Диэлектрические потери. Диэлектрические потери связаны со сложными явлениями, которые происходят в материале при воздействии на него электрического поля. Они проявляются как на постоянном, так и на переменном токе. Однако качество диэлектрика на постоянном токе обычно характеризуется не диэлектрическими потерями, а удельным объемным и поверхностным сопротивлениями.

При воздействии электрического поля на любое вещество часть потребляемой им электрической энергии превращается в тепловую и рассеивается.

Рассеянная часть поглощенной диэлектриком электрической энергии называется *диэлектрическими потерями.*

В диэлектрике, помещенном в переменное электрическое поле с напряженностью E и угловой частотой ω, возникают ток смещения и ток проводимости (рис. 5.2). Угол δ между векторами плотности переменного тока диэлектрика J и тока смещения $J_{см}$ на комплексной плоскости называется *углом диэлектрических потерь.* Тангенс этого угла диэлектрических потерь является одним из

---

[1] Гидрофобность (гидро... + *гр.* phobos — страх, боязнь; буквально — боящийся растворения) — свойство веществ, материалов слабо взаимодействовать с водой (не смачиваться).

[2] Гидрофильность (гидро... + *гр.* phileo — люблю; буквально — любящий растворение) — свойство веществ, материалов интенсивно взаимодействовать с водой (смачиваться).

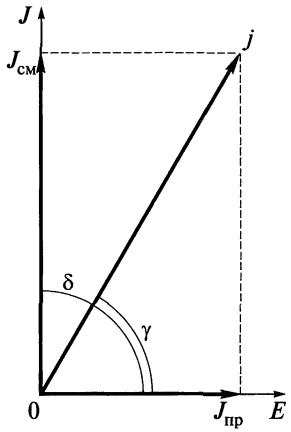


Рис. 5.2. Векторная диаграмма плотности тока в диэлектрике:

δ — угол сдвига суммарного тока относительно тока идеального диэлектрика; γ — угол сдвига фаз между током и напряжением; $J_{см}$ — плотность тока смещения; $J_{пр}$ — плотность тока проводимости; J — плотность переменного тока диэлектрика; E — напряженность внешнего электрического поля; j — плотность переменного тока

важнейших параметров не только диэлектриков, но и конденсаторов, изоляторов и других электроизоляционных материалов. Тангенс угла диэлектрических потерь определяет активную мощность, которая теряется в диэлектрике, работающем под переменным напряжением. Он выражается отношением плотности тока проводимости $J_{пр}$ к плотности тока смещения $J_{см}$:

$$\operatorname{tg}\delta = J_{пр}/J_{см}.$$

Введение безразмерного параметра tgδ удобно потому, что он не зависит от формы и размеров участка изоляции, а определяется лишь свойствами диэлектрического материала.

Чем выше тангенс угла диэлектрических потерь tgδ, тем больше нагрев диэлектрика в электрическом поле заданной частоты и напряжения.

Пробой. Явление образования в диэлектрике проводящего канала под действием электрического поля вследствие резкого возрастания электропроводности называется *пробоем.*

При пробое почти весь ток течет по узкому каналу, происходит так называемое шнурование тока. При этом в газах по месту пробоя образуется канал газоразрядной плазмы.

В жидких диэлектриках происходит вскипание и газовыделение в месте пробоя.

В твердых диэлектриках ток большой силы прожигает и проплавляет в месте пробоя отверстие с выделением продуктов разрушения материала, которые обладают высокой электропроводностью.

Если проводящий канал проходит от одного электрода к другому и замыкает их, то происходит полный пробой.

Если проводящий канал не достигает хотя бы одного из электродов, то происходит неполный пробой. При частичном пробое

пробивается лишь газовое или жидкое включение твердого диэлектрика.

У твердых диэлектриков кроме пробоя по объему возможен пробой по поверхности, называемый *поверхностным*.

Минимальное напряжение, приводящее к пробою диэлектрика, называется *пробивным напряжением* $U_{пр}$. Пробивное напряжение $U_{пр}$ растет с увеличением толщины диэлектрика h. Для характеристики способности материала противостоять разрушению в электрическом поле используют величину напряженности электрического поля $E_{пр}$, мВ/м, при которой происходит пробой:

$$E_{пр} = U_{пр}/h,$$

где $U_{пр}$ — величина приложенного к диэлектрику напряжения, при котором произошел пробой, кВ; h — толщина материала в месте пробоя, м.

Напряженность однородного электрического поля, приводящая к пробою, называется *электрической прочностью*. Жидкие диэлектрики отличаются более высокой электрической прочностью, чем газы.

Механизмы пробоя газообразных, жидких и твердых диэлектриков имеют существенные различия.

5.1.2. Механические свойства

При выборе диэлектрического материала в каждом конкретном случае следует учитывать не только электрические свойства (относительную диэлектрическую проницаемость ε, удельное электрическое сопротивление ρ, тангенс угла диэлектрических потерь tgδ, электрическую прочность $E_{пр}$), но и механические свойства.

К основным механическим свойствам относятся упругость, прочность и вязкость.

Упругость. На материалы могут действовать сосредоточенные или распределенные нагрузки, которые вызывают в них механические напряжения σ_j. Под действием механических напряжений σ_j материал деформируется.

При небольших механических напряжениях выполняется закон Гука, который устанавливает линейную зависимость между механическими напряжениями σ_j и относительной деформацией x_i. В этом случае после снятия нагрузок форма образца восстанавливается.

Прочность. Свойство материала сопротивляться разрушению, а также необратимому изменению формы под действием внешних нагрузок называется *прочностью*. Прочность обусловлена силами взаимодействия атомов, из которых состоит материал. Сила взаи-

модействия двух соседних атомов зависит от расстояния между ними. Если в твердом материале на участке, размер которого соизмерим с межатомным расстоянием, напряжение больше прочности, то по этому участку произойдет разрыв.

Закон Гука справедлив только до определенного предела. С некоторого значения механического напряжения σ_t деформация растет быстрее, чем по линейному закону. Происходит холодное пластическое течение материала, и после снятия напряжения форма образца не восстанавливается. Напряжение σ_t называется *пределом текучести.*

Дальнейшее повышение механического напряжения приводит к разрушению образца при напряжении $\sigma_{пр}$, которое называется *пределом прочности.*

Прочность материалов характеризуется пределами прочности при растяжении $\sigma_р$, сжатии $\sigma_{сж}$ и изгибе $\sigma_{изг}$. Пределы прочности измеряются в единицах механического напряжения.

Предел прочности материала при растяжении $\sigma_р$, Н/м:

$$\sigma_р = P_р / S_0,$$

где $P_р$ — разрушающее усилие при растяжении (разрыве) образца материала, Н; S_0 — площадь поперечного сечения образца материала до испытания, м^2.

Предел прочности материала при сжатии $\sigma_{сж}$, Н/м:

$$\sigma_{сж} = P_{сж} / S_0,$$

где $P_{сж}$ — разрушающее усилие при сжатии образца материала, Н; S_0 — площадь поперечного сечения образца до испытаний, м^2.

Предел прочности материала при статическом изгибе $\sigma_{изг}$, Н/м^2:

$$\sigma_{изг} = 1,5 P_{изг} L / bs^2,$$

где $P_{изг}$ — разрушающее усилие, приложенное посредине образца при изгибе, Н; L — расстояние между опорами, на которых располагается образец во время испытаний, м; b — ширина образца, м; s — толщина образца, м.

Механическая прочность зависит от типа связей молекул вещества: она максимальна в кристаллах с ковалентной связью и минимальна в кристаллах с молекулярной связью.

Для металлов все три предела прочности близки, а для диэлектриков могут сильно отличаться: $\sigma_{сж} >> \sigma_р$, $\sigma_{изг}$.

Материалы, в которых пластическая деформация не наблюдается и образец разрушается (например, стекло, керамика), называются *хрупкими.* Для таких материалов справедливо равенство $\sigma_{пр} = \sigma_t$. Хрупкие материалы легко разрушаются под действием вибраций и динамических нагрузок.

Материалы, в которых участок пластической деформации σ_t — $\sigma_{пр}$ очень широк, называются *пластичными.*

Вязкость. Вязкость присуща материалам, которые находятся в жидком агрегатном состоянии, и характеризует сопротивление их течению.

Различают динамическую $n_д$ и кинематическую $n_к$ вязкости. Динамическая вязкость измеряется в паскалях, умноженных на секунду (Па · с). Кинематическая вязкость определяется отношением динамической вязкости $n_д$ к плотности жидкости D и измеряется в квадратных метрах на секунду ($м^2/с$).

Вязкость сильно уменьшается с повышением температуры. Это особенно важно для заливочных и пропиточных электроизоляционных материалов. Заливку таких материалов производят в нагретом состоянии, когда они могут быстро заполнить мельчайшие поры.

5.1.3. Тепловые свойства

К основным тепловым свойствам диэлектрика относят нагревостойкость, теплопроводность, тепловое расширение и холодостойкость (морозостойкость).

Нагревостойкость. Способность диэлектрика работать при повышенных температурах или при резкой смене температур без недопустимого ухудшения его свойств называется *нагревостойкостью.*

В зависимости от вида материала и условий его эксплуатации длительное или кратковременное воздействие повышенной температуры вызывает в диэлектрике различные изменения. Например, в зависимости от температуры линейные полимеры могут находиться в стеклообразном, высокоэластичном или вязкотекучем состояниях. В других случаях результатом воздействия повышенной температуры является появление больших остаточных напряжений, которые нарушают форму изделия или ухудшают его механические свойства. У лаковых покрытий, например, при длительном нагреве резко снижается их эластичность.

У некоторых материалов при нагреве могут наблюдаться химическое разложение, интенсивное окисление, обугливание и даже горение. Помимо ухудшения качеств изоляционных свойств, которые проявляются уже при кратковременном повышении температуры, при длительном воздействии повышенной температуры могут наблюдаться изменения, происходящие из-за медленно протекающих химических процессов — тепловое старение изоляции. У трансформаторного масла старение проявляется в образовании продуктов окисления, у лаковых пленок — в повышении хрупкости, образовании трещин и отслаивании от подложки. Тепловое старение ускоряется при освещении образца ультрафиоле-

товыми лучами, воздействии электрического поля, механических нагрузок и т.д.

Нагревостойкость определяется той температурой, при которой происходит недопустимое изменение эксплуатационных характеристик диэлектрика.

Таблица 5.1. **Классы нагревостойкости электроизоляционных материалов**

Класс нагревостойкости	Предельно допустимая рабочая температура $T_{раб}$, °С	Диэлектрики
Y	90	Органические диэлектрики, непропитанные волокнистые материалы на основе целлюлозы и шелка (древесина, бумага, картон, фибра, пряжа), полистирол, полиэтилен
A	105	Органические диэлектрики, волокнистые материалы на основе целлюлозы и шелка (древесина, бумага, картон, фибра, пряжа), полистирол, полиэтилен, пропитанные полиамидными смолами, масляно-смоляными и поливинилацетатными лаками
E	120	Слоистые пластики (гетинакс, текстолит), пластмассы с органическим наполнителем
B	130	Материалы с большим содержанием неорганических компонентов (стекло, ткань, стеклотекстолит)
F	155	Материалы на основе слюды, стекловолокна, асбеста в сочетании со связующими с повышенной нагревостойкостью (кремнийорганических, эпоксидных средств)
H	180	Кремнийорганические лаки, резины, композиционные материалы из слюды, асбеста, склеенных с помощью нагревостойких кремнийорганических смол
G	Выше 180	Неорганические материалы без склеивающих или пропитывающих органических составов (слюда, стекло, кварц, асбест); из органических — только фторопласт-4 и полиамиды

Для электроизоляционных материалов установлено семь классов нагревостойкости и соответствующая им предельно допустимая рабочая температура (табл. 5.1).

Изменение агрегатного состояния твердых диэлектриков под действием температуры проходит по-разному. У диэлектриков кристаллического строения (слюда, парафин и др.) переход из твердого состояния в жидкое происходит при четко выраженной температуре плавления $T_{пл}$.

У аморфных диэлектриков (смолы, битум и др.) переход из твердого состояния в жидкое происходит постепенно (в широком интервале температур) и характеризуется температурой размягчения $T_{раз}$.

При определенной концентрации пары некоторых электроизоляционных жидкостей воспламеняются. Температура, при которой смесь паров жидкости с воздухом вспыхивает от внесенного пламени горелки, называется *температурой вспышки паров.*

Теплопроводность. Способность диэлектрика проводить теплоту называется *теплопроводностью.* Чем больше теплопроводность материала, тем лучше охлаждается устройство, тем выше его допустимая рабочая температура.

Теплота, возникающая при прохождении электрического тока в проводниках, окруженных диэлектрическим изолятором, передается изолятору. В свою очередь вследствие диэлектрических потерь тепло выделяется в самом изоляторе. Суммарные тепловые потери проводника и изолятора передаются в окружающую среду. От способности изоляции проводить теплоту зависят нагрев проводника и электрическая прочность изоляции. Особое значение имеет теплопроводность сравнительно толстой изоляции в устройствах высокого напряжения.

Количественно теплопроводность оценивается коэффициентом теплопроводности $\gamma_т$, который определяется количеством теплоты, прошедшей через единицу площади в единицу времени при градиенте[1] температуры 1 К/м.

Ориентировочные значения коэффициента теплопроводности некоторых материалов приведены в табл. 5.2.

Большинство диэлектриков имеют значения коэффициента теплопроводности $\gamma_т$ намного меньшие, чем проводниковые материалы. Близкий к проводниковым материалам коэффициент теплопроводности имеют некоторые оксиды металлов (например, Al_2O_3, MgO, BeO). Коэффициент теплопроводности у оксида бериллия выше, чем у металлического бериллия. Наименьшим значением коэффициента теплопроводности обладают пористые диэлектрики с газовыми включениями.

---

[1] Градиент (от *лат.* gradiens — шагающий, идущий) — мера возрастания или убывания в пространстве какой-либо физической величины на единицу длины.

Таблица 5.2. **Ориентировочные значения коэффициента теплопроводности некоторых материалов**

Материал	$\gamma_т$, Вт/(м · К)	Материал	$\gamma_т$, Вт/(м · К)
Воздух (в малых зазорах)	0,05	Железо	68
Полистирол	0,08...0,16	Нитрит бора (BN): по направлению горячего прессования;	19
		перпендикулярно направлению горячего прессования	37
Бумага	0,10	Оксид бериллия (BeO)	218
Лакоткань	0,13	Алюминий (Al)	226
Гетинакс	0,35	Медь (Cu)	290
Фарфор	1,6	Кварцевое стекло	1,16
Графит	18	Фторопласт-4	0,23...0,24
Оксид алюминия (Al_2O_3)	25...30	Винипласт	0,17

Для повышения их теплопроводности применяют пропитку или уплотнение материала под давлением.

Для оценки теплопроводности кроме коэффициента теплопроводности $\gamma_т$ используют также температуропроводность A, которая определяется из соотношения

$$A = \gamma_т / cD,$$

где c — удельная теплоемкость, Дж/(кг · К); D —плотность материала, кг/м^3.

Тепловое расширение. Свойство диэлектрика изменять свои линейные размеры под действием температуры называется *тепловым расширением*. Тепловое расширение оценивается температурным коэффициентом линейного расширения ТКl.

Средние значения температурного коэффициента линейного расширения ТКl приведены в табл. 5.3

Холодостойкость (морозостойкость). Способность электрической изоляции работать при низких температурах без недопустимого ухудшения эксплуатационных характеристик называется *холодостойкостью*.

Таблица 5.3. **Средние значения температурного коэффициента линейного расширения некоторых диэлектриков**

Материал	$TKl \cdot 10^{-6}$ K^{-1}	Материал	$TKl \cdot 10^{-6}$ K^{-1}
Органические материалы		*Неорганические материалы*	
Поливинилхлорид	160	Слюда мусковит (вдоль слоев спайности)	13...14
Полиэтилен	145	Стекло	9,0
Фторопласт-4	100	Фарфор	3,5
Органическое стекло	70	Кварцевое стекло	0,55
Полистирол	68		

При понижении температуры электроизоляционные свойства диэлектриков, как правило, повышаются. Однако ряд механических свойств может ухудшаться. Органические диэлектрики в области низких температур растрескиваются, теряют гибкость. Например, резина при температуре –60 °С становится хрупкой, как стекло.

Ориентировочные значения предельно допустимых низких рабочих температур некоторых диэлектриков: –269 °С для фторопласта-4; –(50...60) °С для лавсана; –(40...70) °С для полиэтилена; –40 °С для полистирола; –20 °С для капрона; –(5...15) °С для полипропилена.

Помимо нагревостойкости тепловые свойства материалов характеризуются температурой размягчения для аморфных веществ и температурой плавления для материалов, имеющих кристаллическое строение. Для жидких диэлектриков характерным является температура вспышки паров в смеси с воздухом, т.е. такая температура, при которой смесь паров диэлектрика с воздухом вспыхивает при поднесении слабого пламени.

5.1.4. Влажностные свойства

Все изолирующие материалы поглощают влагу. Так как размер молекулы воды составляет примерно $2{,}7 \cdot 10^{-9}$ м, это позволяет ей проникать даже в поры таких диэлектриков, как стекло.

Интенсивность и количество проникающей в материал влаги зависят в основном от состава и строения материала. Чем выше химическое сродство между молекулами воды и изоляционного материала, тем сильнее их взаимодействие и выше влагопоглощение. Наличие пор, сообщающихся с атмосферой, приводит к снижению влагостойкости материала, в то время как плотная его

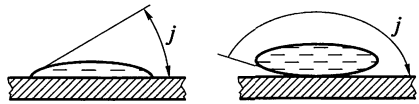


Рис. 5.3. Капля жидкости на смачиваемой (*а*) и несмачиваемой (*б*) поверхностях:

j — угол смачивания

структура затрудняет проникновение воды и повышает влагостойкость.

Влагостойкость — это способность материала сохранять свои эксплуатационные свойства при воздействии влаги.

Нанесение лакокрасочных покрытий, пропитка лаками, маслами и компаундами, опрессовка пластмассами повышают влагостойкость материала, но полностью не исключают проникновения влаги в его объем. В композитных конструкциях критичными с точки зрения проникновения влаги в объем являются места сопряжения материалов с различными термомеханическими свойствами (спаи стекла с металлом, керамики с металлом, пластмассы с металлом).

Твердые материалы обладают различной способностью смачиваться водой, нанесенной на поверхность тела (рис. 5.3).

Чем меньше угол смачивания j, тем сильнее выражена смачиваемость материала. Для смачиваемых материалов $j < 90°$ (рис. 5.3, *а*), для несмачиваемых материалов $j > 90°$ (рис. 5.3, *б*).

Влажностные свойства диэлектриков определяются гигроскопичностью (влагопоглощаемостью), водопоглощаемостью и влагопроницаемостью.

Гигроскопичность (влагопоглощаемость). Электроизоляционный материал, находящийся в условиях влажности окружающей среды, постепенно поглощает влагу из воздуха.

Способность материала поглощать водяные пары из окружающей атмосферы называется *гигроскопичностью.*

Гигроскопичность материалов зависит от их строения и химической природы. Материалы, содержащие капилляры, в которые может проникать влага, более гигроскопичны, чем материалы плотного строения. Лишенные пор материалы, например керамика или стекло, накапливают поглощенную из окружающей среды влагу на своей поверхности в виде тонкой пленки. Эта влага не проникает вглубь материала, и такие материалы обладают только поверхностной гигроскопичностью.

Повышение влажности, как правило, ухудшает электрические свойства диэлектриков (удельное электрическое сопротивление ρ, электрическую прочность $E_{пр}$, диэлектрическую проницаемость ε, тангенс угла диэлектрических потерь $\mathrm{tg}\delta$). Одно и то же количе-

ство поглощенной влаги по-разному влияет на электроизоляционные свойства разных материалов. Если поглощенная влага способна образовывать внутри изолятора области, которые пронизывают весь промежуток или значительную часть промежутка между электродами, то даже весьма малые количества поглощенной влаги приводят к резкому ухудшению электрических свойств изоляции. Если же влага распределяется по объему электроизоляционного материала в виде отдельных, не соединенных между собой малых включений, то влияние влаги на электрические свойства материала менее существенно.

Для несмачивемых материалов уменьшение поверхностного удельного электрического сопротивления ρ_s при выдержке во влажной среде незначительно, так как влага даже в виде росы образует на их поверхности отдельные капли, а не сплошную водяную пленку.

Наиболее заметное ухудшение электрических свойств наблюдается у пористых материалов. Анизотропные[1] материалы впитывают влагу в разных направлениях с различной скоростью. Так, в слоистых пластиках влага с большей скоростью распространяется вдоль слоев, а у дерева — вдоль волокон.

Гигроскопичность $W_г$, %, определяется отношением массы увлажненного образца к его первоначальной массе:

$$W_г = \frac{m_2 - m_1}{m_1},$$

где m_2 — масса образца, г, после выдержки его в условиях относительной влажности 96...98 %; m_1 — масса сухого образца, г.

Для оценки гигроскопичности образцы твердых диэлектриков высушивают и помещают в атмосферу с относительной влажностью 96...98 % при нормальной температуре на 24...48 ч. По истечении времени выдержки образцы взвешивают и определяют увеличение массы по сравнению с первоначальной массой.

Водопоглощаемость. Иногда электроизоляционные материалы соприкасаются не только с воздухом, содержащим пары воды, но и непосредственно с водой. В таких условиях работает изоляция открытых установок, которые подвергаются действию атмосферных осадков; изоляция радиоэлектронной аппаратуры на кораблях или изоляция деталей в насосах. В таких случаях представляет интерес водопоглощаемость.

Водопоглощаемость — это способность материала поглощать воду. Водопоглощаемость $W_в$, %, определяется относительным приращением массы образца после выдержки его в воде в течение 24 ч:

---

[1] Анизотропия (от *гр.* anisos — неравный + tropos — свойство) — неодинаковость физического свойства тела по различным направлениям внутри этого тела.

$$W_{в} = \frac{m_3 - m_1}{m_1},$$

где m_3 — масса образца после выдержки его в воде, г; m_1 — масса образца в исходном состоянии, г.

Влагопроницаемость. Большое практическое значение при оценке защитных покрытий имеет *влагопроницаемость* — способность материала пропускать сквозь себя пары воды.

Большинство материалов в той или иной степени пропускают воду. Только для стекол, хорошо обожженной керамики и металлов влагопроницаемость фактически равна нулю.

Влагопроницаемость $П$ определяется из соотношения

$$П = a\frac{(p_2 - p_1)St}{s},$$

где $П$ — масса парообразной воды, проходящей в стационарном режиме через участок поверхности материала толщиной s и площадью S за время t под действием разности давлений водяных паров до и после прохождения образца $(p_2 - p_1)$; a — коэффициент влагопроницаемости, который зависит от температуры и выбора системы единиц (кг/(м · с · Па) = 1 с); p_1 — парциальное давление водяного пара в воздухе с одной стороны образца; p_2 — парциальное давление водяного пара в воздухе с другой стороны образца.

5.1.5. Физико-химические свойства

К основным физико-химическим свойствам диэлектриков относятся растворимость, химостойкость, кислотное число, светостойкость и радиационная стойкость.

Растворимость. Различные материалы при соприкосновении друг с другом в процессе изготовления или эксплуатации изделий могут частично или полностью проникать друг в друга. Такой переход называется *растворимостью*. Это свойство важно для подбора растворителей лаков или для оценки стойкости электроизоляционных материалов к действию различных жидкостей, с которыми они контактируют.

Растворимость твердых материалов можно оценить двумя способами:

- по количеству материала, перешедшего в раствор за единицу времени с единицы поверхности материала;
- по наибольшему количеству вещества, которое может быть растворено в данном растворителе, т.е. по концентрации насыщенного раствора.

Растворимость материалов значительно повышается с повышением температуры и уменьшается с повышением степени полимеризации.

Легче всего растворяются вещества, близкие к растворителю по химической природе и содержащие в молекулах похожие группировки атомов. Полярные вещества легче растворяются в полярных жидкостях. Например, полярные фенолформальдегидные смолы растворяются в спирте и других полярных растворителях; неполярные углеводороды (парафин, каучук) растворяются в жидких углеводородах.

Химостойкость. При соприкосновении с химически активными веществами (газами, водой, кислотами, щелочами и солевыми растворами) электроизоляционные материалы могут вступать с ними в химическое взаимодействие и разрушаться. *Химостойкость* — это способность электроизоляционных материалов противостоять химически активным веществам.

Для определения химостойкости образцы материалов помещают в среду, близкую к эксплуатационной или более суровую по концентрации химически активных элементов, температурным условиям, и выдерживают определенное время. После этого определяют изменения массы, внешнего вида и других показателей.

Кислотное число. Для масел и смол измеряют кислотное число, характеризующее содержание в материале свободных кислот, которые ухудшают свойства диэлектриков. Кислотное число определяется количеством миллиграммов едкого кали (KOH), которое требуется для нейтрализации всех свободных кислот, содержащихся в 1 г испытуемого материала (например, 0,5 мг KOH/г).

Кислотное число определяет технологические особенности материала и его способность вызывать коррозию соприкасающихся с ним тел. В трансформаторном масле большое кислотное число является признаком плохой очистки масла при его изготовлении или признаком старения масла.

Светостойкость. Способность материалов сохранять свои эксплуатационные характеристики под действием светового облучения называется *светостойкостью.*

Световые, особенно ультрафиолетовые, лучи могут вызывать фотопроводимость, химические изменения в некоторых органических материалах, а также стимулировать процессы, которые ухудшают их механическую прочность и эластичность. Под действием светового облучения также ускоряется старение электроизоляционных материалов.

Радиационная стойкость. Способность диэлектрика сохранять свои эксплуатационные характеристики при воздействии ионизирующего излучения называется *радиационной стойкостью.*

К ионизирующему излучению относятся:

• корпускулярное излучение (быстрые и медленные нейтроны, осколки ядер, α- и β-частицы), единицами измерения которого являются рад и Дж/кг (1 рад = 0,01 Дж/кг);

• волновое излучение (γ-лучи, жесткое и мягкое рентгеновское излучение), единицами измерения которого являются Р (рентген) и Кл/кг (1 Р = $2{,}58 \cdot 10^{-4}$ Кл/кг).

Воздействие излучения может привести к ряду молекулярных преобразований и химических реакций, которые, в свою очередь, приводят к изменению практически всех свойств материала: электрических, механических, физико-химических.

Наиболее подвержены действию облучения органические диэлектрики, так как в результате длительного или интенсивного облучения может произойти разрушение любого полимера. Неорганические диэлектрики, такие как кварц, слюда, оксиды бериллия и циркония, менее подвержены влиянию облучения.

Радиационное излучение может не только вызывать ухудшение свойств диэлектриков, но и придавать им новые свойства (радиационная сшивка полимеров, легирование полупроводников и т.д.).

Часто радиационную стойкость выражают общим числом радиоактивных частиц, попадающих на единицу площади вещества и вызывающих заметное ухудшение его основных характеристик (например, нейтрон /м^2). Многие диэлектрики выдерживают дозу облучения до 10^{22} нейтрон/м^2 (для сравнения: предельно допустимая доза излучения для полупроводниковых материалов и приборов составляет 10^{18} нейтрон/м^2).

5.2. Твердые органические диэлектрики

К органическим диэлектрикам относятся материалы, в состав которых входит углерод.

В качестве органических диэлектриков в промышленности применяют как природные, так и синтетические полимеры, которые получают методом химического синтеза. Часто их называют смолами.

Открытие синтетических полимеров сыграло большую роль в развитии многих отраслей, в том числе электротехники и радиоэлектроники.

Некоторые органические диэлектрики представляют собой низкомолекулярные вещества. В состав молекулы такого вещества входит сравнительно небольшое число атомов (единицы, десятки или сотни). К низкомолекулярным веществам относятся парафин, трансформаторное масло и др.

Большинство органических диэлектриков представляют собой высокомолекулярные вещества, которые содержат очень большое

количество атомов или простейших молекул. Молекулярная масса[1] таких молекул достигает 10^6. Геометрические размеры молекулы, например каучука, составляют: длина $(4...8) \cdot 10^{-5}$см при поперечнике $(3...7) \cdot 10^{-8}$см (для сравнения: размер молекулы воды равен $3 \cdot 10^{-8}$см).

Основу многих высокомолекулярных диэлектриков составляют полимерные соединения, которые получают из мономеров (низкомолекулярных соединений) в процессе реакций полимеризации или поликонденсации.

Полимеризация — это процесс соединения большого числа мономеров с образованием нового высокомолекулярного вещества (полимера) без выделения побочных продуктов реакции.

Поликонденсация — это процесс соединения разнородных мономеров с образованием полимера и выделением побочного продукта реакции.

Свойства полимеров определяются химическим составом, взаимным расположением атомов и строением макромолекул.

По строению макромолекулы полимеров подразделяются на линейные (нитевидные) и пространственные (сетчатые).

Линейные полимеры представляют собой сочетание звеньев какой-то одной определенной структуры. Сочетание двух или трех химически различных звеньев образуют полимеры, которые называются *совмещенными*, или *сополимерами*.

Линейные полимеры относятся к термопластичным материалам. Они обладают следующими свойствами: температура размягчения 50...120 °С; сравнительно высокий температурный коэффициент объемного расширения ТКР; невысокая теплостойкость; легко деформируются при нагревании и затвердевают при охлаждении; имеют аморфную структуру и при нагревании плавно переходят из твердого состояния в жидкое или текучее.

Электрические свойства линейных полимеров зависят от расположения атомов или определенной группы атомов в цепи макромолекулы. Линейные полимеры с несимметричным строением атомов являются полярными и имеют большие диэлектрические потери. Линейные полимеры с симметричным строением мономеров являются неполярными и имеют малые диэлектрические потери. Большинство материалов на основе линейных полимеров имеют аморфную структуру и при нагревании плавно переходят из твердого состояния в жидкое или текучее. Некоторые полимеры склонны к образованию кристаллов, т. е. к кристаллизации.

В пространственных полимерах макромолекулы связаны поперечными химическими связями.

---

[1] Молекулярной массой вещества называется масса его молекулы, выраженная в кислородных единицах (1/16 массы атома кислорода).

Пространственные полимеры относятся к термореактивным материалам. Они обладают бóльшей жесткостью, чем линейные полимеры; при нагревании не размягчаются; не способны образовывать пленки и волокна; не растворяются в растворителях.

По тепловым свойствам полимеры подразделяют на термопластичные и термореактивные.

Термопластичные полимеры (термопласты) характеризуются тем, что нагрев до температуры, соответствующей пластическому состоянию, не вызывает необратимых изменений их свойств, поэтому их можно использовать многократно.

В настоящее время термопластичные материалы составляют примерно 75 % всех потребляемых мировой электротехнической промышленностью полимерных материалов.

В термореактивных (термоотверждающихся) полимерах при нагреве до температуры, соответствующей температуре перехода, происходят необратимые процессы, в результате которых они становятся твердыми и механически прочными и не поддаются вторичной переработке.

5.2.1. Полимеризационные синтетические полимеры

Полимеризационные синтетические полимеры получают в процессе полимеризации под действием теплоты, давления, ультрафиолетовых лучей, а также под действием инициаторов и катализаторов. При полимеризации двойные и тройные связи мономеров разрываются и молекулы, соединяясь между собой, еще больше удлиняются.

Наибольшее распространение получили блочный, эмульсионный, лаковый и газовый способы полимеризации.

Блочный способ полимеризации состоит в том, что предварительно очищенный от примесей жидкий мономер смешивают с катализатором, заливают в нагретую до определенной температуры форму и выдерживают при этой температуре до полного окончания процесса полимеризации. В результате получают твердые блоки материала, которые идут в дальнейшую переработку.

Таким способом получают полистирол, полиметилметакрилат (оргстекло).

Эмульсионный способ полимеризации представляет собой процесс, при котором исходный жидкий мономер с помощью эмульгатора[1] превращают в мельчайшие капельки, взвешенные в другой жидкости, которая не растворяет этот мономер (вода,

[1] Эмульгаторы — вещества, способствующие образованию эмульсий; эмульгаторами являются мыла, желатины и многие синтетические вещества.

бензин и др.). В полученную эмульсию[1] вводят инициатор[2] и массу нагревают до температуры, при которой начинается химическая реакция. В процессе полимеризации эмульсию постоянно перемешивают. В результате получают порошкообразный полимер, незначительно загрязненный эмульгатором, что снижает его диэлектрические свойства. Затем порошок подвергают грануляции.

Таким способом получают поливинилхлорид, нитрон.

Лаковый способ полимеризации осуществляется непосредственно в мономере, который растворяется в определенном растворителе.

Таким способом получают поливинилацетат.

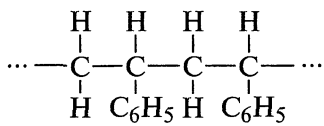
При газовом способе полимеризация осуществляется в газовой фазе в присутствии катализатора при температуре около 200°С и высоком давлении. Этот способ применяют в том случае, когда мономеры не полимеризуются ни по одному из перечисленных способов.

Таким способом получают полиэтилен высокого давления.

К полимеризационным синтетическим полимерам относятся полимерные углеводороды, фторорганические полимеры, кремнийорганические полимеры (полисилоксаны).

Полимерные углеводороды. К ним относятся полистирол, полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид (ПВХ), винипласт, полиметилметакрилат (оргстекло, плексиглас) и др.

Полистирол — твердый прозрачный материал, неполярный диэлектрик с высокими электроизоляционными свойствами. Он является продуктом полимеризации мономерного стирола в присутствии различных инициаторов (перекисей, гидроперекисей):



По способу получения полистирол подразделяется на блочный и эмульсионный.

Полистирол обладает следующими свойствами: температура размягчения $T_{раз}$ = 110...120 °С; теплостойкость по Мартенсу — 78...80 °С; низкая гигроскопичность; высокая водостойкость; малое значение тангенса угла диэлектрических потерь tgδ (при час-

---

[1] Эмульсия (от *лат.* emulsus — выдоенный; одной из первых эмульсий было молоко) — жидкость, в которой находятся во взвешенном состоянии микроскопические капельки другой жидкости.

[2] Инициатор — зачинатель цепной химической или ядерной реакции в результате внешнего воздействия на систему.

тоте 50... 10^7 Гц tgδ = 0,0002... 0,0006); диэлектрическая проницаемость в интервале частот 50... 109 Гц составляет 2,55... 2,52; удельное объемное сопротивление ρ_V 10^{14}... 10^{17} Ом · см; устойчив к воздействию нейтронов и γ-лучей; не растворяется в спиртах, парафиновых углеводородах; стоек к действию щелочей и ряда кислот; электрические свойства, в особенности его диэлектрические потери, зависят от метода полимеризации.

К недостаткам полистирола относятся хрупкость при пониженных температурах; склонность к старению с образованием трещин; растворимость в ароматических углеводородах (бензоле, толуоле), хлороформе, концентрированной кислоте; невысокая нагревостойкость.

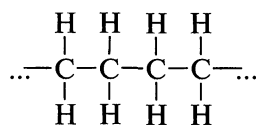
Теплостойкость и механическую прочность полистирола повышают сополимеризацией стирола с другими мономерами и совмещением его с каучуками. Сополимеры стирола обладают более высокой теплостойкостью и механической прочностью, но их диэлектрические свойства хуже.

Полистирол является одним из лучших высокочастотных диэлектриков. Он применяется для изготовления каркасов индуктивных катушек, корпусов радиоприемников и телевизоров, плат переключателей, для изоляции кабелей и конденсаторов.

Из блочного размягченного полистирола способом вытягивания получают электроизоляционные нити и гибкие полистирольные пленки. Полистирольная пленка для радиодеталей должна быть прозрачной, без поверхностных загрязнений, пор, изломов, царапин и трещин.

Детали из полистирола получают литьем под давлением, прессованием и механической обработкой. После изготовления детали подвергают термообработке при температуре 70... 80 °С в течение 2... 3 ч, а затем медленно охлаждают для снятия внутренних напряжений и предупреждения образования трещин.

Полиэтилен — твердый белый или светло-серый материал без запаха, неполярный диэлектрик, полученный в результате реакции полимеризации газа этилена:



Электроизоляционные свойства так же высоки, как и у полистиролов, только отличаются высокой стабильностью. В отличие от полистирола полиэтилены содержат значительное количество кристаллической фазы.

Полиэтилен обладает высокой морозостойкостью (сохраняет гибкость при температуре –70 °С); высокой влагостойкостью (не

гигроскопичен); устойчив к действию крепких кислот (кроме азотной), щелочей и многих растворителей; при комнатной температуре не растворяется ни в одном растворителе; стоек к плесени; газонепроницаем; стоек к истиранию и вибрациям; в пламени горит и оплавляется; предельная рабочая температура составляет 100 °С (прочность начинает уменьшаться только при нагреве выше 60 °С). Вследствие электрической симметрии молекул и неполярности полиэтилен обладает высокими электрическими свойствами, практически не изменяющимися с частотой и температурой. Удельное электрическое сопротивление составляет 10^{17}Ом · см; тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 50 Гц — 2,3.

К недостаткам полиэтилена относятся тепловое старение, которое приводит к образованию трещин на поверхности изделий; при нагревании до температуры 80 °С и выше он растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах; под действием концентрированной серной кислоты чернеет, а в концентрированной азотной кислоте даже при комнатной температуре набухает, увеличивая свою массу на 4,6 % в течение 85 сут; под воздействием тепла, ультрафиолетового излучения, кислорода воздуха стареет; в сильных электрических полях происходят структурные изменения, снижающие качество изоляции.

Для получения электроизоляционного материала с необходимыми свойствами смешивают полиэтилен трех разновидностей друг с другом или с другими полимерами, а также подвергают ионизирующему облучению.

Благодаря высоким электроизоляционным свойствам полиэтилен широко применяется как конструкционный материал для изготовления каркасов катушек, деталей, работающих в цепях высокой частоты. Полиэтиленовые пленки толщиной от 0,02 до 0,2 мм применяются при изготовлении кабелей и проводов. В микроэлектронике применяют полиэтиленовые трубы в качестве соединительных шлангов, в установках для очистки различных газов, а также трубопроводов для подачи и разлива особо чистой воды и для изготовления посуды для хранения, транспортировки жидких неорганических химикатов.

Известны три основные промышленные метода получения полиэтилена:

• полимеризация этилена при высоком давлении порядка 300 МПа и температуре около 200 °С в присутствии инициаторов (кислорода, органических перекисей). Полученный таким методом полиэтилен называется *полиэтиленом высокого давления*. Он содержит 55...67 % кристаллической фазы и выпускается бесцветным и окрашенным;

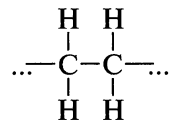
• полимеризация этилена при низком давлении (0,3...0,6 МПа) и температуре около 80 °С в присутствии металлоорганических катализаторов. Полученный таким методом полиэтилен называется

полиэтиленом низкого давления. Он содержит 75...85 % кристаллической фазы и имеет более высокие механические свойства и более высокую температуру плавления, чем полиэтилен высокого давления;

• полимеризация этилена при давлении 40 атм и температуре около 150 °С с использованием катализаторов оксидов металлов переменной валентности. Полученный таким методом полиэтилен называется *полиэтиленом среднего давления.* Он обладает наиболее упорядоченной структурой и содержит до 95 % кристаллической фазы.

Одним из основных методов изготовления изделий из полиэтилена является литье под давлением при температуре 150...180 °С. Пластины, блоки, листы и стержни из полиэтилена легко поддаются механической обработке резанием, сверлением, фрезерованием на станках, применяемых для обработки металлов.

Полипропилен — линейный неполярный полимер, полученный полимеризацией газа пропилена аналогично полимеризации этилена низкого давления:



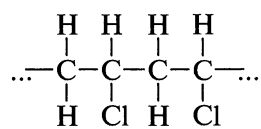
Он обладает такими же электроизоляционными свойствами, как и полиэтилен.

Полипропилен обладает температурой размягчения 160...170 °С (выше, чем у полиэтилена); повышенной температурой плавления (до 200 °С); высокой водостойкостью; хорошими механическими свойствами. Он более холодостоек и гибок, чем полиэтилен; эластичен (удлинение при разрыве составляет 500... 700 %).

Полипропилен применяют как комбинированный бумажно-пленочный диэлектрик в силовых конденсаторах, как пленочный диэлектрик в обмоточных проводах.

Полипропилен перерабатывается в изделия теми же способами, что и полиэтилен. Его выпускают в виде порошка, гранул, из него могут быть получены пленки, волокна, ткани и фасонные изделия.

Поливинилхлорид (ПВХ) — белый мелкодисперсный порошок. Линейный полярный полимер, полученный в результате полимеризации газообразного мономера винилхлорида в присутствии эмульгаторов (желатина, поливинилового спирта) и инициаторов (перекиси водорода, перекиси ацетилена):



Вследствие полярного строения поливинилхлорид имеет пониженные электрические свойства по сравнению с неполярными, но удельное электрическое сопротивление почти не изменяется при повышении температуры до 90 °С.

Поливинилхлорид не растворяется в воде, бензине, спирте; растворяется в дихлорэтане и метиленхлориде; набухает в ацетоне и бензоле.

При нагревании выше 140 °С под действием света поливинилхлорид разлагается с выделением хлористого водорода. Выделяющийся газ вредно действует на организм человека и вызывает коррозию аппаратуры.

Этот процесс сопровождается изменением физико-механических свойств: снижается прочность, относительное удлинение при разрыве; повышается хрупкость, приводящая к появлению трещин; меняется цвет.

В зависимости от способа полимеризации изготавливают суспензионный[1] и латексный[2] поливинилхлорид.

Суспензионный поливинилхлорид выпускают для кабельного светотермостойкого изоляционного материала, кабельного пластиката, а также для изготовления винипласта.

Латексный поливинилхлорид используют для изготовления прочных пластиков, мягкой пленки, технической пасты и изоляционных изделий.

Винипласт — твердый, не содержащий пластификатора полимер, который получают горячим прессованием порошкообразного или пленочного поливинилхлорида.

Винипласт обладает предельной рабочей температурой 80 °С; высокой прочностью на удар; хорошей механической прочностью; низкой гигроскопичностью; хорошими электроизоляционными свойствами; низкой холодостойкостью и теплостойкостью. Он устойчив к действию бензина, масел, спиртов, фенола; до температуры 40 °С устойчив к действию концентрированных кислот, щелочей, растворов солей, хлора.

Винипласт перерабатывается в изделия ударным прессованием при температуре 165 °С, механической обработкой, сваркой, склеиванием.

Пленки из винипласта применяют для изоляции водопогруженных электродвигателей, разделения катодных и анодных пластин, в аккумуляторных батареях и другой электрической аппара-

---

[1] Суспензия (от *лат.* suspensio — подвешенный) — дисперсная система, состоящая из двух фаз — жидкой и твердой, где мелкие твердые частицы взвешены в жидкости.

[2] Латекс — сок каучуковых растений с содержанием до 30% каучука. В промышленности используют также синтетические латексы — водяные дисперсии синтетического каучука.

туре, работающей в условиях повышенной влажности и воздействия кислот.

В качестве конструкционного материала винипласт используют для изготовления гальванических ванн, кислотостойкой посуды (емкостей для хранения кислот, воронок для слива отработанных кислот, щелочей и др.).

Свойства поливинилхлоридов можно изменять в широких пределах путем введения различных добавок (пластификаторов, стабилизаторов, наполнителей, красителей), получая пластикаты. С увеличением содержания пластификатора в композиции прочность пластикатов уменьшается, относительное удлинение увеличивается, а диэлектрические свойства ухудшаются, однако они обладают более высокой холодостойкостью (до –50°С) и большой эластичностью.

Поливинилхлоридный пластикат применяют для изготовления пленок, изоляционных лент, монтажных и телефонных проводов, трубок, в качестве специальных светотермостойких изоляционных и шланговых материалов. При воздействии электрической дуги поливинилхлорид выделяет большое количество газообразных продуктов, что способствует гашению дуги.

Полиметилметакрилат (оргстекло, плексиглас) — прозрачный бесцветный материал, полярный диэлектрик, который получают в результате полимеризации эфиров метакриловой кислоты.

Полиметилметакрилат имеет малую гигроскопичность; высокую химическую стойкость; легко сваривается в специальных устройствах при температуре 140...150 °С с применением давления на свариваемые поверхности 0,5... 1,0 МПа; склеивается полярными растворителями.

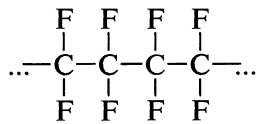
Применяют органическое стекло для изготовления корпусов приборов, шкал, линз, а также в качестве дугогасящего материала, так как оно обладает свойством выделять при воздействии электрической дуги большое количество газов (CO, H_2,CO_2, пары H_2O).

Фторорганические полимеры. Одним из существенных недостатков органических синтетических полимеров является пониженная теплостойкость. Для большинства органических полимеров допустимые рабочие температуры находятся в диапазоне от –60 до +120 °С. Кроме того, углерод, составляющий основу органических полимеров, на воздухе, а тем более при нагревании, может окисляться,что приводит к разрушению полимера. Для повышения теплостойкости в качестве основы для органических полимеров используют кроме углерода фтор, кремний, титан и др. Наибольшее распространение из этих материалов получили фторорганические (фторопласты) и кремнийорганические полимеры (полисилоксаны).

Фторопласты — кристаллические полимеры фторпроизводных этилена, где атомы водорода замещены фтором. Введение в молекулу полимера фтора, который прочно связывается с углеродом, повышает теплостойкость и химическую стойкость получаемого материала. Их получают в автоклавах полимеризацией газообразных низкокипящих мономеров при повышенном давлении.

В радиоэлектронике наиболее часто используют фторопласт-4 (политетрафторэтилен) и фторопласт-3 (политрифторхлорэтилен).

Фторопласт-4 — белый или сероватый материал с более высокой плотностью, чем у других органических полимеров. Цифра 4 обозначает число атомов фтора в молекуле мономера. Он выпускается также под называнием «фторлон-4», а за рубежом — под названием «тефлон»:



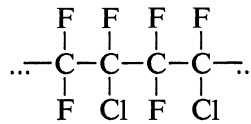
Фторопласт-4 — наиболее химически стойкий материал из всех известных полимеров. Его устойчивость к химическому воздействию выше, чем у золота, платины, стекла, фарфора, эмали, т.е. тех материалов, которые применяют для защиты от коррозии в самых сильнодействующих агрессивных средах. Фторопласт-4 обладает следующими свойствами: диапазон рабочих температур от –250 до +250 °С; высокие диэлектрические свойства, мало зависящие от температуры; хорошие вакуумные свойства; не смачивается водой и не набухает в ней; не растворяется ни в одном растворителе; не горит; по электроизоляционным свойствам принадлежит к лучшим из известных диэлектриков; абсолютно стоек в тропических условиях и не подвержен действию грибков; диэлектрическая проницаемость при частоте $50 \ldots 10^{10}$ Гц $\varepsilon = 1 \ldots 2{,}2$; тангенс угла диэлектрических потерь при частоте $50 \ldots 10^{10}$Гц $\mathrm{tg}\delta = (2 \ldots 2{,}5) \cdot 10^{-4}$.

К недостаткам фторопласта-4 относятся низкая радиационная стойкость; сложная технология переработки; высокая стоимость; выделение ядовитого газообразного фтора в результате разложения при температуре выше 400°С; сравнительная мягкость и склонность к хладотекучести.

Из фторопласта-4 изготавливают тонкие конденсаторные и электроизоляционные пленки толщиной 5 ... 200 мкм. В зависимости от способа изготовления выпускаются ориентированные и неориентированные пленки.

В радиоэлектронике из фторопласта изготавливают химическую посуду для выполнения технологических операций в агрессивных средах; оснастку для температурных испытаний, так как он хорошо переносит резкую смену температур в широком диапазоне; вакуумные вентили.

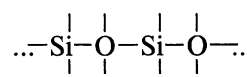
Фторопласт-3 (*политрифторхлорэтилен*) — полимер трихлорэтилена. В результате замены в элементарном звене одного атома фтора на атом хлора он превращается в полярный диэлектрик:



Фторопласт-3 обладает следующими свойствами: нижний предел рабочей температуры 195 °С; более высокие механические свойства, чем у фторопласта-4; влагостойкость выше, чем у фторопласта-4; нагревостойкость ниже, чем у фторопласта-4 (составляет 125 °С); диэлектрическая проницаемость при частоте 50 Гц $\varepsilon = 3{,}0$, при частоте 10^3 Гц — 2,8, при частоте 10^6 Гц — 2,7...2,5; тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 50 Гц $\mathrm{tg}\delta = 0{,}015$, при частоте 10^3 Гц — 0,024, при частоте 10^6 Гц — 0,010. Он обладает высокой химической стойкостью, но более низкой, чем у фторопласта-4; хорошей влагостойкостью; высокой дугостойкостью; уступает фторопласту-4 по электрическим свойствам; дешевле фторопласта-4; технология получения фторопласта-3 проще, чем фотропласта-4. Выпускается фторопласт-3 в виде порошка белого цвета или полупрозрачного роговидного поделочного материала.

Применяется он главным образом в виде суспензий для антикоррозионных покрытий. Спиртовые суспензии фторопласта-3 используют для получения покрытий на металлах, в том числе и на меди, и керамике. Эти покрытия сохраняют свои свойства при температуре выше 100°С. Изоляция проводов и кабелей из фторопласта-3 позволяет эксплуатировать их при температуре 150 °С во влажных и агрессивных средах.

Кремнийорганические полимеры (полисилоксаны). Они представляют собой материалы, которые являются промежуточным звеном между органическими и неорганическими материалами. В их состав помимо характерного для органических полимеров углерода (С) входит кремний (Si). Основу строения их молекул образует силоксанная цепочка чередующихся атомов кремния и кислорода:



Атом кремния связан с кислородом и уже не способен окисляться дальше.

Атомы углерода в кремнийорганических материалах находятся только в боковых цепях молекул и поэтому при окислении углерода не вызывают разрушения основной цепи молекулы.

Присутствие в полимере кремния приближает его по свойствам к неорганическим материалам, а присутствие углерода — к органическим.

Кремнийорганические полимеры могут быть как термопластичными с линейным строением, так и термореактивными с образованием пространственных структур. Энергия силоксановой связи Si—O больше, чем энергия связи между двумя атомами углерода C—C, что и определяет более высокую нагревостойкость кремнийорганических полимеров по сравнению с большинством из рассмотренных. Кроме того, атом кремния связанный с кислородом, не может окисляться дальше, поэтому молекулы образовавшегося полимера при нагревании не распадаются и вещество обладает повышенной нагревостойкостью.

Кремнийорганические полимеры обладают следующими характеристиками: высокие электроизоляционные свойства (диэлектрическая проницаемость при частоте 50 Гц $\varepsilon = 3{,}5$; тангенс угла диэлектрических потерь в интервале частот 50... 10^4 Гц $\mathrm{tg}\delta =$ = 100... 300); высокая дугостойкость; высокая теплостойкость (способны длительно выдерживать температуру до 200°C и кратковременно — до 500 °C); водостойкость (гидрофобны), практически не смачиваются водой, так как образуют на поверхности тончайшую пленку, которая не впитывается и не пропускает воду; устойчивость к действию грибковой плесени; морозостойкость; плохая адгезия[1] к большинству других материалов; низкая маслостойкость; высокая стоимость.

В зависимости от исходных веществ и технологии изготовления получают кремнийорганические пластмассы, клеи, лаки, компаунды.

5.2.2. Поликонденсационные синтетические полимеры

В реакции поликонденсации участвуют не менее двух химических веществ. В результате образуются полимеры пространственной структуры, из которых получают прочные и теплостойкие термореактивные материалы. Продуктами поликонденсации являются фенолформальдегидные, полиэфирные, кремнийорганические, эпоксидные смолы, полиамиды, полиимиды и полиуретаны.

Фенолформальдегидные смолы. Фенолформальдегидные смолы получают путем поликонденсации фенола в водном растворе формальдегида при температуре 70... 90 °C в присутствии катализатора (кислоты или щелочи). Они могут быть как термореактивными, так и термопластичными.

Важнейшей особенностью фенолформальдегидных смол является их способность в сочетании с различными наполнителями образовывать фенопласты, которые обладают высокой прочно-

[1] Адгезия (*от лат.* adhaesio — *прилипание*) — *слипание поверхностей двух разнородных твердых тел или жидкостей.*

стью; хорошими электроизоляционными свойствами (удельное электрическое сопротивление $\rho = 10^{14}$Ом · см; диэлектрическая проницаемость при частоте 50 Гц $\varepsilon = 5{,}5$; тангенс угла диэлектрических потерь в диапазоне частот $50...10^4$ $\operatorname{tg}\delta = 60...100$); способностью длительное время работать при высоких температурах; способностью работать в любых климатических условиях.

Фенолформальдегидные смолы способны совмещаться со многими полимерами и образовывать сополимеры, которые обладают и свойствами фенопласта и всеми положительными качествами совмещенного с ним компонента.

Эти смолы подразделяют на резольные и новолачные.

Р е з о л ь н ы е смолы — термореактивные материалы, полярные диэлектрики.

Если процесс поликонденсации ведут с избытком формальдегида в присутствии щелочи, то получают смолу, которая называется *бокелитовой*. Она может находиться в трех стадиях: резол (находится в твердом или жидком состоянии, может растворяться в органических растворителях и плавиться); резитол (твердая смола, не растворяется в органических растворителях, но набухает в них; не плавится, но может размягчаться при повышении температуры); резит (твердая смола, не набухает в растворителях, не плавится, обладает механической прочностью, хорошими электроизоляционными свойствами, устойчива в водных и слабокислых средах, бензине, маслах).

Резольные смолы применяются для изготовления таких слоистых пластиков, как текстолит, гетинакс; для композиционных прессматериалов (фенопластов); трубок, клеев и других материалов.

Если процесс ведут с избытком фенола в присутствии кислых катализаторов (соляной или щавелевой кислоты), то получают твердые, хрупкие, прозрачные термопластичные смолы, которые называются н о в о л а ч н ы м и (н о в о л а к а м и).

Новолаки термопластичны; плавятся при нагревании до температуры 100...120 °С; растворяются в спирте, ацетоне и других органических растворителях. Они обладают невысокими электроизоляционными свойствами, особенно во влажной атмосфере; низкой стойкостью к искровым разрядам.

Новолачные смолы отличаются друг от друга содержанием фенола (от 2 до 9 %). При добавлении 10...15 %-го уротропина они переходят в термореактивный резит.

Новолачные смолы применяются для изготовления корпусов приборов, плат, разъемов, различных кнопок и ручек управления радиоаппаратуры, лака и в качестве заменителя шеллака[1].

---

[1] Шеллак (от *гол.* scheilak) — смола, выделяемая насекомыми, обитающими на побегах некоторых тропических растений; применяется для приготовления лаков и политур.

Полиэфирные смолы. Полиэфирные смолы получают в результате реакции поликонденсации различных многоатомных спиртов (гликоля, глицерина и др.) и многоосновных органических кислот (фталевой, малеиновой и др.) или их ангедридов. По физическим свойствам они близки к природным смолам (канифоль[1], шеллак). Удельное электрическое сопротивление полиэфирных смол $\rho = 10^{13}$Ом · см; диэлектрическая проницаемость при частоте 50 Гц $\varepsilon = 4$; тангенс угла диэлектрических потерь в интервале частот $50 \ldots 10^4$ $\mathrm{tg}\delta = 20 \ldots 200$.

Из полиэфирных смол наибольшее распространение получили лавсановая смола (полиэтилентетрафталат, лавсан), глифталевая смола, поликарбонаты.

Лавсановую смолу (полиэтилентетрафталат, лавсан) получают поликонденсацией терефталевой кислоты и этиленгликоля. Лавсан является термопластичным диэлектриком кристаллического или аморфного строения.

В результате реакции поликонденсации терефталевой кислоты и этиленгликоля при медленном охлаждении образуется непрозрачный кристаллический лавсан (кристаллическая фаза до 75 %).

Кристаллический лавсан имеет высокую температуру плавления — 265 °С; высокую механическую прочность в широком диапазоне температур; хорошие электроизоляционные свойства; стоек к действию слабых щелочей, соляной кислоты, эфиров, масел, жиров, плесени и грибков; не устойчив к действию крепкой азотной и серной кислот, фенола, хлора; светопроницаемость пленки такая же, как у стекла. Кристаллический лавсан стареет под действием солнечных лучей, обладает малой гигроскопичностью и малой газопроницаемостью.

Лавсан кристаллического строения применяют для изготовления волокон, пряжи, тканей, тонких электроизоляционных пленок. Волокна и пленки используют для изоляции проводов и кабелей. Лавсановая конденсаторная пленка обладает высокой электрической прочностью и повышенной нагревостойкостью.

В результате реакции поликонденсации терефталевой кислоты, этиленгликоля, глицерина и отвердителя (бутилтитаната) при быстром охлаждении получают прозрачный аморфный лавсан.

Аморфный лавсан используют при изготовлении эмалированных проводов, при производстве электроизоляционных лаков. Пленки лавсановых лаков термореактивны, т.е. не размягчаются при нагревании.

---

[1] Канифоль (от *гр.* Kolophonia — Колофонская смола (по названию древнегреческого города Колофона в Малой Азии)) — хрупкое стекловидное вещество желтовато-красного или темно-красного цвета, составная часть смолы хвойных деревьев.

Глифталевую смолу получают из простейшего трехатомного спирта глицерина и избыточного количества фталевого ангидрида при температуре 150...200 °С в алюминиевых котлах. Это термореактивные смолы с ярко выраженными дипольно-релаксационными потерями.

Глифталевые смолы обладают высокой нагревостойкостью (до температуры 130°С); высокой гибкостью; достаточно высокой твердостью; высокой клеящей способностью; повышенной гигроскопичностью при неполной полимеризации; стойкостью к поверхностным разрядам; растворимы в органических растворителях; размягчаются при нагревании.

Глифталевую смолу применяют в качестве основы для клеящих, пропиточных и покрывных лаков, пленки которых стойки к нагретому минеральному маслу; для изготовления лаков, пластмасс, клеев.

Поликарбонаты — это полиэфиры угольной кислоты. Поликарбонаты имеют хорошие электрические и механические свойства; относительно высокую температуру размягчения (кристаллический поликарбонат размягчается при температуре 140 °С); хорошую химическую стойкость; невысокую гигроскопичность.

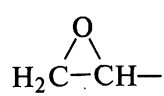
Применяют поликарбонаты для изготовления слоистых пластиков, компаундов, пленок для изоляции в электрических машинах.

Кремнийорганические смолы. Кремнийорганические полимеры (смолы) с пространственной структурой являются термореактивными (см. подразд. 5.2.1).

Кремнийорганические смолы обладают высокой нагревостойкостью (до температуры 250 °С); высокой холодостойкостью (до температуры –60 °С); хорошими диэлектрическими свойствами, которые мало зависят от температуры; малой гигроскопичностью; химической инертностью.

В промышленности кремнийорганические смолы применяют для изготовления электроизоляционных материалов, таких как стеклотекстолиты, слюдяная изоляция, компаунды, кремнийорганический лак, покрывные эмали, резиностеклоткани и др.

Эпоксидные смолы. Эпоксидные смолы получают в результате хлорирования глицеринов с двухатомными или многоатомными фенолами в щелочной среде. В структуре эпоксидных смол содержится не менее двух эпоксидных групп, за счет связывания которых происходит их отвердение:



В чистом виде эпоксидные смолы представляют собой термопластичные низкоплавкие жидкие материалы, которые легко ра-

створяются во многих органических растворителях (ацетоне, толуоле, хлорированных углеводородах и др.); не растворяются в воде; мало растворяются в спиртах; долго хранятся, не изменяя свойств.

После добавления отвердителей эпоксидные смолы быстро отвердевают, приобретая пространственное строение. Отвердевание проходит в результате реакции полимеризации без выделения побочных продуктов (воды и других низкомолекулярных веществ). Отвердевшие эпоксидные смолы являются термореактивными и могут образовывать толстый слой монолитной, водонепроницаемой изоляции. В зависимости от типа отвердителя эпоксидные смолы могут отвердевать при комнатной температуре («холодное отвердение») или с использованием нагрева от 80 до 150 °С, а также при атмосферном или повышенном давлении. Для холодного отвердения используют азотосодержащие вещества, а для отвердения при нагреве — ангидриды органических кислот. Выбор отвердителя влияет на свойства отвердевшей эпоксидной смолы.

Отвердевшие эпоксидные смолы обладают сравнительно небольшой усадкой (примерно 0,5... 2 %); высокой адгезией к пластмассам, стеклам, фарфору, металлам; нагревостойкостью выше, чем у кремнийорганических смол; механическими свойствами выше, чем у кремнийорганических смол; меньшей стоимостью, чем у кремнийорганических смол.

Многие эпоксидные смолы токсичны и могут вызывать кожные заболевания. При работе с ними необходимо соблюдать правила техники безопасности. Отвердевшие эпоксидные смолы уже не оказывают на организм человека вредного воздействия.

Эпоксидные смолы применяют для изготовления лаков, клеев, заливочных компаундов.

Полиамиды. Полиамиды — термопластичные полярные диэлектрики с линейной структурой. Они имеют высокую механическую прочность (малый коэффициент трения, абразивостойкость); высокую эластичность; невысокие электрические параметры, которые сильно меняются под воздействием повышенной температуры и влажности (удельное электрическое сопротивление $\rho = 10^{13}$ Ом · см; диэлектрическая проницаемость при частоте 50 Гц $\varepsilon = 3,5$; тангенс угла диэлектрических потерь в интервале частот $50...10^4$ Гц $\mathrm{tg}\delta = 150...350$); высокую гигроскопичность; малую радиационную стойкость; низкую светостойкость.

Они обладают высокой химической прочностью (стойки к действию щелочей, масел, жиров и углеводородов); растворяются только в ограниченном числе растворителей (крезоле, расплавленном феноле).

Среди полиамидов наиболее распространены капрон и найлон.

Капрон имеет температуру размягчения 215...220 °С и применяется для получения синтетического волокна, которое по прочности, стойкости к истиранию и гигроскопичности значительно превосходит текстильное волокно.

Найлон имеет более высокую температуру размягчения, чем капрон.

Из полиамидов изготавливают также устойчивые к коррозии изолирующие крепежные винты, гайки, шайбы, детали выключателей.

Выпускают полиамиды в виде порошков, роговидных гранул от белого до светло-желтого и светло-серого цветов, которые перерабатывают в изделия литьем под давлением. Так как полиамиды затвердевают в узком диапазоне температур, литьевую форму необходимо заполнить очень быстро, чтобы материал не успел застыть.

Полиимиды. *Полиимиды* — органические полимеры, которые обладают высокой нагревостойкостью (длительно выдерживают температуру до 300 °С, а кратковременно — до 500 °С); очень высокой холодостойкостью (сохраняют работоспособность до температуры –269 °С); хорошими диэлектрическими свойствами (удельное электрическое сопротивление $\rho = 10^{18}$ Ом · см).

Полиимидные пленки применяют в конденсаторах, в нагревостойких кабелях, в качестве подложек в микросхемах; полиимидные лаки используют для эмалирования проводов и пропитки катушек, а также в качестве межслойной изоляции в многокристалльных больших интегральных схемах.

Полиуретаны. *Полиуретаны* представляют собой линейные термопластичные материалы, которые после отвердения превращаются в термореактивные полимеры.

Полиуретаны имеют температуру плавления ниже, чем у полиамидов; более устойчивы к окислению, действию кислот, влаги и мороза, чем полиамиды; электроизоляционные свойства лучше, чем у полиамидов (удельное электрическое сопротивление $\rho = 2 \cdot 10^{14}$ Ом·см; диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 4{,}5$; тангенс угла диэлектрических потерь $\mathrm{tg}\delta = 0{,}014...0{,}02$); могут сохранять высокие электроизоляционные характеристики в условиях повышенной влажности и после длительного воздействия кипящей воды; устойчивы к действию большинства органических растворителей (бензина, бензола, масла, спиртов).

Применяют полиуретаны для изготовления тканей, пряжи, нитей, которые имеют вдвое большую прочность при растяжении, чем нити из натурального шелка; для эмалирования проводов; при производстве покрывных лаков, заливочных компаундов; для получения пенопластов, каучуков, клеев, пленок, антикоррозионных покрытий. Наиболее широкое применение получили пенополиуретаны, обладающие достаточной механической

прочностью, хорошими электрическими свойствами, высокой тепло- и звукоизоляцией. Их используют для герметизации радиоблоков и малогабаритных приборов, а также для их защиты от вибраций, тепла и механических перегрузок.

5.2.3. Электроизоляционные пластмассы

Пластические массы (пластмассы) объединяют группу твердых или упругих материалов, которые состоят полностью или частично из полимерных соединений и формуются в изделия методами, основанными на использовании их пластических деформаций.

Пластмассы получают на основе различных натуральных и искусственных смол. Они успешно заменяют металлы, фарфор, каучук, стекло, шелк, кожу и другие материалы. Пластмассы обладают высокими механическими свойствами, достаточными для изготовления изделий, которые не подвергаются значительным динамическим нагрузкам; хорошими электроизоляционными свойствами, что позволяет использовать их в качестве диэлектриков; высокой стойкостью к коррозии; высокой химической стойкостью; низкой гигроскопичностью; легкостью (плотность пластмасс обычно составляет 900... 1800 кг/м^2). Пластмассы имеют широкий диапазон коэффициентов трения и высокое сопротивление истиранию; хорошие оптические свойства и прозрачность.

Основное исходное сырье для производства пластмасс недорого и доступно (продукты переработки нефти, природного газа, поваренной соли; известь; песок и др.). Переработка пластмасс в изделия — относительно несложный и дешевый процесс.

К основным недостаткам пластмасс относятся ползучесть — способность материала медленно деформироваться на холоде под действием постоянных механических нагрузок; сравнительно невысокая теплостойкость; пониженная прочность при переменных нагрузках; быстрое по сравнению с другими материалами старение.

В большинстве случаев пластмассы состоят из связующего вещества и наполнителя. В их состав вводят пластификаторы, стабилизаторы и красители.

Связующие вещества определяют в основном свойства деталей из пластмасс и представляют собой сложные химические соединения органического и неорганического происхождения, получившие в промышленности общее название «смолы». В чистом виде они не используются, так как введение добавок значительно удешевляет пластмассу и существенно влияет на физико-механические свойства деталей из пластмасс. В качестве органического связующего применяют натуральные и синтетические термопласт-

тичные и термореактивные смолы (полимеры), кремнийорганические и фторорганические полимеры и другие материалы, обладающие способностью деформироваться при нагревании и давлении. В отдельных случаях применяют и неорганические вещества (цемент, стекло и др.). Содержание связующего вещества в пластмассах колеблется в пределах 30...60 %.

Наполнители, обладая способностью прочно сцепляться со связующим веществом, придают пластмассам требуемые свойства: механическую прочность (древесная мука, асбест), теплопроводность (молотый мрамор, кварц), диэлектрические свойства (молотая слюда или кварц), нагревостойкость (асбест, стекловолокно).

Введение наполнителей уменьшает объемную усадку пластмасс, однако повышает гигроскопичность и ухудшает их электроизоляционные свойства, поэтому в пластмассах с высокими диэлектрическими характеристиками наполнитель часто отсутствует. Обычно пластмассы содержат 40...70 % наполнителя.

Пластификаторы вводят в пластмассы для повышения пластичности и холодостойкости, а также для предупреждения прилипания изделий к стенкам пресс-формы при прессовании. Однако большое количество пластификатора приводит к понижению теплостойкости и механической прочности пластмасс.

В качестве пластификаторов применяют маслообразные синтетические жидкости с высокой температурой кипения (стеарин, олеиновую кислоту, сульфитную целлюлозу).

Стабилизаторы способствуют длительному сохранению пластмассами своих основных свойств.

Красители придают пластмассам определенную окраску. Цвета от темно-желтого до коричневого получают введением охры и кропа. При введении додалина пластмассы приобретают красный цвет, нигрозин дает черную окраску, а зеленый бриллиант — зеленую. Пластмассы классифицируют по различным свойствам: по применению, нагревостойкости, химическим свойствам, способу переработки, используемым связующим смолам.

По применению пластмассы подразделяют на конструкционные (для изготовления корпусов приборов, ручек управления и других деталей), электроизоляционные (для каркасов катушек, панелей, плат и др.) и специальные (магнитодиэлектрики, электропроводные и др.).

По нагревостойкости пластмассы подразделяют на несколько классов:

Е — с нагревостойкостью до 120 °С; к нему относятся пластмассы на основе фенол- и меламиноформальдегидных смол с органическими наполнителями, текстолит, гетинакс;

В — с нагревостойкостью до 130 °С; к нему относятся те же пластмассы, что и в классе *Е*, но с неорганическими наполнителями;

F — с нагревостойкостью до 155 °С; к нему относятся сложные пластики на основе стекла или асбеста;

С — с нагревостойкостью до 180 °С; к нему относятся прессовочные и слоистые пластмассы на основе асбеста и стекла с кремнийорганической связкой.

По химическим свойствам пластмассы подразделяют на термопластичные и термореактивные.

Термопластичные пластмассы (термопласты) обладают способностью под действием температуры и давления плавиться и при охлаждении затвердевать, принимая требуемую форму. Изделия из термопластов могут перерабатываться многократно.

Термореактивные пластмассы размягчаются под действием температуры и давления, при дальнейшем нагревании они необратимо переходят в неплавкое и нерастворимое состояние, сохраняя приобретенную форму. Термореактивные пластмассы не поддаются вторичной переработке.

По способу переработки пластмассы подразделяют на пресс-порошки и пресс-материалы, листовые и фасонные слоистые материалы и пленочные материалы.

Исходным материалом для изготовления большинства изделий из термореактивных пластмасс являются прессовочные порошки, которые представляют собой смеси измельченных, высушенных, тщательно перемешанных в определенных соотношениях компонентов. Получают порошки сухим, лаковым и водно-эмульсионным способами. При сухом способе наполнитель смешивают со смолой в шаровых мельницах. При лаковом способе смолу сначала смешивают с лаками, затем массу сушат для удаления растворителя и измельчают. При водно-эмульсионном способе смолу превращают в водную эмульсию, в нее добавляют наполнитель, полученную массу высушивают и размельчают.

Пресс-порошки изготавливают на химических заводах и поставляют на заводы-потребители в готовом виде в герметичной таре, чтобы защитить от попадания пыли, металлических включений и влаги из окружающей атмосферы. Термореактивные пластмассы целесообразно хранить при температуре, близкой к 0 °С, чтобы избежать медленной полимеризации смолы и потери текучести.

Усадка термореактивных пластмасс составляет 0,5...1,0 %, что необходимо учитывать при разработке пресс-форм.

В зависимости от *используемых связующих смол* производят пластмассы на основе кремнийорганических, эпоксидных, фенолформальдегидных, эфирных смол.

Пластмассы на основе кремнийорганических смол изготавливают методом горячего прессования. В качестве наполнителя используют асбест, стекловолокно, молотый кварц, стекломуку и другие минеральные вещества.

Кремнийорганические пластмассы обладают высокими и стабильными электроизоляционными свойствами, высокой нагревостойкостью до 300 °С, хорошими механическими свойствами, повышенной прочностью на удар, повышенной дугостойкостью. Их применяют для изготовления деталей радиотехнического назначения (изоляционные шайбы, дугогасящие камеры для контакторов), работающих в условиях дуговых и искровых электрических разрядов.

Пластмассы на основе эпоксидных смол получают методами горячего или холодного прессования пресс-материала, состоящего из эпоксидной смолы, наполнителя, отвердителя и разбавителя, с последующей термообработкой. В качестве наполнителя используют фарфоровую муку.

Пластмассы на основе эпоксидных смол обладают хорошими электроизоляционными свойствами, повышенной механической прочностью (сохраняют механические свойства до температуры 120... 140 °С), высокой влагостойкостью, износостойкостью и химической стойкостью. Их применяют для изготовления деталей радиотехнического назначения (для изготовления дугостойких деталей, при опрессовке слюдяных и керамических конденсаторов), работающих в условиях тропической влажности и повышенных температур.

Пластмассы на основе фенолформальдегидных смол изготавливают методом горячего прессования. Они имеют удовлетворительные электрические параметры, высокую стабильность свойств; устойчивы к воздействию кислот, минеральных масел, органических растворителей; имеют также низкую стойкость к электрическим разрядам.

Изделия, изготовленные из пластмасс на основе фенолформальдегидных смол, называются *фенопластами*. Фенопласты с органическими наполнителями применяют в основном в качестве конструкционного материала для изготовления ручек управления, кнопок, корпусов приборов и т.д.

Фенопласты с неорганическими наполнителями используют для изготовления электроизоляционных деталей с повышенной механической прочностью (каркасов, катушек, втулок и др.).

Пластмассы на основе полиэфиров получают горячим прессованием.

Для изготовления пресс-материалов применяют связующие вещества на основе аллиловых эфиров (аллимеров), ненасыщенных полиэфирных смол, полиэфироакриллатов. В качестве наполнителя вводят стекловолокно, асбест или синтетические волокна.

Пластмассы на основе полиэфиров обладают удовлетворительными электроизоляционными свойствами, повышенными теплостойкостью и влагостойкостью, стабильностью механических

свойств и размеров изделий, стойкостью к «ползучим» разрядам, повышенной дугостойкостью.

Основными способами переработки пластмасс в изделия являются литье под давлением, прямое и литьевое прессование. Термопласты для литья под давлением выпускаются в виде гранулированных порошков. В радиоэлектронике детали отливаются из полиэтилена, полистирола, капрона, полиамидов и других материалов.

Прямое и литьевое прессование применяют для формования изделий из термореактивных материалов при повышенной температуре.

5.2.4. Слоистые пластики и фольгированные материалы

Слоистые пластики являются одной из разновидностей пластмасс, которые получают горячим прессованием листовых волокнистых материалов, предварительно пропитанных синтетическими смолами. Связующими веществами служат синтетические фенолформальдегидные, кремнийорганические и эпоксидные смолы, а наполнителями — полотна ткани, бумаги или древесного шпона. Из слоистых пластиков наиболее широкое распространение получили гетинакс, текстолит, стеклотекстолит, асботекстолит, а также фальгированные слоистые материалы.

Гетинакс — слоистый листовой материал, изготовленный методом горячего прессования двух или более слоев бумаги, пропитанной термореактивной смолой. В зависимости от марки гетинакса в качестве связующего вещества применяют фенолформальдегидную или эпоксидную смолу.

Гетинакс сохраняет основные параметры в интервале температур от –60 до +105 °С; обладает анизотропностью (электрическая прочность гетинакса вдоль слоев в 5 — 8 раз ниже, чем поперек, а удельное электрическое сопротивление ниже в 50 — 100 раз). Гетинакс имеет низкую дугоустойчивость. После искрового разряда на поверхности гетигакса остается науглероженный слой с большой проводимостью.

Влагостойкость вдоль слоев гетинакса значительно ниже, чем поперек. Гетинакс растворяется в кислотах и щелочах, устойчив к действию минеральных масел и жиров.

Выпускается гетинакс в виде листов и плит толщиной 0,4... 50 мм, в виде трубок и цилиндров, из которых изготавливают каркасы катушек и изоляционные трубки диаметром 10... 80 мм с толщиной стенок 1,5... 5 мм.

Изделия из гетинакса изготавливают механической обработкой, штамповкой и вытяжкой. Детали из листов толщиной более 1,5 мм штампуют с нагреванием до температуры 150... 180 °С. Для повышения влагостойкости изделия из гетинакса пропитывают в баке-

литовой смоле, разведенной в спирте, с последующей сушкой, т.е. подвергают бакелизации. Гетинакс используют также в качестве оснований для печатных плат радиоэлектронной аппаратуры.

Текстолит — слоистый материал, изготовленный методом горячего прессования хлопчатобумажной ткани, пропитанной фенолформальдегидной смолой. Текстолит значительно дороже гетинакса, так как стоимость ткани значительно выше стоимости бумаги.

Электротехнический текстолит применяют там, где не требуется высоких электроизоляционных свойств, но требуется большая механическая прочность.

Промышленность выпускает текстолит конструкционный и электротехнический на основе таких тканей, как бязь, миткаль, шифон (для изделий, работающих на высоких частотах).

Текстолит *конструкционный* выпускают в виде листов толщиной 0,5...8 мм и плит толщиной 8...70 мм. Конструкционный текстолит используют в интервале температур от –60 до +150 °С.

Текстолит *электротехнический* выпускают в виде листов толщиной 0,5...8 мм и плит толщиной 0,5...50 мм. Электротехнические текстолит используют также в интервале температур от –60 до +150 °С.

Листовой текстолит применяют как конструкционно-изоляционный материал для изготовления изделий, которые подвергаются ударным нагрузкам, истиранию (детали переключателей), не требуют высоких электроизоляционных свойств (панели, каркасы, щиты, крепежные планки), а также в качестве оснований для печатных плат радиоэлектронной аппаратуры.

Детали из текстолита изготавливают по той же технологии, что и детали из гетинакса, подвергая их бакелизации.

Стеклотекстолит — это слоистый материал, полученный горячим прессованием стеклоткани, пропитанной термореактивными смолами. Он обладает повышенной влагостойкостью и лучшими электрическими и механическим параметрами по сравнению с гетинаксом и текстолитом, но хуже обрабатывается механически.

Выпускается стеклотекстолит в виде листов толщиной 0,5...8 мм и плит толщиной 9...35 мм. Стеклотекстолит используют при температуре до 200 °С.

Асботекстолит — это слоистый пластик, полученный горячим прессованием асбестовой ткани, пропитанной резольной фенолформальдегидной смолой.

Выпускается асботекстолит в виде плит толщиной 6...30 мм.

Применяется асботекстолит для изготовления деталей с повышенной теплостойкостью.

Основные свойства некоторых слоистых пластиков приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4. **Основные свойства слоистых пластиков**

Параметр	Гетинакс	Текстолит	Стеклотекстолит	Асботекстолит
Плотность D, кг/м^3	1350 ... 1400	1300 ... 1400	1600 ... 1900	1550 ... 1650
Удельное электрическое сопротивление ρ, Ом · м	10^{10} ... 10^{11}	10^{8} ... 10^{10}	10^{8} ... 10^{12}	10^{6} ... 10^{8}
Диэлектрическая проницаемость ε при частоте 50 Гц	5 ... 6	6 ... 7	5 ... 7	7 ... 8
Тангенс угла диэлектрических потерь tgδ при частоте 50 Гц	$(1{,}5 \ldots 40) \cdot 10^{-2}$	$(5 \ldots 12) \cdot 10^{-2}$	$(0{,}1 \ldots 5) \cdot 10^{-2}$	$(20 \ldots 50) \cdot 10^{-2}$
Электрическая прочность $E_{пр}$, МВ/м, при толщине листов 2 ... 3 мм	25 ... 35	4,5 ... 8,0	17 ... 25	1,5 ... 2,0
Теплостойкость по Мартенсу, °С	185 ... 193	150 ... 160	207 ... 283	155
Холодостойкость, °С	60	60	60	—

Фольгированные слоистые материалы представляют собой слоистые пластики или синтетические пленки, облицованные с одной или двух сторон металлической фольгой.

Фольгированные слоистые диэлектрики должны отвечать следующим требованиям:

- высокая электрическая прочность и удельное электрическое сопротивление;
- большой диапазон рабочих температур;
- малые значения диэлектрической проницаемости ε и коэффициента линейного расширения TK*l*;
- достаточная механическая прочность;
- хорошая сцепляемость с токопроводящим покрытием;
- повышенная влагостойкость;
- минимальное коробление в процессе производства и эксплуатации;
- хорошая обрабатываемость.

Фольгированные материалы используют в качестве оснований для печатных плат.

В качестве слоистых пластиков для изготовления фольгированных диэлектриков чаще всего используют гетинакс, стеклотекстолит, армированный фторопласт.

Фольгированный гетинакс (ГФ) представляет собой гетинакс, облицованный с одной или двух сторон медной фольгой. Фольгированный гетинакс штампуется, хорошо обрабатывается механически.

Выпускается он в виде листов марок ГФ-1-35, ГФ-2-50 и др. Первая цифра обозначает толщину листа в миллиметрах; второе число обозначает толщину фольги в микронах.

Применяют ФГ для изготовления печатных плат радиоэлектронной аппаратуры широкого применения в диапазоне частот 10^6 Гц.

Фольгированный стеклотекстолит (СФ) представляет собой стеклотекстолит, облицованный с одной или двух сторон фольгой. Промышленность выпускает большое количество марок фольгированного стеклотекстолита типа СФ-1-35 или СФ-1-Н-50. Первая цифра обозначает толщину листа в миллиметрах, буква Н — нагревостойкость материала, а второе число обозначает толщину фольги в микронах.

Фольгированные стеклотекстолиты можно использовать при температурах до 200 °С.

Применяют фольгированный стеклотекстолит для изготовления печатных плат радиоэлектронной аппаратуры, работающей на частотах до 10^{10} Гц.

Фольгированный армированный фторопласт-4 (ФАФ-4) представляет собой слоистый пластик, полученный горячим прессованием стеклолакоткани, пропитанной суспензией фторопласт-

та-4Д, и облицованный с двух сторон медной фольгой толщиной 50 мкм.

Выпускается он в вид листов толщиной 1,0...3,0 мм.

Используют ФАФ-4 для изготовления печатных плат радиоэлектронной аппаратуры, работающей на частотах до 10^6 Гц.

5.2.5. Пленочные электроизоляционные материалы

Пленочными считаются материалы, у которых толщина значительно меньше их длины.

Пленки представляют собой ценный диэлектрический материал благодаря повышенной электрической прочности, достаточной механической прочности и малой толщине. Во многих случаях существенное значение имеет высокая влагостойкость.

Для повышения механической прочности пленок молекулы полимера ориентируют, в результате чего они вытягиваются в определенном направлении и закрепляются в таком состоянии. Неориентированные пленки имеют изотропную структуру, а ориентированные — анизотропную.

Механическая прочность вдоль анизотропной пленки меньше, чем поперек нее. Такие пленки имеют значительную усадку при нагревании и могут самопроизвольно менять структуру на изотропную.

Механическая прочность изотропных пленок ниже, чем анизотропных, но они имеют более устойчивую структуру.

Полиэтиленовые пленки получают несколькими способами.

На токарном станке срезают с полимерной заготовки непрерывный толстый слой материала, который затем прокатывают между горячими валиками. В результате получают изотропную пленку определенной толщины.

Раствор или расплав полимера разливают на гладкую холодную металлическую поверхность. В результате охлаждения расплава или испарения растворителя масса затвердевает, образовавшуюся пленку наматывают на барабан.

Полученную таким способом изотропную пленку ориентируют вытяжкой или прокаткой.

Толстостенные трубки из полимера выпрессовывают, выдувают с помощью сжатого воздуха и разрезают. Таким способом получают уже ориентированную (анизотропную) пленку.

Свойства пленок обусловлены свойствами исходных полимеров, поэтому их можно разделить на неполярные и полярные.

Неполярные пленки. К основным неполярным пленкам относятся полистирольная, полиэтиленовая, полипропиленовая и политетрафторэтиленовая пленки.

Упаковочная полистирольная пленка (ПС) выпускается толщиной 0,03 мм и шириной 20...100 мм. Ориентированную пленку для радиодеталей получают методом выдавливания размягченного при температуре 140...160 °С блочного полистирола с одновременным растягиванием в продольном и поперечном направлениях. Выпускается ПС толщиной 0,02...0,1 мм и шириной 20...1000 мм.

К достоинствам ориентированной полистирольной пленки относятся высокая влагостойкость и малые диэлектрические потери, к недостаткам — сравнительно невысокая температура размягчения и низкая механическая прочность при нагревании.

Применяют ПС для изготовления высокочастотных конденсаторов и кабелей.

Полиэтиленовую пленку (ПЭ) ориентированную толщиной 0,03...0,2 мм получают выдавливанием с одновременным растягиванием сжатым воздухом.

Полиэтиленовые пленки обладают высокой морозостойкостью (сохраняют основные свойства до температуры –60 °С); низкой влагопроницаемостью, что позволяет применять ее для защиты изделий от воздействия тропической влажности; при нагревании до температуры выше 110 °С она дает усадку, что обеспечивает дополнительное уплотнение изоляции обмоток; низкой стоимостью; подвержены воздействию нефтяного масла и при достаточно высокой температуре растворяются в нем, что ограничивает их применение в конденсаторах, кабелях и монтажных проводах.

Для повышения температуры размягчения и увеличения прочности на разрыв полиэтиленовые пленки облучают электронами или γ-лучами, что не вызывает изменения электрических свойств, химической стойкости и влагостойкости. Облученные (ирратеновые) пленки кратковременно выдерживают нагревание до температуры 250 °С.

Полипропиленовую ориентированную в двух направлениях пленку (ПП) выпускают толщиной до 5 мкм. По свойствам она во многом схожа с полиэтиленовой, что объясняется сходством исходных полимеров; обладает более высокой, чем у полиэтиленовой пленки, рабочей температурой (до 110...130 °С), низкой паро- и газопроницаемостью.

Применяют ПП для изготовления высоковольтных конденсаторов в качестве комбинированной бумажно-пленочной изоляции.

Политетрафторэтиленовую пленку (ПТФЭ), или пленку из фторопласта-4, толщиной 0,005...0,2 мм получают снятием с заготовки стружки-ленты на токарном станке. Полученная неориентированная пленка по физико-механическим свойствам отличается от фторопласта-4. В процессе последующей прокатки пленка приобретает ориентацию. При этом степень ориентации зави-

сит от толщины пленки. Ориентированная пленка обладает механической и электрической прочностью большей, чем у фторопласта-4; высокой морозо- и нагревостойкостью на высоких частотах; имеет высокую стоимость; дает усадку при нагревании.

Фторопластовые пленки выпускают нескольких видов. *Электроизоляционную* пленку применяют для изоляции проводов, работающих при температурах от –60 до +250 °С. *Изоляционная* пленка применяется для межслойной изоляции в устройствах, работающих при температуре от –60 до + 250 °С. *Конденсаторная* ориентированная пленка применяется для изготовления конденсаторов, работающих при температуре от –60 до + 200 °С.

Полярные пленки. Из полярных синтетических электроизоляционных пленок чаще всего применяют полиэтилентерефталевую (лавсановую), поливинилхлоридную (ПВХ), винипластовую, полиамидную, поликарбонатную, пленки из эфиров целлюлозы.

Полиэтилентерефталевая (лавсановая) пленка нашла широкое распространение в электротехнике и радиопромышленности благодаря высокой прочности на разрыв и надрыв; хорошим электрическим свойствам; химической стойкости; устойчивости к воздействию органических растворителей; повышенной нагревостойкости; хорошей влагостойкости.

Недостатком лавсановой пленки является излишняя жесткость и упругость.

Применяют ее для изготовления конденсаторов и кабелей, а также для изоляции обмоток низковольтных электрических приборов.

Поливинилхлоридную пленку (ПВХ) получают обычно из хлорированного поливинилхлорида. Она обладает невысокими электрическими свойствами и низкой нагревостойкостью, что ограничивает ее применение.

Винипластовые неориентированная и ориентированная пленки выпускаются толщиной 0,02...0,7 мм; каландрированная[1] — толщиной 0,3...1,0 мм.

Применяют ее как влагостойкий и химически стойкий материал для изоляции водопогруженных электродвигателей.

Полиамидную пленку (ПАМ) выпускают толщиной 0,05...0,12 мм и шириной 1200...1300 мм. Она обладает высокой механической прочностью; невысокими электрическими параметрами, которые существенно ухудшаются при нагревании и воздействии влаги; малой газопроницаемостью; высокой стоимостью.

---

[1] Каландрованная пленка — пленка, обработанная на каландре (от *фр.* calandre — прокатывать, лощить) — машине, состоящей из системы валов, между которыми пропускают материал (ткань, бумагу, картон, а также пластмассу) для придания ему гладкости, лоска или глянца.

Применяют ПАМ как бензо- и маслостойкий герметизирующий материал в основном в кабельной технике для изоляции проводов с наружным покрытием из поливинилхлорида или полиэтилена.

Поликарбонатная пленка (ПК) применяется преимущественно при изготовлении конденсаторов низкого напряжения, а также для высоковольтной изоляции.

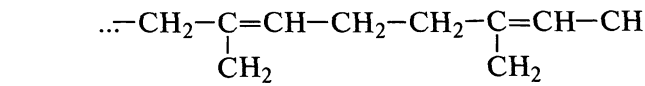
Пленка из эфиров целлюлозы является наиболее ранним типом полимерных изоляционных пленок. Ее применяют для изготовления малогабаритных намоточных конденсаторов низкого напряжения.

5.2.6. Электроизоляционные материалы на основе каучуков

Полимеры, которые при нормальной температуре подвержены большим обратимым деформациям растяжения (до многих сотен процентов), называются *эластомерами*. Эластомерами являются все каучуки и резины. На основе каучука получают также твердые резины, которые имеют относительное удлинение на разрыв всего несколько процентов (2...6 %). Такими являются пластмассы на основе каучука.

Каучуки бывают натуральные и искусственные (синтетические).

Натуральный каучук (НК) получают из млечного сока (латекса) тропических растений (гевеи, каучуконосных кустарников и др.). По химическому составу он представляет собой полимерный углерод, имеющий структуру, которая характеризуется наличием двойных связей:



Высокая эластичность каучука связана с зигзагообразной формой цепочек его молекул. При действии на каучук растягивающего усилия форма цепочки приближается к прямоугольной. В естественном состоянии каучук — аморфное вещество, а в растянутом состоянии он имеет упорядоченное расположение молекул, характерное для кристаллических тел. После снятия растягивающего усилия он снова приобретает аморфное состояние. Натуральный каучук неполярен. Он легко растворяется в эфире, бензине, керосине, толуоле, ацетоне, скипидаре, минеральных маслах; не растворяется в воде; при нагревании до температуры 90 °С размягчается, а при температуре ниже 0 °С становится твердым и хрупким. Сырой натуральный каучук на холоде тверд и хрупок, при нагревании становится мягким и клейким. Свежие поверхности

каучука обладают большой липкостью. Каучук не имеет запаха, но в зависимости от способа получения приобретает запах.

В 1930 г. в Советском Союзе впервые в мире было освоено производство *синтетического каучука* в промышленном масштабе.

Сырьем для синтетических каучуков (СК) служат спирт, попутные продукты нефтедобычи, природного газа и нефтепереработки. Наиболее близкими по свойствам к натуральному каучуку являются синтетические каучуки углеводородного состава: бутадиеновый, бутадиенстирольный, бутилкаучук. В промышленности синтезируют изопреновый, полихлоропреновый и полисилоксановый каучуки.

Синтетические каучуки подразделяются на каучуки общего назначения (универсальные) и специального назначения (теплостойкие, морозостойкие, маслостойкие, кислотоупорные и др.).

Бутадиеновый каучук (СКБ) получают полимеризацией бутадиена в присутствии катализатора[1] (металлического натрия). Он является каучуком общего назначения.

Недостатком является малая клейкость, что препятствует изготовлению из него электроизоляционной резины.

Применяют его для изготовления эбонитовых изделий и оболочек кабелей.

Бутадиенстирольный каучук (СКС) получают эмульсионной полимеризацией стирола и бутадиена при температуре 50 °С. Этот каучук имеет хорошие диэлектрические свойства, хорошо сопротивляется тепловому старению и действию многократных деформаций.

Бутилкаучук получают при совместной полимеризации изобутилена и изопрена. Он обладает высокой механической прочностью, хорошей химической стойкостью, газонепроницаемостью, стойкостью к тепловому старению, озоностойкостью.

Применяют бутилкаучук для изготовления электроизоляционных резин.

Изопреновый каучук (СКИ) получают полимеризацией изопрена в присутствии катализатора (лития или его соединений). Он является заменителем натурального каучука и относится к группе каучуков общего назначения. Он обладает более высокой механической прочностью и эластичностью, чем остальные синтетические каучуки, но меньшей клейкостью, чем натуральный.

Полихлоропреновый каучук обладает высокой механической прочностью, близкой к натуральному каучуку; повышенной стойкостью к действию нефтяных масел и технических растворителей; высокой стойкостью к воздействию света и озоно-

---

[1] Катализ (от *гр.* catalysis — разрушение) — возбуждение химической реакции или изменение ее скорости небольшими добавками веществ (катализаторов).

стойкостью; по электрическим свойствам уступает другим синтетическим каучукам.

Применяют его для защитных оболочек кабелей, которые по влагостойкости не уступают свинцовым.

Полисилоксановый каучук получают на основе кремнийорганических соединений. Он имеет хорошие диэлектрические свойства, высокие термо- и морозостойкость; светостойкость и озоностойкость; растворяется в углеродах, концентрированных кислотах и щелочах.

Применяют его для изготовления прокладок и изоляции.

Натуральный и синтетический каучуки в чистом виде не используются, так как имеют ряд недостатков, к которым относятся малая стойкость к действию повышенных и пониженных температур и растворителей, малая прочность при растяжении, большое водопоглощение.

Для устранения этих недостатков каучук подвергают *вулканизации*, которая заключается в нагревании каучука, в который предварительно введены вулканизирующие вещества (сера, металлический натрий, перекись бензола и др.). Под влиянием повышенной температуры в каучуке происходит частичный разрыв двойных связей цепочных молекул и их «сшивание» через атомы серы.

В зависимости от количества введенной серы получают различные продукты. При содержании серы 1...3 % получают мягкую эластичную резину, а при 30...35 % — пластмассы на основе каучука (твердую резину).

Кроме каучука и вулканизаторов для производства резин используют ускорители полимеризации (дифенил, оксид цинка и др.), наполнители (сажу, углекислый марганец, мел и др.), пластификаторы (стеариновую и олеиновую кислоты, парафин и др.), красители (охру, ультрамарин и др.).

Резина. Технологический процесс получения резиновых изделий состоит из приготовления сырой резины, изготовления полуфабрикатов или изделий из сырой резины, вулканизации изделий.

Для приготовления сырой резины каучук разрезают на куски и пропускают через вальцы[1] для придания ему пластичности. Полученную массу смешивают с остальными компонентами в соответствующих пропорциях в специальных смесителях и получают сырую резину в виде однородной пластичной и малоупругой массы. Сырая резина легко поддается обработке давлением, растворяется в органических растворителях, при нагревании становится клейкой.

---

[1] Вальцы (от *нем.* walze — вал, цилиндр, каток) — рабочие машины, обрабатывающие материал путем пропускания его между вращающимися валами.

Для изготовления полуфабрикатов и изделий используют каландрирование, непрерывное выдавливание, прессование и литье под давлением.

Каландрирование — процесс получения гладкой или узорчатой листовой резины при пропускании сырой резины через валки (каландры).

Непрерывное выдавливание проводят на мундштучных[1] прессах для получения профильных изделий.

Прессование производят в пресс-формах, которые устанавливают на гидравлические прессы.

Литье под давлением осуществляют в литьевых машинах холодного прессования, в которых резиновую смесь выдавливают в форму поршнем. Полученные заготовки имеют повышенную вибростойкость и хорошо воспринимают знакопеременные нагрузки.

Вулканизацию заготовок осуществляют без нагревания или с нагреванием до температуры 120... 150 °С. Обычно вулканизацию проводят в атмосфере нагретого пара при повышенном давлении в специальных котлах.

Резина обладает хорошей вибростойкостью; высокой эластичностью; повышенной химической стойкостью; достаточной механической прочностью; хорошими электроизоляционными характеристиками; устойчивостью к износу. В эксплуатации она хорошо сочетается с такими материалами, как ткань, асбест.

К недостаткам резины относятся низкая нагревостойкость (при повышении температуры и влажности ухудшаются диэлектрические и механические свойства резины, она высыхает и растрескивается); плохая стойкость к действию нефтяных масел и других неполярных жидкостей (бензина, бензола и др.); неустойчивость к воздействию света, особенно ультрафиолетового; в присутствии озона быстро стареет и трескается.

Применяют резину для изоляции проводов и кабелей, изготовления обкладок, шайб, изолирующих трубок, диэлектрических перчаток, электроизоляционных ковриков.

Пластмассы на основе каучука. К основным пластмассам на основе каучука относятся эбонит, эскапон, асбодин, хлоркаучук и изомеризованный каучук.

Эбонит — твердая резина, которую получают при вулканизации натурального каучука, синтетического бутадиенового каучука или синтетического бутадиенстирольного каучука, в который добавляют 25...30 % серы и наполнители (эбонитовую пыль, тальк и др.). Эбонит имеет сравнительно высокие электроизоляционные свойства; высокую дугостойкость и стойкость к ударным

[1] Мундштук (от нем. Mundstück) — часть различных аппаратов и машин в виде трубки или наконечника, на который надевается другая часть (обычно рабочий орган) аппарата или машины.

нагрузкам; незначительное удлинение при разрыве (всего 2...6 %); он устойчив к действию кислот и щелочей; не растворяется в органических растворителях. Эбонит хорошо обрабатывается резанием и полируется.

К недостаткам эбонита относятся низкая теплостойкость (сохраняет свои свойства в интервале температур 50...80 °С); склонность к холодной текучести; он стареет под действием тепла и света.

Эбонит выпускается в виде пластин толщиной 0,5...32 мм, стержней диаметром 5...75 мм и трубок с внутренним диаметром 3...50 мм.

Эскапон получают полимеризацией синтетического бутадиенового каучука при повышенном давлении и температуре 250...270 °С в пресс-формах. Он не содержит серы. По механическим и химическим свойствам близок к эбониту, однако по сравнению с эбонитом обладает меньшими диэлектрическими потерями, повышенной нагревостойкостью; не подвержен старению.

Выпускается эскапон в виде плит толщиной до 20 мм, стержней, трубок.

Применяется он для изготовления изделий, работающих на высоких частотах, и эскапоновых лакотканей.

Асбодин представляет собой композицию на основе каучука, асбестового волокна и железного сурика с вулканизирующими добавками. Он имеет повышенные нагревостойкость и дугостойкость; пониженную текучесть и длительность термообработки в пресс-формах (примерно 16 ч); устойчив к воздействию плесеневых грибков; надежно работает в тропических условиях.

Применяют асбодин в качестве низковольтного изоляционного материала.

Хлоркаучук получают при хлорировании каучука. Он обладает хорошими электроизоляционными свойствами; стойкостью к действию кислот, щелочей, хлора, но растворяется в ароматических углеводородах; негорюч и имеет низкую нагревостойкость.

Изомеризованный каучук получают при обработке каучука в присутствии кислого катализатора — серной кислоты. Электроизоляционные свойства и водостойкость у изомеризованного каучука выше, чем у хлоркаучука. Он устойчив к действию кислот, щелочей и растворителей.

5.2.7. Лаки и эмали

Для защиты материалов и изделий из них, а также для придания им декоративного вида в радиоэлектронике применяют лаки и эмали.

Лаки. Лаки — это коллоидные растворы пленкообразующих веществ в соответствующих летучих растворителях.

Основными составляющими лака являются:

- пленкообразующие вещества, способные давать пленку (растительные высыхающие масла, смолы, битумы, эфиры целлюлозы, полиэфирные и кремнийорганические соединения);
- растворители (бензол, толуол, спирт, сероуглерод, ацетон и др.);
- пластификаторы — вещества, придающие пленке пластичность (касторовое масло);
- сиккативы[1] — твердые или жидкие вещества, которые вводятся в некоторые лаки для ускорения высыхания;
- красители;
- разжижители, добавляемые в лак для получения консистенции в соответствии с требованиями технических условий (лаковый керосин, бензин, скипидар).

При сушке лака растворитель улетучивается, а пленкообразователь в результате химической реакции переходит в твердое состояние, образуя лаковую пленку. По режиму сушки электроизоляционные лаки подразделяются на лаки холодной и горячей сушки.

Лаки холодной сушки хорошо высыхают при комнатной температуре (20...25 °С).

Лаки горячей сушки приобретают оптимальные свойства при температуре сушки выше 70 °С. Они, как правило, обладают более высокими электрическими и механическими свойствами.

Для сушки лаков, основу которых составляют термореактивные смолы, требуется нагревание. Лаки с термопластичной основой не требуют сушки при высокой температуре. Если в состав лака входит высокотемпературный растворитель (керосин), то требуется сушка при высокой температуре, независимо от вида лаковой основы. Для лаков с легкоиспаряющимися растворителями выбор способа сушки определяется пленкообразующей основой.

По назначению электроизоляционные лаки подразделяются на пропиточные, покрывные и клеящие. Один и тот же лак может использоваться в качестве пропиточного, покрывного и клеящего.

Пропиточные лаки служат для пропитки пористой и волокнистой изоляции. Изготавливают пропиточные лаки холодного и горячего отвердения.

Пропиточные лаки должны соответствовать следующим требованиям:

---

[1] Сиккатив (от *лат.* siccativus — высыхающий) — вещество, ускоряющее высыхание лакокрасочных материалов.

• необходимые изоляционные свойства;
• хорошие пропитывающая и цементирующая способности;
• быстрое отвердение и нормальное функционирование в диапазоне рабочих температур.

В процессе пропитки воздух вытесняется из пор и заполняется лаком, который после высыхания имеет более высокие электрическую прочность и теплопроводность, чем воздух. После пропитки у изоляции повышается пробивочное напряжение; увеличивается теплопроводность, что важно для отвода теплопотерь; уменьшается гигроскопичность; улучшаются механические свойства.

Органическая изоляция в меньшей мере подвергается окисляющему влиянию воздуха, что повышает ее нагревостойкость.

К пропиточным лакам относятся кремнийорганические, битумно-масляные, масляно-алкидные и другие лаки.

Кремнийорганические лаки применяются для пропитки стеклянной обмотки проводов кабелей и изготовления стеклотекстолита.

Битумно-масляные лаки состоят из смеси черных и масляных лаков.

В состав черных лаков входят битумы, которые и придают черный цвет жидкого лака и лаковой пленки. Битумы бывают природными (ископаемые), которые называют асфальтами, и искусственными (нефтяные), которые представляют собой тяжелые продукты перегонки нефти. Черные лаки дешевле масляных, образуют менее гигроскопичные пленки, но они менее эластичны и более подвержены действию растворителей, а при нагревании склонны к размягчению. Поэтому в качестве электроизоляционных используют битумно-масляные лаки.

В качестве растворителей для битумно-масляных лаков используют ароматические углеводороды (бензол, толуол и др.), а также скипидар. Ароматические углеводороды вредны для организма человека, особенно бензол, поэтому их чаще всего используют в смеси с бензином.

Битумно-масляный лак применяют для изготовления лакотканей.

Масляно-алкидные лаки получают взаимодействием многоосновных карбоновых кислот с многоатомными спиртами.

Основные свойства некоторых пропиточных лаков представлены в табл. 5.5.

Покрывные лаки служат для защиты изделий от воздействия атмосферной влаги и паров агрессивных веществ. К покрывным лакам предъявляются следующие требования:

• высокие электроизоляционные свойства (электрическая прочность должна быть больше напряженности поля, возникающей при электрическом пробое; удельное объемное и поверхностное электрическое сопротивление в рабочем диапазоне температур должно быть не менее 10^{11} Ом · см);

Таблица 5.5. **Основные свойства некоторых пропиточных лаков**

Классификация по основе	Термоэластичность при температуре 105 °С	Электрические характеристики при температуре 20 °С		Режимы высыхания		Характеристика и область применения
		ρ, Ом·м	$E_{пр}$, МВ/м	Температура сушки, °С	Время сушки	
Масляно-битумные	5...12	10^{12}	55...62	105	2...10 ч	Лаки с высокой пропитывающей способностью, повышенной эластичностью, влагостойкостью пленок. Нагревостойкость — 105 °С
Масляно-глифталевые	48	10^{12}	60...72	105	35 мин... 2 ч	Пропиточный и покрывной лак для пропитки обмоток, работающих в масле. Нагревостойкость — 130 °С
Кремний-органические	60...250 (при 180°С)	10^{11}...10^{13}	60...80	200	12 мин... 1 ч	Пропиточные лаки. Пленки обладают повышенной влагостойкостью
Алкидно-резольные	30...60	10^{12}	75	120	2 ч	Пропиточный и покрывной лак для пропитки обмоток, работающих в масле. Пленки обладают повышенной цементирующей способностью. Нагревостойкость — 130 °С

Окончание табл. 5.5

Классификация по основе	Термоэластичность при температуре 105 °С	Электрические характеристики при температуре 20 °С		Режимы высыхания		Характеристика и область применения
		ρ, Ом·м	$E_{пр}$, МВ/м	Температура сушки, °С	Время сушки	
Полиэфирные	48...50 (при 180 °С)	10^{12}	80...90	130...150	30 мин... 2 ч	Пропиточные лаки с повышенной твердостью и водостойкостью пленок. Нагревостойкость — 155 °С
Олигоэфирные	—	$10^{11}...10^{12}$	30...37	125	25 мин (в толстом слое)	Лак без растворителей для пропитки обмоток. Нагревостойкость — 155 °С
С эпоксидной смолой	—	$10^{11}...10^{12}$	33...85	125	6 мин (в толстом слое)	Лак без растворителей для пропитки обмоток. Пленки обладают повышенной влагостойкостью. Термостойкость — 155 °С
Дифенилоксидный	50	10^{13}	90	200	30 мин	Пропиточный лак с повышенными маслостойкостью и цементирующей способностью. Нагревостойкость — 180 °С

• высокая теплостойкость;
• высокая радиационная стойкость;
• не должны вызывать дополнительных механических напряжений вследствие разности коэффициентов линейного расширения и усадки при сушке и полимеризации;
• высокие гидрофобность и плотность, защищающие поверхность от проникновения воды и других веществ;
• хорошая адгезия к покрываемым поверхностям;
• для оптоэлектронных устройств должны обладать такими оптическими свойствами, как прозрачность в рабочей области спектра и высокий показатель преломления, которые не должны ухудшаться под воздействием различных климатических факторов;
• процесс нанесения защитного покрытия не должен влиять на электрические характеристики прибора и ухудшать его надежность;
• должны улучшать внешний вид и препятствовать загрязнению поверхностей.

К покрывным лакам относятся кремнийорганические лаки, лаки на поливинилацетатной основе, лаки на полиуретановой основе, масляные лаки, полиамидный и полиимидный лаки, целлюлозные лаки.

Кремнийорганические лаки используются для изготовления нагревостойких обмоточных проводов со стекловолокнистой изоляцией; для защиты $p—n$-переходов, печатных плат, изоляционных деталей из гетинакса, стеклотекстолита; для теплостойких прозрачных покрытий полупроводниковой техники.

Лаки на поливинилацетатной основе используются для изготовления медных эмалированных проводов.

Лаки на полиуретановой основе также используются для изготовления медных эмалированных проводов.

Масляные лаки изготавливают на основе высыхающих масел, которые в результате сложного химического процесса, связанного с поглощением маслом некоторого количества атмосферного кислорода, а также воздействия освещения и нагревания образуют твердую, блестящую, прочно сцепленную с подложкой пленку. Для ускорения процесса высыхания в лак вводят сиккативы (соединения кальция, кобальта и др.). Наиболее распространенными высыхающими маслами являются льняное и тунговое. Масляные лаки используются для изготовления обмоточных проводов.

Полиамидный лак используется для повышения нагревостойкости изоляции обмоточных проводов, работающих при температуре 200...220 °С.

Полиимидный лак используется для межслойной изоляции тонких пленок в гибридно-пленочных интегральных схемах и изготовления фольгированных диэлектриков.

Целлюлозные лаки представляют собой растворы термопластичных эфиров целлюлозы, которые в большинстве случаев сохнут при комнатной температуре. Наибольшее распространение получили нитроцеллюлозные лаки (нитролаки), которые обладают высокой механической прочностью; хорошей устойчивостью к воздействию воздуха, влаги, масел; хорошим блеском.

Однако у нитролаков плохая адгезия к металлам, поэтому при нанесении их на металлические поверхности используют подслой из «грунтового» лака, который хорошо скрепляется с металлом, но менее стоек к действию воздуха, света и влаги.

Нитролак используют также для пропитки хлопчатобумажных оплеток проводов.

Основные свойства некоторых покрывных лаков и эмалей приведены в табл. 5.6.

Клеящие лаки применяют для склеивания между собой твердых материалов (фольгированных диэлектриков, листов пакетов трансформаторов, пластинок расщепленной слюды и др.).

Общими требованиями, предъявляемыми к клеящим лакам, являются:

- высокая клеящая способность;
- хорошие электрические и механические свойства;
- высокая адгезия к склеиваемым материалам и технологичность.

К клеящим лакам относятся полиуретановые и эпоксидные клеи, клеи на основе фенолформальдегидной смолы, карбонильный клей, глифталевый лак.

Полиуретановые клеи отличаются высокой влагостойкостью и используются для склеивания пластмасс, стекол, керамики, тканей, резин, металлов. Полиуретановые клеи применяют до температуры 150 °С.

Эпоксидные клеи холодного и горячего (при температуре 200 °С) отвердения используют для выравнивания коэффициентов линейного расширения клея и соответствующего материала. Для этого в эпоксидную смолу вводят наполнители (фарфоровую муку, молотый кварц, цемент, оксид алюминия и др.).

Они обладают высокой адгезией, дают прочный шов и применяются для склеивания пластмасс, стекол, керамики и др.

Клеи на основе фенолформальдегидной смолы с поливинилбутиралем марок БФ используют для приклейки полупроводниковых слитков, пластин и кристаллов.

Карбонильный клей представляет собой вязкую жидкость желтоватого цвета, в которую перед употреблением вводят катализатор (перекись бензола), после чего он может храниться 4...6 ч.

Карбонильный клей обладает относительно высокой механической прочностью; стоек к воздействию масел, керосина, бензина; недостаточно водостоек. Его применяют для склеивания керамических материалов.

Таблица 5.6. **Основные свойства некоторых электроизоляционных покрывных лаков**

Классификация по основе	Термоэластичность при температуре 105 °С	Электрические характеристики при температуре 20 °С		Режимы высыхания		Характеристика и область применения
		ρ, Ом·м	$E_{пр}$, МВ/м	Температура сушки, °С	Время сушки	
Масляные	5...8	$10^{10}...10^{12}$	55...72	210	10...12 мин	Лаки на масляной основе. Для изоляции листов электротехнической стали и других металлических деталей. Нагревостойкость — 105 °С
Масляно-битумные	1...2	$10^{10}...10^{12}$	40...52	20	2,5...12 ч	Покрывные лаки воздушной сушки. Для покрытия пропитанных обмоток электрических машин и аппаратов. Нагревостойкость — 105 °С
Кремнийорганические	50...100 (при 200 °С)	$10^{12}...10^{13}$	60...75	200	15 мин... 1,5 ч	Электроизоляционные покрытия листов электротехнической стали и других металлических деталей. Нагревостойкость — 180 °С
Эпоксидные модифицированные	100	$10^{11}...10^{12}$	50...60	180	1,5...2 ч	Влагостойкие с повышенной твердостью электроизоляционные лаки обмоток и пластмассовых деталей. Нагревостойкость — 130 °С
Полиэфирные	40...50 (при 180 °С)	10^{12}	70...75	80...90	4...5 ч	Влагостойкие и маслостойкие электроизоляционные покрытия на металлических, пласт-массовых и других деталях. Нагревостойкость — 120 °С

Глифталевый лак представляет собой синтетическую алкидную смолу, модифицированную канифолью и растительным маслом, которая обладает высокой клеящей способностью и высокой прочностью шва. Он применяется для приклейки пластин и кристаллов полупроводниковых материалов на подложки.

Эмали. Эмали представляют собой разновидность покрывных лаков, в состав которых вводится неорганический наполнитель — пигмент.

Пигменты повышают твердость, теплопроводность, влагостойкость покрытий и придают им соответствующий цвет. В качестве наполнителей используют железный сурик, оксиды цинка, титана и др.

Эмали на основе эпоксидных лаков обладают хорошей адгезией и нагревостойкостью до температуры 150 °С.

Эмали на основе кремнийорганических лаков обладают высокой нагревостойкостью до температуры 180...200 °С.

Эмали используют в основном в качестве защитных покрытий поверхностей различных деталей и элементов радиоэлектроники, а также для декоративной отделки корпусов электрорадиотехнических приборов.

Нитроэмали получают из раствора лакового колоксина и смол в смеси с летучими органическими растворителями с добавлением пигментов и пластификатора. Применяют нитроэмали в качестве антикоррозионных покрытий.

Лаки и эмали маркируют буквенно-цифровыми обозначениями. Буква обозначает химическую основу основного компонента лака; первая цифра указывает назначение лака, а последующие — его порядковый номер в соответствующей группе. Например, лак ПЭ-993 обозначает следующее: ПЭ — полиэфирный, 9 — электроизоляционный, 93 — порядковый номер в группе полиэфирных лаков.

Лакокрасочные покрытия. Нанесение жидких лаков, компаундов и эмалей с последующим их отвердением является одним из первых методов защиты поверхности материалов и относится к наиболее простым и широко распространенным способам защиты поверхности материалов при сборке изделий электронной техники.

К защитным лакокрасочным покрытиям предъявляются следующие требования:

- большое удельное электрическое сопротивление ρ;
- малая химическая активность;
- хорошая сцепляемость с поверхностями защищаемых изделий;
- высокая механическая прочность;
- способность сохранять свои свойства в широком интервале температур от –60 до +150 °С;
- не должны содержать активных компонентов;

• не должны иметь слишком большое время сушки и полимеризации;

• время жизни и время хранения должны быть удобны для производства.

Каждое покрытие имеет достоинства и недостатки. Нет такого материала, который удовлетворял бы всем требованиям, предъявляемым к защитным покрытиям. Поэтому выбор покрытия определяется конкретными данными прибора и условиями его эксплуатации.

Лакокрасочные покрытия классифицируют по материалу покрытия, внешнему виду поверхности покрытия (класс покрытия) и условиям эксплуатации (группа покрытия).

Для окраски используют декоративно-покрывные и узорно-декоративные лаки, образующие гладкие поверхности.

К декоративно-покрывным относятся перхлорвиниловые, глифталевые, нитроцеллюлозные и другие лаки.

Кристаллический лак «Мороз», муар-лак и молотковую эмаль, которая обладает значительной прочностью и имеет красивый вид (напоминает следы чеканки молотком), используют как узорно-декоративные.

По внешнему виду покрытия подразделяют на глянцевые, полуглянцевые и матовые.

Группа покрытия выбирается по условиям эксплуатации: атмосферостойкие, химически стойкие и маслостойкие.

Технологический процесс получения лакокрасочных покрытий состоит из подготовки поверхности под покрытие, грунтовки, шпатлевки, нанесения основного слоя лакокрасочных покрытий и сушки.

Подготовка поверхности под покрытие заключается в очистке ее от продуктов коррозии и загрязнений (химическим или механическим способом) и тщательном обезжиривании.

Грунтовка состоит в нанесении слоя грунта толщиной примерно 20 мкм, который способствует адгезии между металлом и последующими слоями лакокрасочного покрытия. В качестве грунта используют лаковые и масляные (свинцовый и железный сурик на олифе) покрытия.

Грунт наносят распылением, окунанием образца в грунт или с помощью кисти.

Шпатлевка служит для выравнивания загрунтованной поверхности. Шпатлевку[1] наносят на поверхность с помощью шпателя[2] или краскораспылителя.

---

[1] Шпатлевка — пастообразная масса, состоящая из пигментов, наполнителей и лаков с добавлением или без добавления пластификаторов.

[2] Шпатель — лопатка для перемешивания и растирания краски, для заделки тестообразной массой щелей, углублений и т.д.

При использовании краскораспылителя шпатлевку разбавляют растворителем. После нанесения шпатлевки поверхность сушат и шлифуют мелкой абразивной[1] шкуркой.

Нанесение основного слоя лакокрасочных покрытий производят с помощью кисти, окунанием деталей, распылением или шприцем (полупроводниковые кристаллы с $p-n$-переходами защищают).

Окрашивание кистью является малопроизводительным процессом и применяется для медленно сохнущих лаков.

Нанесение покрытий окунанием применяется для деталей, которые имеют удобную для стекания краски форму. При этом способе получают неравномерную по толщине пленку при большом расходе материала.

При нанесении покрытия распылением увеличивается производительность процесса в 7 — 12 раз и улучшается качество поверхности, однако процесс сопровождается большим расходом материала и требует специального оборудования.

Сушка является заключительным этапом и может проводиться на воздухе при комнатной температуре или в сушильных шкафах.

Лакокрасочные покрытия обладают следующими недостатками: большая длительность цикла отвердения; невоспроизводимость результатов в зависимости от партии лака; низкая прочность некоторых материалов при циклических изменениях температуры; низкая влагостойкость; растрескивание и отслаивание при низких температурах; создание в приповерхностном слое полупроводникового кристалла значительных механических напряжений, которые оказывают сильное влияние на стабильность электрических параметров готовых приборов.

Обычно лакокрасочными покрытиями покрывают металлические изделия: каркасы приборов и устройств, кожухи, рамы, пластины, крепежные детали, а также поверхности полупроводниковых кристаллов с $p-n$-переходами.

Вспомогательные материалы. В лакокрасочном производстве применяют растворители, разбавители и смывки.

Растворители представляют собой летучие органические жидкости, обладающие способностью растворять жиры, воски, смолы, битумы и другие продукты.

Основными характеристиками растворителей являются активность, скорость испарения и температура кипения. Активность растворителя определяется максимальным количеством вещества, растворяемого в единице растворителя. Чем больше концентрация растворенного вещества в растворителе, тем выше его активность.

---

[1] Мелкообразивные (от *лат.* abrasio — соскабливание) — мелкозернистые вещества высокой твердости (алмаз, корунд), употребляемые для механической обработки (шлифования, полирования и т.д.) металлов, керамических материалов, горных пород и др.

Для изготовления лаков подбирают растворители, которые не обладают высокой испаряемостью, чтобы устранить возможность появления трещин в пленках при быстром улетучивании.

В качестве растворителей используют древесные и каменноугольные смолы, нефтяные углеводороды, синтетические органические соединения (спирты, скипидар, эфиры и др.).

Разбавители представляют собой органические вещества, обладающие способностью растворять и разжижать готовые растворы. Они должны обладать значительно большей испаряемостью и улетучиваемостью, чем растворители.

Смывки представляют собой составы из активных растворителей и некоторых добавок, которые применяют для снятия старых лакокрасочных покрытий.

Наиболее употребительными из растворителей, разбавителей и смывок являются бензины, ацетон, спирт этиловый, скипидар, смывка СД.

Бензин тяжелый, или уайт-спирит, получают перегонкой нефти. Его применяют как активный растворитель и в качестве рабочей жидкости для контроля герметичности микросхем на большие течи. Бензин «галоша» получают при перегонке парафинистой нефти. Его применяют как растворитель главным образом каучука и резины.

Ацетон (C_3H_6O) — бесцветная, горючая и летучая жидкость, которая кипит при температуре 56,5 °С. Его получают при сухой перегонке дерева или синтетическим путем из изопропилового спирта восстановлением уксусной кислотой с одновременным производством фенола. Ацетон хорошо смешивается с водой, спиртом, эфиром, бензином и другими органическими растворителями. Он хорошо растворяет жиры, масла и смолы. Применяют ацетон при производстве взрывчатых, красящих веществ, искусственного каучука и для экстракции[1] жиров и масел.

Спирт этиловый (C_2H_5OH), или винный спирт, — прозрачная или бесцветная жидкость с характерным запахом и вкусом. Этиловый спирт смешивается во всех отношениях с водой, этиловым эфиром и с другими органическими жидкостями, растворяет значительное число органических соединений.

Производят спирт этиловый — сырец (крепость не менее 88 %), ректификованный (крепость не менее 95,5...96,2 %) и питьевой (крепость 95 %). Спирт-сырец получают в результате спиртового брожения веществ, содержащих углеводы, либо синтетическим путем (гидратацией этилена). Ректификованный спирт получают путем ректификации спирта-сырца, а питьевой — смешением ректификованного спирта с умягченной водой с последующей

[1] Экстракция (от *лат.* extrahere — извлекать) — извлечение вещества из смеси, производимое с помощью растворителей (воды, спирта, бензина и др.).

фильтрацией. Этиловый спирт применяют для производства синтетического каучука, растворителей, нитроцеллюлозных лаков, для лабораторных анализов.

Скипидар представляет собой бесцветную или окрашенную жидкость с характерным запахом. Он состоит из смеси углеводородов и получается при перегонке смолы различных пород сосны. Применяют скипидар в качестве растворителя жиров и смол, в парфюмерии, медицине.

Смывка СД состоит из смеси органических растворителей с добавками парафина и нафталина. Применяют ее для удаления старых масляных и эмалевых покрытий с металлических деталей.

5.2.8. Компаунды

Компаунды[1] представляют собой механические смеси из электроизоляционных материалов, не содержащие растворителей.

По сравнению с лаками компаунды обеспечивают лучшую влагостойкость и влагонепроницаемость изоляции, так как при охлаждении после пропитки полностью затвердевают без следов испаряющегося растворителя; повышение мощности аппарата за счет лучших условий отвода тепла.

В исходном состоянии компаунды могут быть жидкими или твердыми.

Жидкие компаунды перед употреблением вводят отвердитель, в результате чего они постепенно отвердевают, превращаясь в монолитный твердый диэлектрик. Свойства компаунда зависят не только от исходной смолы, но и от рода отвердителя. Компаунды, состоящие только из смолы и отвердителя, обычно обладают высоким коэффициентом термического расширения. При изоляции таким компаундом металлических деталей возникают большие внутренние напряжения, приводящие к растрескиванию изоляции.

Для устранения внутренних напряжений в компаунд вводят наполнитель, который уменьшает усадку и улучшает теплопроводность компаунда.

Твердый компаунд предварительно нагревают при соответствующей температуре для получения массы с определенной вязкостью.

В зависимости от применяемых смол компаунды могут быть термопластичными или термореактивными.

Термопластичные компаунды размягчаются при нагревании и отвердевают при охлаждении. При этом температура про-

---

[1] Компаунд (от *англ.* compaund — составной, смешанный) — изоляционный материал из асфальтовых и парафинистых веществ и масел.

питки не должна вызывать термического разрушения изделия и вытекания компаунда при работе.

Термореактивные компаунды в исходном состоянии являются жидкостями. Для повышения нагревостойкости, механической прочности и уменьшения склонности к растрескиванию в термореактивные компаунды вводят наполнители (кварц, фарфоровую муку). Они, как правило, обладают более высокой нагревостойкостью по сравнению с термопластичными, так как при нагревании отвердевают необратимо, после чего уже не размягчаются. Однако залитые термореактивным компаундом изделия в большинстве случаев не ремонтопригодны и при повреждении залитого изделия требуется его замена.

По назначению компаунды подразделяют на пропиточные и заливочные.

Пропиточные компаунды, как и аналогичные лаки, служат для пропитки пористых и волокнистых материалов. Пропитка может производиться при атмосферном давлении (свободная пропитка), под давлением или в вакууме.

Пропитку при атмосферном давлении используют в тех случаях, когда пропиточный состав имеет небольшую вязкость.

Пропитку под давлением применяют при использовании вязких пропиточных компаундов с наполнителями. Изделие при этом подвергают вакуумной сушке для удаления воздуха и паров воды, а затем в том же резервуаре (для исключения проникновения воздуха в поры вакуумированного изделия) пропитывают компаундом под давлением. Для создания избыточного давления используют нейтральный газ (азот, аргон и др.), так как атмосферный воздух вызывает повышение кислотности пропиточных компаундов.

Этот способ обеспечивает проникновение пропиточного состава в глубокие и узкие поры.

Пропитка в вакууме осуществляется одновременно с сушкой в установках.

Заливочные компаунды служат для заполнения сравнительно больших полостей и промежутков в различных деталях, а также для нанесения сравнительно толстых покрытий на детали, узлы и блоки. Для заливки изделия помещают в соответствующие формы и заливают компаундом так, чтобы он полностью окружал изделие. После окончания процесса отвердения заливочного материала форма удаляется. При этом образуется гладкая однородная поверхность, повторяющая поверхность формы.

Для получения слоя компаунда на поверхности изделия применяют вибровихревой способ (рис. 5.4). На пористую перегородку в специальной загрузочной камере помещают измельченный в тонкий порошок слой компаунда. С помощью сжатого воздуха и вибрации в камере образуется суспензия порошка в воздухе, внеш-

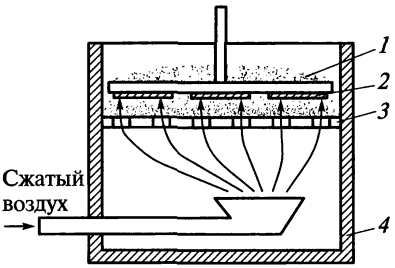


Рис. 5.4. Схема нанесения защитного покрытия в псевдоожиженном слое (вибровихревой способ):
1 — псевдоожиженный порошкообразный компаунд; *2* — нагретое изделие; *3* — пористая перегородка; *4* — камера

не напоминающая кипящую жидкость (псевдоожиженный слой). Порошок оседает на поверхности помещенных в камеру на короткое время нагретых изделий и, оплавляясь, прилипает к ним. Изделие с нанесенным слоем порошка выдерживают при определенной температуре в течение нескольких часов для оплавления и полимеризации компаунда.

Наибольшее распространение получили синтетические компаунды: эпоксидные, кремнийорганические, полиэфирные.

Эпоксидные компаунды представляют собой модификации эпоксидных смол с отвердителями, пластификаторами и наполнителями.

Эпоксидные компаунды обладают хорошей адгезией к металлам, керамике, пластмассам и волокнистой изоляции; повышенной механической прочностью; малой объемной усадкой (0,5...2,5 %); могут переходить из жидкого в твердое состояние при высоких температурах (примерно 120...140 °С, в зависимости от отвердителя). «Срок жизни», т. е. время, в течение которого приготовленная жидкая масса сохраняет текучесть, достигает у некоторых компаундов до 4 ч.

Применяют эпоксидные компаунды в качестве заливочных составов для изготовления трансформаторов, работающих в тяжелых условиях; блоков сопротивлений вместо громоздких фарфоровых и металлических деталей; при производстве полупроводниковых приборов и интегральных схем для герметизации кристаллов.

Кремнийорганические компаунды представляют собой вязкие жидкости, которые после полимеризации превращаются в упругие твердые вещества. Кремнийорганические компаунды имеют высокие диэлектрические и механические свойства, малую вязкость, высокую пропитывающую способность, нагревостойкость до температуры 350 °С, холодостойкость до температуры –60 °С.

Применяют кремнийорганические компаунды для герметизации полупроводниковых приборов и интегральных схем методом трансферного прессования и заливки в формы.

Полиэфирные компаунды изготавливают на основе ненасыщенных полиэфиров в сочетании со стиролом, метилметакрилатом и другими мономерами. В качестве катализаторов отверде-

ния используют органические перекиси. Полиэфирные компаунды подвержены значительной усадке (до 6 %).

Применяют полиэфирные компаунды для герметизации оптоэлектронных приборов и интегральных схем.

5.2.9. Флюсы

Флюсы являются вспомогательными материалами для получения качественной и надежной пайки. Они должны:

- хорошо смачивать поверхности металла и улучшать растекаемость припоя;
- растворять и удалять оксиды и загрязнения с поверхности соединяемых деталей;
- защищать в процессе пайки поверхность металла и расплавленный припой от окисления, образуя жидкую или газообразную зону;
- снижать поверхностное натяжение расплавленного припоя для улучшения смачивания им основного металла;
- иметь рабочую температуру на 50...100 °С ниже температуры плавления припоя;
- не вызывать коррозию;
- не изменять своего состава при температуре пайки;
- легко удаляться с поверхности после пайки.

По действию на соединяемые поверхности флюсы подразделяют на активные (кислотные), бескислотные, активированные и антикоррозионные.

Активные (кислотные) флюсы интенсивно растворяют оксидные пленки на поверхностях соединяемых деталей, обеспечивая хорошую адгезию и механическую прочность пайки. Поскольку основу этих флюсов составляют активные вещества (соляная кислота, хлористые и фтористые соединения металлов), остатки флюса после пайки вызывают интенсивную коррозию спая и основного металла. Поэтому активные флюсы применяют только в случае, когда возможна тщательная промывка и полное удаление остатков флюса. При монтажной пайке радиоэлектронной аппаратуры применение активных флюсов исключено.

Бескислотные флюсы — это канифоль и флюсы, приготовленные на ее основе с добавлением неактивных компонентов (спирта, глицерина). Остатки бескислотных флюсов не вызывают коррозии места пайки и не изменяют электрическое сопротивление изоляции (например, флюсы КС, ФПП).

Активированные флюсы приготавливают на основе канифоли с добавкой активаторов (небольшого количества салициловой кислоты, солянокислого или фосфорнокислого анилина и т.д.). Высокая активность некоторых активированных флюсов позволяет производить пайку без предварительного удаления окси-

дов после обезжиривания. Однако при пайке с помощью флюсов этого типа требуется промывка мест пайки растворителями.

Антикоррозионные флюсы приготавливают на основе органических кислот, фосфорной кислоты с добавлением различных органических соединений и растворителей. Остатки этих флюсов не вызывают коррозии (например, флюс ВТС).

5.3. Твердые неорганические диэлектрики

К твердым неорганическим диэлектрикам относятся стекла; стеклокристаллические материалы, получаемые с использованием специальной термообработки стекла; оксидные электроизоляционные пленки; керамика; слюда и материалы на ее основе.

5.3.1. Стекло

Стекла — твердые неорганические аморфные вещества, представляющие собой сложные системы различных оксидов, атомы которых не могут свободно перемещаться друг относительно друга. Иногда такое состояние вещества называют стекловидным.

По положению в структуре стекла и по роли в процессе стеклообразования оксиды подразделяют на оксиды-стеклообразователи, оксиды-модификаторы, промежуточные оксиды.

Оксиды-стеклообразователи способны образовывать стекло в чистом виде. К таким оксидам относятся SiO_2, B_2O_3, P_2O_5, GeO_2, а также некоторые бескислородные соединения мышьяка, селена, теллура. По названию стеклообразующих оксидов иногда именуют и сами стекла. Например, стекла на основе оксида SiO_2 называют силикатными.

При варке стекла стеклообразующие оксиды способствуют развитию процессов конденсации, а остальные оксиды присоединяются к молекулярным цепочкам и образуют набор элементарных ячеек, придавая изделию определенные физико-механические свойства. Например, в наиболее простом по составу кварцевом стекле элементарными ячейками являются тетраэды SiO_4, которые соединяются своими вершинами.

Основную массу промышленных стекол составляют силикатные стекла с добавками других оксидов, которые по сравнению с кварцевым стеклом размягчаются при более низких температурах и легче перерабатываются в изделия. Например, для изоляции выводов корпусов микросхем используют боросиликатные стекла.

Оксиды-модификаторы вводят в состав стекол по технологическим причинам, например для повышения вязкости, улучшения обрабатываемости, снижения температуры варки и др.

К ним относятся щелочные оксиды NaO, K_2O, щелочноземельные оксиды CaO, BaO.

Промежуточные оксиды не образуют стекол, но могут придавать им различные свойства. Например, некоторые добавки придают стеклам определенную окраску: CoO — синюю, UO_2 — желтую, Cr_2O_3 — зеленую, что используется при получении цветных стекол и глазурей. Благодаря содержанию примеси оксидов железа большинство технических стекол сильно поглощают ультрафиолетовые лучи.

Как и другие аморфные материалы, стекла не имеют резко выраженной температуры плавления. При нагревании вязкость стекла уменьшается и оно постепенно переходит в жидкое состояние. Этот переход происходит в некотором температурном интервале $t_1 \ldots t_2$: t_1 — температура, при которой стекло теряет (при размягчении) или приобретает (при охлаждении) свойство хрупкости; t_2 — температура, при которой можно вытягивать нити. Чем больше температурный интервал $t_1 \ldots t_2$, тем ниже диэлектрические свойства стекла.

Стекло получается при быстром охлаждении расплавленной смеси оксидов (стекломассы). В этом случае молекулы не успевают образовывать кристаллическую решетку и остаются закрепленными в случайных положениях в момент повышения вязкости.

Размягченное в процессе нагревания стекло обрабатывается выдуванием, вытяжкой, прессовкой, литьем. Нагретые до достаточно высокой температуры стеклянные детали могут привариваться друг к другу, а также к деталям из других материалов (металлов, керамики и др.).

Изделия из стекла подвергаются отжигу для устранения механических напряжений, которые возникают в стекле при быстром и неравномерном его остывании. В процессе отжига изделие нагревают до определенной температуры, а затем медленно охлаждают. Свойства стекол меняются в широких пределах в зависимости от их состава и режима тепловой обработки.

Основными параметрами, характеризующими стекла, являются плотность, механическая прочность, твердость, электрические и тепловые свойства, химическая стойкость.

Плотность стекол колеблется от 2 до 8 г/см^3. Плотность обычных силикатных стекол близка к 2,5 г/см^3. Плотность наиболее тяжелых свинцовых стекол, содержащих до 80 % оксида свинца PbO, примерно равна плотности железа (8 г/см^3). Кварцевое стекло, состоящее только из оксида кремния SiO_2, имеет наименьшую плотность (2,3 г/см^3).

Механические свойства стекол определяются пределом прочности при растяжении и сжатии. Предел прочности стекла при растяжении не превышает $83 \cdot 10^6$ Н/м^2 и увеличивается при повышении содержания в нем кремнезема SiO_2 и оксида кальция

CaO. Щелочные оксиды снижают прочность стекла. Гораздо лучше стекло противостоит сжатию. Предел прочности обычного стекла при сжатии равен $90 \cdot 10^7$ Н/м^2, т.е. более чем в 10 раз больше предела прочности при растяжении. Правильный отжиг повышает прочность стекла на растяжение и сжатие. Прочностные особенности стекла при растяжении и сжатии учитывают при конструировании металлостеклянных спаев.

Твердость стекла — это его способность сопротивляться царапанию. Стекло обладает значительной твердостью, но плохо переносит ударные нагрузки. Наибольшую твердость имеют боросиликатные стекла, содержащие примерно 15 % борного ангидрида (B_2O_3), а самые мягкие — свинцовые стекла. Твердость стекла имеет большое значение при его резании, шлифовании, сверлении и других видах механической обработки.

Стекло относится к очень хрупким материалам. Наименьшей хрупкостью обладают боросиликатные стекла.

Электрические свойства стекол зависят от их химического состава и термообработки. При нормальной температуре удельное электрическое сопротивление стекол ρ изменяется от 10^6 до 10^{15} Ом · м, но у некоторых стекол ρ может составлять 10^3 Ом · м. Большое содержание оксидов щелочных металлов в составе стекломассы существенно снижает объемное сопротивление стеклянных деталей. При температуре 200 °С оно уменьшается в 10^4 раз по сравнению с удельным электрическим сопротивлением при нормальной температуре. Введение оксидов двухвалентных металлов снижает электропроводность стекла на несколько порядков, и она менее интенсивно изменяется с температурой.

Диэлектрическая проницаемость стекол ε зависит от их состава и температуры. В области температур 20...60 °С ее изменение незначительно, а начиная с температуры 110 °С у щелочных стекол резко возрастает проницаемость. Наименьшую диэлектрическую проницаемость ε имеет чистое кварцевое стекло (ε = 3,7). Наиболее высокие потери наблюдаются у щелочных стекол. Содержание щелочных оксидов (Na_2O в большей степени, чем K_2O) повышает диэлектрическую проницаемость силикатных стекол.

Из тепловых свойств стекол наибольшее значение имеют температура размягчения $T_{раз}$, температурный коэффициент линейного расширения ТК*l*, коэффициент термического расширения КТР.

За температуру размягчения стекла принимают температуру, при которой его вязкость составляет $10^7...10^8$ Па · с. Температуры размягчения большинства стекол — от 350 до 1700 °С (при температуре около 1700 °С размягчается кварцевое стекло, содержащее 100 % SiO_2).

Стекло является плохим проводником тепла. Теплопроводность его изменяется с изменением температуры. При повышении тем-

пературы теплопроводность стекла повышается и при температуре размягчения увеличивается примерно в два раза по сравнению с теплопроводностью, которой обладает стекло при комнатной температуре.

Температурный коэффициент линейного расширения стекол ТК*l* изменяется от $5{,}5 \cdot 10^{-7}$ до $150 \cdot 10^{-7}$ K^{-1}. Этот коэффициент стекла важен для оценки стойкости стекол к термоударам: чем меньше ТК*l*, тем больше стойкость стекла к термоударам. Значение ТК*l* стекол учитывают при их соединении с другими материалами или при нанесении стеклоэмали на различные поверхности. ТК*l* стекла и соединяемых с ним материалов должны быть приблизительно одинаковыми.

Принадлежность стекол к молибденовой или вольфрамовой группе объясняется близостью ТК*l* этих стекол к ТК*l* молибдена или вольфрама, которые широко применяются в электровакуумных приборах.

Коэффициент термического расширения КТР колеблется от $5 \cdot 10^{-8}$ до $8 \cdot 10^{-7}$ 1/ °С. Наименьшим КТР обладает кварцевое стекло. Стекла с небольшим КТР хорошо выдерживают резкие колебания температуры. При введении в стекло щелочных оксидов его КТР значительно повышается. Увеличение содержания SiO_2 и B_2O_3 до 15 % снижает КТР стекла. В электровакуумном и полупроводниковом производствах стекла классифицируют по ТКР.

К *твердым*, или *тугоплавким*, относятся стекла, имеющие КТР не более $55 \cdot 10^{-7}$ 1/°С. Тугоплавкие стекла имеют боросиликатный или алюмосиликатный состав, обладают высокими диэлектрическими свойствами, термостойкостью и температурой размягчения, а также механической прочностью.

К *мягким*, или *легкоплавким*, относятся стекла, имеющие КТР более $60 \cdot 10^{-7}$ 1/°С. Легкоплавкие стекла имеют свинцовый, баритовый или магнезиальный состав и используются для изготовления колб, ножек, штангелей и др.

В марках стекол (например, С52-1) буква С означает стекло, двухзначное число — его КТР, а последняя цифра — порядковый номер разработки данной марки стекла.

Коэффициент термического расширения стекла ТКР обычно определяют методом двойной нити. В пламени газовой горелки изготавливают спай двух стекол — эталонного и испытываемого, а затем из спая вытягивают нить. При одинаковых КТР эталона и образца нить после охлаждения остается прямой, а при различных — изгибается.

Химическая стойкость стекла также зависит от его состава. Стекло обладает сравнительно высокой химической стойкостью, но вода, щелочи и кислоты постепенно разрушают его поверхность. С повышением температуры воды, щелочей и кислот процесс разрушения стекла усиливается. К действию органичес-

ких растворителей стекло устойчиво. Стекло хорошо растворяется в плавиковой кислоте, поэтому при травлении полупроводниковых материалов в смеси плавиковой и азотной кислот нельзя использовать стеклянную посуду. По химической стойкости стекла подразделяют на пять гидролитических классов.

По химическому составу технические силикатные стекла подразделяют на три группы:

- щелочные стекла без тяжелых оксидов или с незначительным их содержанием (к ним относятся наиболее распространенные в быту оконные и бутылочные стекла);
- щелочные стекла с большим содержанием тяжелых оксидов (BaO, PbO), которые применяют в качестве электроизоляторов;
- бесщелочные стекла (кварцевое стекло), а также стекла с очень малым содержанием щелочных оксидов.

По применению в радиоэлектронике различают электровакуумные стекла, изоляторные стекла, стеклоэмали, стекловолокно и световоды.

Электровакуумные стекла применяют для изготовления баллонов газоразрядных и электронных ламп, оболочек рентгеновских ламп, кинескопов и др.

Изоляторные стекла используют для герметизации выводов некоторых типов конденсаторов, терморезисторов, для получения металлостеклянных спаев корпусов микросхем. Боросиликатные и алюмосиликатные стекла применяют для изготовления изоляционных подложек, на которые монтируют активные и пассивные элементы микросхем.

Стеклоэмали — это легкоплавкие стекла, которые наносятся на поверхности изделий с целью защиты их от коррозии, электрической изоляции, а также для придания эстетичного внешнего вида. Измельченный порошок стекла наносят на поверхность изделия и обжигают. В результате плавления эмаль растекается по поверхности изделия и после охлаждения остается на ней в виде тонкого (0,1 ... 1,0 мм) сплошного стекловидного покрытия.

В качестве электроизоляционного материала стеклоэмали применяют для трубчатых резисторов. На наружную поверхность керамической трубки наносится проволочная обмотка, которая покрывается слоем эмали. Эмаль создает изоляцию между отдельными витками, между оболочкой и окружающей средой, а также защищает ее от окисления, влаги и т.д.

Стекловолокно получают из расплава стекла, чаще из бесщелочного алюмоборосиликатного. Расплавленная стекломасса проходит через фильеры диаметром 1 мм. Выходящая из фильеры нить наматывается на барабан с большой скоростью (примерно 30 м/с) и в горячем виде вытягивается в тонкое волокно толщиной несколько микрометров. Стекловолокно отличается от органических

волокон более высокой нагревостойкостью, повышенной механической прочностью, относительно малой гигроскопичностью, хорошими электроизоляционными свойствами (электрическая прочность $E_{пр}$ = 150 кВ/см).

Недостатками изоляции из стекловолокна являются относительно высокая хрупкость, низкая стойкость к истиранию и изгибу и малое значение относительного удлинения при разрыве (2...3 %).

Из стеклянных нитей изготавливают световоды, изоляцию монтажных, обмоточных и микропроводов, стеклянные ткани, которые используют при производстве нагревостойких стеклолакотканей и стеклотекстолитов. Пресс-порошок из коротких стекловолокон применяют как наполнитель для пластмасс.

Световоды представляют собой световедущее волокно, состоящее из световедущей жилы с высоким показателем преломления света и изоляционной оболочки с меньшим показателем преломления света. В видимой и ближней инфракрасной области спектра наибольшее распространение получили световодные волокна, изготовленные из оптического стекла. Световоды широко применяют для передачи различной информации в вычислительной технике, телевидении, фототелеграфии и т.д. В менее ответственных случаях, например для освещения, вместо стеклянных световодных волокон применяют более дешевые пластмассовые волокна из полиметилметакрилата, полистирола и других пластмасс.

5.3.2. Ситаллы

Ситаллы[1] — продукты частичной кристаллизации стекломассы, в которую кроме обычных оксидов вводят тонкодисперсные примеси, служащие для образования центров кристаллизации.

Структура ситаллов представляет собой смесь очень мелких (размерами 0,01...1,0 мкм), беспорядочно ориентированных кристаллов (60...90 %) и остаточного стекла (40...5 %). Она формируется после двойного отжига. В процессе первого отжига формируются центры кристаллизации, в процессе второго отжига происходит рост кристаллов на готовых центрах.

В различные марки ситаллов входят оксиды кремния — от 30 до 90 %, титана — от 10 до 20 %, бора — от 15 до 30 %, алюминия —

---

[1] Ситалл — сокращение от слов «силикат» и «кристалл». Силикаты (от *лат.* silex — кремень) — широко распространенные минералы (составляют 85 % массы твердой земной коры); сложные и разнообразные по составу и кристаллохимической конструкции соли метакремниевой и ортокремниевой кислот, в которых иногда кремний замещается алюминием, бором, титаном и некоторыми другими элементами.

от 12 до 28 %, магния — от 5 до 20 %, калия — от 2 до 4 %, лития — от 5 до 10 %.

В качестве стимуляторов кристаллизации применяют оксид титана TiO_2, серное железо FeS, фториды и фосфаты некоторых металлов и другие вещества. От стекол ситаллы отличаются несколько иным химическим составом и строением и занимают промежуточное место между обычными стеклами и керамикой. Они состоят из равномерно распределенных по всему объему мелких кристалликов, сросшихся друг с другом или соединенных тонкими прослойками остаточного стекла. Содержание кристаллической фазы в ситаллах достигает 95 %, а размер оптимально развитых кристалликов составляет 0,01...2 мкм. В отличие от стекол ситаллы непрозрачны, но некоторые из них частично пропускают свет.

Технология изготовления ситаллов состоит из получения изделий из стекломассы специально подобранного состава традиционными способами и их последующей двухступенчатой термообработки. При температуре 500...700 °С происходит образование центров кристаллизации, а при температуре 900...1100 °С — развитие кристаллической фазы.

В процессе термообработки происходит усадка материала, достигающая 2 %. Полученные таким способом ситаллы называются *термоситаллами.*

Формирование кристаллического строения в ситаллах может производиться фотохимическим способом. Под влиянием облучения и последующей низкотемпературной обработки (процесса проявления) из оксидов, входящих в состав стекла, выделяются мельчайшие (коллоидные) частицы металлов (меди, золота, серебра, алюминия и др.), которые являются стимуляторами кристаллизации. В процессе проявления ранее бесцветный материал приобретает определенную окраску (от белого до коричневого цвета). Такие ситаллы получили название *фотоситаллов.*

Разработаны *сегнето-* и *пьезоситаллы*, которые используются в качестве активных диэлектриков.

В зависимости от химического состава исходного стекла и режима термообработки получают ситаллы, обладающие следующими свойствами: высокие механическая прочность, твердость, термическая и химическая стойкость; интервал рабочих температур — от –50 до +700 °С; более высокие электроизоляционные свойства по сравнению со стеклами того же химического состава; невысокая стоимость изделий благодаря доступности сырья и простоты технологии изготовления; малые диэлектрические потери.

Эти свойства ситаллов позволяют применять их для различных приборов электронной техники, работающих в широком диапазоне частот и температур.

Основные характеристики ситаллов

Плотность D, кг/м^3 ..... 2300...3000
Температура размягчения T, °С ..... 900...1300*
Предел прочности, МПа:
при изгибе $\sigma_{изг}$ ..... 120...200
при сжатии $\sigma_{сж}$ ..... 500...1200
Температурный коэффициент линейного
расширения ТКl, К$^{-1}$ ..... $(0{,}1...12)\cdot 10^{-6}$
Удельное электрическое сопротивление ρ, Ом · м ..... $10^{10}...10^{12}$
Диэлектрическая проницаемость ε ..... 5...7
Тангенс угла диэлектрических потерь
tgδ при частоте 1 МГц ..... $(10...800)\cdot 10^{-4}$**
Электрическая прочность $E_{пр}$, МВ/м ..... 20...80

* У стекла интервал температур размягчения шире.
** У стекла того же состава это значение ниже.

5.3.3. Керамика

Керамикой[1] называется твердый плотный материал, который получают при высокотемпературном спекании неорганических солей с минералами и оксидами металлов. При нагреве исходные материалы взаимодействуют между собой, образуя кристаллическую и аморфную фазы.

В качестве исходных материалов используют непластичные кристаллообразующие компоненты и пластичные компоненты.

К *кристаллообразующим* компонентам относятся неорганические соли (хлористый алюминий, хлористое железо, хлористый магний и др.), минералы (кварц, глинозем и тальк), а также карбонаты.

К *пластичным* компонентам относятся различные глинистые материалы.

Необходимым компонентом при изготовлении большинства изделий из керамики является глина.

Керамические материалы представляют собой многофазовую систему, состоящую из кристаллической, аморфной или стекловидной и газовой фаз.

Кристаллическая фаза является основной. Кристаллы представляют собой сложные оксиды, карбиды или твердые растворы на их основе. Керамика содержит одну или несколько кристаллических фаз, отдельные виды керамики совсем не имеют стекла в своей структуре.

[1] Керамика (от *гр.* keramos — глина, keramike techne — гончарное искусство) — общее название всех видов изделий из обожженной глины (майолика, терракота, фаянс, фарфор и др.).

Аморфная фаза является стеклом, которое по своему химическому составу отличается от кристаллов. Прослойки стекла связывают кристаллическую фазу.

Газовая фаза присутствует в керамике в виде пор, микротрещин, которые приводят к снижению механических и электрических свойств материала.

Для обеспечения высоких изоляционных свойств желательно иметь только кристаллическую фазу. Но аморфная составляющая играет исключительно важную роль в технологическом процессе изготовления керамических изделий. Вследствие сложных реакций она цементирует отдельные зерна исходного порошка и обеспечивает материалу необходимую механическую прочность.

Электрические свойства керамических материалов зависят от числа и степени закрепления слабо связанных ионов, например калия и натрия, которые под действием внешних факторов (температуры, электрического поля) могут покидать места закрепления и перемещаться. В результате этого электропроводность керамики повышается.

Керамические материалы обладают высокими нагревостойкостью, влагостойкостью, механической прочностью, высокими диэлектрическими свойствами, стабильностью и надежностью параметров при эксплуатации, возможностью получения заранее заданных электрофизических параметров материала.

Процесс производства керамических изделий состоит из следующих основных этапов: приготовление керамической массы, формование деталей, обжиг.

Приготовление керамической массы состоит из сортировки и очистки от крупных посторонних включений исходных материалов, помола и смешивания их по заданной рецептуре. Помол осуществляется в шаровых мельницах с добавлением воды. Вначале размалывают непластичные компоненты, а затем загружают пластичные материалы. Смесь материалов, полученных в шаровых мельницах, называется *шликером*[1].

Формование деталей проводят прессованием, штамповкой, горячим литьем и обработкой резанием.

Заготовки подвергают сушке на воздухе при комнатной температуре, а также в сушильных шкафах при температуре 60...70 °С. Перед обжигом заготовки нагревают до температуры 70...80 °С и погружают в ванну с парафином на 1...6 ч. Температура ванны составляет 80...100 °С. После пропитки заготовки помещают на наклонный противень для стекания излишков парафина.

Обжиг проводят в печах непрерывного или периодического действия в два этапа. На первом этапе при температуре 800...1000 °С происходит выгорание органических веществ, имеющихся в

[1] Шликер (от *нем.* schlicrer — ил) — смесь минеральных порошков с водой.

керамической массе. Второй этап проводят при температуре 1000... 1700 °С для спекания керамической массы и получения окончательных размеров детали и необходимой механической прочности. Свойства керамических изделий в значительной степени зависят от режимов отжига и содержания примесей. Для получения стабильных свойств керамики режимы обжига выбираются так, чтобы не создавалось неустойчивых соединений и не происходило распада твердых растворов. Примесями могут быть оксиды посторонних металлов и влага. Влага ухудшает электрические параметры керамики.

В некоторых случаях обожженные изделия могут подвергаться дополнительной механической обработке и металлизации.

Керамические материалы разнообразны по свойствам и области применения. В зависимости от назначения изготавливают радиотехнические керамические материалы следующих типов: конденсаторная керамика (высокочастотная и низкочастотная), установочная керамика (высокочастотная и низкочастотная).

Каждый тип керамики подразделяют на 10 классов.

Конденсаторная керамика должна иметь высокую диэлектрическую проницаемость, малый тангенс угла диэлектрических потерь, электрическую и механическую прочность, высокую термостабильность и малый температурный коэффициент диэлектрической проницаемости (контурные стабильные конденсаторы), отрицательное значение температурного коэффициента диэлектрической проницаемости (термокомпенсирующие конденсаторы).

Свойства керамических изделий (конденсаторов) можно изменять, меняя состав исходного сырья, технологические режимы изготовления и вводя различные добавки.

Основными компонентами исходного сырья для изготовления конденсаторной керамики являются кристаллообразующие оксиды титана, олова, циркония, стронция, кальция, магния, алюминия и др. Исходное сырье конденсаторной керамики малопластично, поскольку глина в нем отсутствует или содержится в незначительном количестве. Поэтому при изготовлении из него изделий для обеспечения необходимой пластичности часто вводят органическую связку, которая выгорает при обжиге.

Высокочастотная конденсаторная керамика отличается высоким содержанием кристаллической фазы и небольшим содержанием бесщелочной аморфной фазы.

Высокочастотная керамика подразделяется на I, II, III классы.

Керамика I класса получается на основе титаната стронция ($SrTiO_3$) или титаната кальция ($CaTiO_3$). Керамику I класса применяют для изготовления высокочастотных конденсаторов, к которым не предъявляют требований стабильности емкости.

Керамика II класса получается на основе твердых растворов цирконата кальция ($CaZrO_3$) и титаната кальция ($CaTiO_3$) или

нитратов алюминия и кальция. Эта керамика применяется для изготовления термокомпенсирующих и разделительных конденсаторов низкого и высокого напряжения.

Керамика III класса получается на основе кристаллообразующих твердых растворов станата кальция ($CaSnO_3$), титаната кальция (CaTiO), цирконата кальция ($CaCrO_3$), а также нитратов алюминия и кальция.

Керамика отличается высокой термостабильностью и применяется для контурных конденсаторов высокой стабильности.

Низкочастотная конденсаторная керамика характеризуется высоким значением диэлектрической проницаемости и относительно большим тангенсом угла диэлектрических потерь. Диэлектрическая проницаемость низкочастотной керамики зависит от температуры и напряженности электрического поля. Эта зависимость не подчиняется линейному закону, поэтому керамику называют нелинейной. Низкочастотную конденсаторную керамику подразделяют на IV, V классы.

Керамика IV класса получается на основе кристаллообразующих твердых растворов титанатов стронция ($SrTiO_3$) и висмута ($Bi_4Ti_30_{12}$). Используют данную керамику для изготовления низкочастотных конденсаторов ($f < 10$ кГц) и однополярных видеоимпульсных конденсаторов.

Керамика V класса получается на основе твердых растворов титаната и цирконата бария, титаната висмута, ниобитов свинца, стронция и кальция. В некоторых случаях используют высокотемпературный сегнетоэлектрик — метаниобат свинца ($PbNb_2O_6$). Керамику этого класса применяют для изготовления разделительных и блокировочных конденсаторов.

Установочная керамика применяется для изготовления изделий, которые подвергаются механической нагрузке (опорные и подвесные изоляторы), или деталей композитных конструкций.

Высокочастотная установочная керамика используется для изготовления различных установочных деталей радиоэлектронной аппаратуры, которые подвергаются механической нагрузке, работая в поле высокой частоты. Эта керамика характеризуется низким тангенсом угла диэлектрических потерь $tg\delta$ в области высоких частот, малой зависимостью тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ от температуры и частоты, высокой механической прочностью.

Высокочастотную установочную керамику подразделяют на VI, VII, VIII классы.

Керамика VI класса отличается высокой нагревостойкостью и состоит из трех групп.

Основой кристаллообразующей фазы форстеритовой керамики является форстерит ($2MgO \cdot SiO_2$), который получают после обжига талька, и оксид магния. Для снижения температуры обжига

и придания материалу определенных свойств в керамическую массу вводят различные добавки: бораты, углекислый барий и др.

Применяется она для согласованных металлокерамических спаев в радиолампах, а также для изготовления изоляторов корпусов полупроводниковых приборов на основе спаев керамики с металлами, которые обладают повышенным коэффициентом линейного расширения ТК*l*.

Шпинельно-форстеритовая керамика в качестве кристаллической фазы содержит кристаллы форстерита и шпинели ($MgO \cdot Al_2O_3$).

Цельзиановая керамика получила свое название от цельзиана $BaO \cdot Al_2O \cdot 2SiO_2$. В исходный состав сырья кроме цельзиана входят глинезем, аморфный кварц, углекислый барий, каолин, глина.

Виллемитовая керамика производится на основе виллемита ($2ZnO \cdot SiO_2$).

Из цельзиановой и виллемитовой керамики изготавливают каркасы для катушек со стабильной индуктивностью и конденсаторы малой мощности.

Керамика VII класса изготавливается на основе природного магнезиального (силикатного) сырья, преимущественно талька ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$). Разновидностью этого класса керамик являются стеатитовая керамика. Аморфную фазу стеатитов составляет бесщелочное бариевое стекло. Кроме талька в исходное сырье включают глинистые компоненты, энстатит, серпинтин, а также искусственно синтезированный метасиликатный магний. Для снижения усадки керамической массы при сушке и обжиге входящий в ее состав тальк предварительно обжигают и измельчают. Введение в исходное сырье обожженного талька снижает пластичность готовых изделий, поэтому для придания стеатитовой керамике необходимой пластичности в исходное сырье добавляют большее количество глинистых компонентов. В зависимости от требуемых свойств и методов формирования изделия содержание глинистых компонентов в стеатите колеблется от 5 до 15 %.

В зависимости от состава исходных компонентов и технологии изготовления получают непластичную и пластичную стеатитовую керамику.

Стеатитовую керамику используют для изготовления изолирующих колец, проходных изоляторов, опорных плит и подложек, элементов корпусов полупроводниковых приборов и интегральных схем.

Керамика VIII класса — это глиноземистая керамика, кристалло-образующую основу которой составляет корунд (Al_2O_3). Глиноземистая керамика обладает наибольшей механической прочностью, высокой твердостью, высокой химической стойкостью, повышенным значением теплопроводности и высокой электроизоляцией.

Керамику этого класса называют в зависимости от содержания оксида алюминия.

Ультрафарфор — это высококачественный керамический материал, который является усовершенствованным радиофарфором с большим содержанием корунда. Его исходное сырье состоит из глинозема, глины, углекислых солей бария и стронция. Чем больше глинозема в исходном сырье, тем менее пластична формовочная масса, что позволяет изготавливать изделия только небольших размеров.

Ультрафарфор имеет повышенные по сравнению с обычным фарфором механическую прочность и теплопроводность, меньший тангенс угла диэлектрических потерь tgδ до частот 10^{10} Гц. Он применяется для изготовления ответственных установочных деталей сложной конфигурации, высоковольтных конденсаторов, вакуум-плотных спаев с металлами, плат и радиотехнических подложек.

Алюмооксид (высокоглиноземистая керамика) — непластичный, очень твердый, обладающий высокой нагревостойкостью (рабочая температура — до 1600 °С) материал. Исходное сырье алюмооксида содержит 95...98 % глинозема и 5...2 % минерализаторов (мрамор, глина).

Алюмооксидную керамику получают из предварительно обожженного молотого технического глинозема или электроплавленного корунда. Общее содержание стекловидной фазы — от 8 до 14 %.

Диэлектрические свойства алюмооксидной керамики определяются количеством содержащихся в ней примесей и добавок, а также структурой и фазовым составом. Удельное сопротивление керамики с увеличением температуры снижается.

Широкое применение изделий из алюмооксида сдерживается значительной стоимостью и сложностью технологии изготовления. Он используется в качестве изоляции для электронных ламп, изготовления вакуум-плотных переходных изоляторов корпусов полупроводниковых приборов и радиотехнических антенных изоляторов, испытывающих большие механические нагрузки.

Поликор относится к высокоглиноземистой керамике, его плотность близка к теоретической плотности корунда (Al_2O_3). В отличие от обычной (непрозрачной) корундовой керамики поликор прозрачен.

Поликор используют в качестве подложек для гибридно-пленочных интегральных микросхем.

Низкочастотная установочная керамика по сравнению с высокочастотной имеет худшие электрические характеристики и, как правило, более низкую механическую прочность, но отличается высокой пластичностью исходного сырья и более простой технологией изготовления изделий.

Низкочастотная установочная керамика включает в себя IX и X классы.

Керамика IX класса — это стеатиты со значительным содержанием глинистых материалов и оксида бария (BaO).

Керамика X класса получается при использовании специальных сортов глин и минералов: кварца и полевого шпата.

Фарфор с начала развития электротехники и по настоящее время является одним из основных материалов для производства малоответственных установочных деталей (розеток, патронов электрических ламп и др.).

Электротехнический фарфор содержит 70 % SiO_2; 25 % $A1_2O_3$; 5 %K_2O, Na_2O, Fe_2O_3 и др.

При обжиге вследствие потерь составными частями фарфора воды и уплотнения структуры наблюдается усадка — значительное (до 20 %) уменьшение размеров изделия. Усадка затрудняет получение обожженных изделий из фарфора с очень малыми допусками по размерам. Операцию обжига часто сочетают с глазуровкой, т.е. покрытием поверхности изделия стекловидной массой, придающей изделию механическую прочность и влагостойкость, а также красивый внешний вид и требуемую окраску.

Радиофарфор представляет собой фарфор, в стекловидную фазу которого вводят тяжелый оксид бария (BaO).

Радиофарфор применяют для изготовления каркасов катушек индуктивности, ламповых панелей, изоляции статорных пластин воздушных конденсаторов, антенных изоляторов.

Кроме керамических материалов, представляющих собой оксиды или системы нескольких оксидов, существуют безоксидные керамические материалы — нитриды, карбиды, силициды, бориды и их композиции.

В микроэлектронике широко применяют нитрид бора (BN) — боразон, который является электроизоляционным материалом высокой нагревостойкости. Он может функционировать при очень высоких температурах, но в нейтральной или восстановительной атмосфере. Кипящая вода и слабые кислоты разрушают его.

5.3.4. Неорганические электроизоляционные пленки

Неорганические электроизоляционные пленки представляют собой химические покрытия, которые получают в процессе создания на поверхности деталей тонких оксидных пленок или пленок труднорастворимых солей с помощью специальных растворов.

Химические покрытия применяют для защиты от коррозии, повышения износостойкости и декоративной отделки различных изделий.

Для изоляции алюминиевых проводов и лент, пленочных электролитических конденсаторов, элементов интегральных схем используют пленки оксидов алюминия (Al_2O_3), тантала (Ta_2O_5), титана (TiO_2), ниобия (Nb_2O_5), кремния (SiO_2), германия (GeO) и др. Такие пленки наносят на металлы, полупроводники или другие материалы.

Для оценки способности металла к образованию сплошного оксидного слоя используют объемный коэффициент оксидирования K, который определяется как отношение объема полученного оксида к объему металла, перешедшего в оксид:

$$K = \frac{MD_м}{nAD_o},$$

где M — молекулярная масса оксида; $D_м$ — плотность металла; n — число атомов металла, входящих в молекулу оксида; D_o — плотность оксида.

Если $K > 1$, то на поверхности металла образуется сплошной оксидный слой. Если $K < 1$, то на поверхности такого металла нельзя получить сплошное покрытие. Например, для железа $K < 1$, следовательно, на железе нельзя получить сплошной оксидный слой, а для алюминия $K > 1$, поэтому алюминий даже на воздухе покрыт пленкой оксида (Al_2O_3).

Наибольшее распространение в радиоэлектронике получили оксидирование, фосфатирование и азотирование.

Оксидирование — это процесс получения на поверхности деталей тонких оксидных пленок. Оксидированию подвергают детали из чугуна, стали, цветных металлов и сплавов.

Оксидные покрытия получают химическим и электрохимическим способами.

Химическое оксидирование проводят после подготовки деталей в растворе едкого калия (KOH), в котором поверхность приобретает перламутрово-матовый цвет, или в растворе $Na_2CO_3 + Na_2CrO_4 +$ $+ NaOH$, в котором поверхность приобретает цвет от золотистого до темно-зеленого.

Электрохимическое оксидирование (анодирование) проводят в электролитических ваннах в растворе серной кислоты. Деталь при этом является анодом, а в качестве катода используют свинцовые пластины.

Оксидную пленку на поверхности алюминиевых проводов и лент получают анодированием. При использовании в процессе анодирования хромовокислых растворов образуются оксидные пленки светло-серого цвета, а серно-кислых — бесцветные. Для уменьшения пористости полученной пленки применяют дополнительную обработку анодированных деталей горячей водой, водяным паром, пропитывание ланолином, парафином, лаками и т.д.

Процесс изолирования прост и дешев и позволяет получать оксидную изоляцию, обладающую малой толщиной (от 3 до 12 мкм), высокой нагревостойкостью (рабочая температура достигает 600 °С), высокой теплопроводностью, высокой химической стойкостью.

К недостатком такой оксидной изоляции относятся плохая гибкость и заметная гигроскопичность.

Оксидную изоляцию, полученную анодированием, применяют также в оксидных электролитических, оксидно-полупроводниковых и металло-оксидных конденсаторах. Благодаря малой толщине диэлектрика (до 1 мкм), малым размерам и массе оксидные конденсаторы обладают высокой емкостью и значительной (примерно 10...40) диэлектрической проницаемостью ε.

Оксидные пленки на черных металлах получают химическим и электрохимическим способами. При химическом способе деталь нагревают в атмосфере водяного пара или расплавленной селитры. Таким способом получают изоляционные пленки на трансформаторных пластинах.

Качество пленок при химическом и электрохимическом оксидировании стали равноценно. Размеры стальных деталей при оксидировании практически не изменяются. Оксидная пленка на малоуглеродистых сталях имеет черный цвет, на высокоуглеродистых — черный с серым оттенком. Толщина пленок составляет 0,6...0,8 мкм, но может достигать 1,5...3 мкм.

Оксидные пленки на поверхности сталей обладают эластичностью; низкой прочностью, поэтому не могут быть использованы для деталей, работающих в условиях трения; пористостью.

Защитные свойства пористых оксидных пленок на стальных изделиях повышают обработкой смазочными маслами или покрытием лаками.

При оксидировании деталей из меди и ее сплавов для защиты от влаги более качественными получаются оксидные пленки, полученные электрохимическим оксидированием. Толщина пленки составляет 3...12 мкм. Она обладает более высокой твердостью, чем у основного металла, износостойкостью и влагоустойчивостью.

Оксидную изоляцию применяют также в оксидных электролитических, оксидно-полупроводниковых и металло-оксидных конденсаторах. В качестве диэлектрика в этих конденсаторах используют оксиды алюминия, титана, ниобия.

Благодаря малой толщине диэлектрика (до 1 мкм), малым размерам и массе оксидные конденсаторы обладают большой емкостью и значительной (примерно 10...40) диэлектрической проницаемостью ε.

Тонкопленочный конденсатор конструктивно представляет собой многослойную структуру, в простейшем случае состоящую из

двух металлических обкладок, разделенных слоем диэлектрика. Параметры пленочных конденсаторов определяются в основном свойствами диэлектрического слоя, который может быть в виде анодноокисляемых пленок или может наноситься на подложку методом вакуумной технологии.

Пленки оксида титана получают анодным окислением. Они обладают диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = 16...25$, малой дефектностью, возможность строгого контроля толщины пленки в процессе ее получения и хорошей влагостойкостью.

Монооксид кремния получают обычно термическим испарением и используют в качестве защитных слоев при создании пленочных конденсаторов и резисторов. Пленки обладают диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = 3,5...6,8$, удельной емкостью $C_0 = 104$ пФ/см^2, малой дефектностью и хорошей влагостойкостью.

Монооксид германия, как и монооксид кремния, получают термическим испарением, но при более низких температурах. Преимуществом монооксида германия является наличие большого количества травителей, что позволяет селективно снимать монооксид германия без влияния на другие ранее изготовленные пленочные элементы микросхемы. Пленки обладают диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = 10$, удельной емкостью $C_0 = 150...200$ пФ/см^2 и влагостойкостью худшей, чем у монооксида кремния (требует дополнительных мер защиты).

В полупроводниковой технологии для защиты кристаллов с p—n-переходами для защиты от воздействий окружающей среды, прежде всего влаги и кислорода, применяют пленки на основе оксидов алюминия, титана, циркония, бериллия, полученные осаждением в кварцевой трубе. Исходный материал берут в виде порошка, а в качестве несущего агента используют галоген или галоидное соединение водорода. Эти же пленки можно получать вакуумным катодным распылением.

Пленки для защиты полупроводниковых кристаллов с p—n-переходами должны обладать малой химической активностью, высокими электроизоляционными свойствами, хорошей адгезией, низкими механическими напряжениями при резких изменениях температуры, стабильностью защитных свойств в диапазоне температур от –60 до +400 °С.

Фосфатирование — это процесс нанесения на поверхность деталей покрытий в виде труднорастворимых солей.

Полученные пленки служат защитным покрытием от коррозии, электроизоляционным слоем и подслоем для последующего лакокрасочного покрытия.

Фосфатирование применяют для защиты от коррозии черных металлов, магния, цинка (трансформаторные, роторные и стартовые пластины); для уменьшения трения при получении изделий вытяжкой (образование пленки производится после выруб-

ки, снятия заусенцев и отжига пластин), а также для изоляции поверхности при лужении, цинковании. Химическое фосфатирование проводится при погружении деталей в ванну, содержащую фосфорно-кислые соли железа и марганца.

Фосфатирование не изменяет размеров детали, поскольку в процессе увеличения толщины оксидной пленки уменьшается толщина металла за счет его растворения. Цвет покрытия светло- или темно-серый. Для повышения коррозионной стойкости фосфатного покрытия применяют дополнительную обработку жировыми пленками, лаками и красками. Толщина пленки при мелкокристаллическом строении составляет 2...4 мкм, а при крупнокристаллическом — 10...15 мкм.

Фосфатные пленки обладают хорошей адгезионной способностью, жаростойкостью (примерно 500 °С), высоким электрическим сопротивлением (выдерживают напряжение до 1200 В); хорошо удерживают масла, лаки и краски.

Азотирование — это процесс насыщения поверхностного слоя стальных изделий азотом при температуре 500...600 °С.

Азотирование проводят для придания изделиям большей твердости, износостойкости, повышения предела усталости и коррозионной стойкости.

5.3.5. Слюда и материалы на ее основе

Существует как минеральная (природная), так и синтетическая слюда.

Минеральная (природная) слюда. Минеральная слюда представляет собой природный кристаллический электроизоляционный материал, который легко расщепляется на тонкие пластинки по параллельным плоскостям, которые называются *плоскостями спайности.*

Слюда обладает высокими электроизоляционными свойствами, нагревостойкостью, механической прочностью, гибкостью, прозрачностью (в тонких слоях многих видов слюды), резко выраженной анизотропией (свойства слюды поперек и вдоль плоскости спайности существенно различаются).

Слюда встречается в природе в виде кристаллов, включенных в горные породы, и составляет 3,8 % массы земной коры. Однако богатые промышленные месторождения, где добывают слюду высокой чистоты в виде крупных кристаллов, немногочисленны. Первоначальная обработка слюды состоит в ее очистке от посторонних примесей.

Очищенную слюду сначала раскалывают на пластины толщиной 0,1...0,6 мм, обрезают дефектные участки, расщепляют на пластинки толщиной 1...5 мкм и подразделяют на размеры, груп-

пы и сорта. Размер определяется величиной прямоугольника, который можно вписать в слюдяную пластинку.

Промышленностью выпускаются пластинки слюды с площадью прямоугольника от 0,5 до 50 $см^2$. Группа слюды устанавливается в зависимости от толщины пластинок, а сорт зависит от состояния поверхности пластинки и площади различных включений. Например, слюда первого сорта имеет ровную поверхность и включений не более 10 %, а слюда третьего сорта — слегка волнистую поверхность и примесей до 50 %. Такая слюда называется *щипаной*.

По химическому составу слюда является водным алюмосиликатом щелочно-земельных металлов. Присутствующая в минерале вода является кристаллизационной водой, входящей в состав кристаллической решетки. Выделяясь при нагревании, кристаллизационная вода вызывает вспучивание слюды и увеличение ее толщины из-за расслаивания по плоскостям спайности. При этом слюда теряет свою прозрачность, резко снижаются ее электрические и механические свойства.

Известно более 30 разновидностей слюды, однако для диэлектрической изоляции применяют только мусковит и флогопит.

Мусковит — это алюмосиликат калия, который можно приближенно выразить формулой $K_2O_5 \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$. Он прозрачен, примеси окрашивают его в светлые тона (зеленый, розовый).

Мусковит имеет хорошие электроизоляционные свойства (лучшие, чем у флогопита), высокую механическую прочность (выше, чем у флогопита), твердость, гибкость, упругость, стабильность свойств во времени, температуру начала обезвоживания и резкого ухудшения свойств 500...600 °С.

Из лучших сортов мусковита производят конденсаторную слюду и телевизионную слюду.

Конденсаторную слюду в виде пластинок прямоугольной формы длиной 7...60 мм, шириной 4...50 мм и толщиной 20...55 мкм применяют для изготовления слюдяных конденсаторов постоянной емкости.

Телевизионную слюду применяют в виде диэлектрической основы для фотокатодов и мишеней в передающих телевизионных трубках.

Флогопит — это магнезиальный силикат калия, который можно приближенно выразить формулой $K_2O \cdot 6MgO \cdot 6SiO_2 \cdot 2HO$. Он имеет темный цвет и более высокую нагревостойкость (рабочая температура — до 1000 °С), но по изоляционным свойствам уступает мусковиту.

Слюду применяют также в виде штампованных фасонных изделий для крепления и электрической изоляции внутренней арматуры в электронных лампах, в качестве тепловой защиты цоколей мощных электрических ламп накаливания, в качестве наполнителя в нагревостойких органических пластмассах.

Синтетическая слюда. В синтетической слюде (фторфлогопит $KMg_3 \cdot Si_3AlO_{10} \cdot F_2$) атомы воды замещены фтором. Эту слюду получают в результате выращивания кристаллов из расплавленной шихты, содержащей кварцевый песок, оксиды алюминия и магния, фтористые соединения калия и магния. Фторфлогопит обладает более высокими электрическими параметрами, чем природная слюда, более нагревостоек, химически устойчивее обычного флогопита, не вспучивается при нагревании и выдерживает смену температуры от –70 до +1000 °С.

Из-за высокой стоимости синтетическая слюда ограничена в применении. Ее используют для изготовления окон волноводов, счетчиков частиц высокой энергии, конденсаторов с высокой рабочей температурой.

Слюдяные электроизоляционные материалы изготавливают на основе пластинок щипаной природной или синтетической слюды. К ним относятся миканиты, слюдиниты, слюдокерамика, прессмика, микалекс.

Миканиты — это слоистые материалы, в которых отдельные пластинки слюды склеивают между собой лаком или органическим связующим веществом. Иногда эти материалы прессуют.

Коллекторный миканит — это прессованная слюда флогопит с добавкой небольшого количества связующего вещества, в качестве которого используют лак на основе синтетической смолы. Он применяется в электрических машинах для изоляции коллекторных пластин.

Прокладочный миканит содержит большее количество связующего вещества по сравнению с коллекторным (15...25 %), обладает меньшей плотностью и более широкими допусками по толщине. Он применяется в качестве твердых прокладок в электрических машинах.

Формовочный миканит изготавливается в виде листов толщиной 0,1...0,5 мкм. Он должен хорошо формоваться при температурных и механических нагрузках в процессе изготовления и сохранять принятую форму после соответствующей термообработки. Он применяется для изготовления различных фланцев, каркасов катушек, изолирующих коллекторных пластин.

Гибкий миканит должен формоваться и изгибаться в отличие от формовочного миканита при нормальной температуре. Он выпускается в рулонах и листах толщиной 0,15...0,60 мм. Применяется гибкий миканит для междувитковой и пазовой изоляции электрических машин.

Жароупорный миканит получают на основе слюды флогопит и нагревостойкого связующего вещества (жидкого стекла, фосфорнокислого аммония). Он применяется для изоляции нагревательных приборов.

Микафолий отличается от гибкого миканита тем, что он приобретает гибкость только в нагретом состоянии. Его получают наклеиванием одного и более слоев слюды на бумагу или стеклоткань. Применяют микафолий для изготовления различных изоляционных шпилек и стержней.

Слюдиниты более монолитны и однородны по толщине по сравнению с миканитами, имеют более высокие рабочую температуру и электрическую прочность. Для изготовления слюдянитов используют слюдянитовую бумагу. Ее получают из отходов слюды мусковит, которые нагревают до температуры 800 °С и обрабатывают содой, серной и соляной кислотами. В результате пластинки расслаиваются на более тонкие и образуется пульпа, которая фильтруется и превращается в слюдянитовую бумагу на специальных бумагоделательных машинах.

Сферы применения те же, что у миканитов.

Слюдокерамика получается в процессе обжига спрессованной мелкокристаллической слюды (мусковита и фторфлогопита) со связующим компонентом. Синтетическую слюду измельчают до получения зерен размером 0,15 мм, хорошо смешивают со связующим компонентом и прессуют в стальных формах. В качестве связующего компонента используют 85%-й раствор ортофосфорной кислоты в количестве от 5 до 15 % массы. Готовые изделия сушат и обжигают. Применяют слюдокерамику в качестве термостойкой изоляции установочных и вакуумплотных деталей, элементов корпусов полупроводниковых приборов и интегральных схем, изоляторов радиоламп.

Прессмика — плотный материал, который получают горячим прессованием измельченной синтетической смолы без связующего компонента. Применяется прессмика для изготовления проходных и антенных изоляторов, конденсаторов, работающих при температурах до 400 °С.

Микалекс — высококачественный изоляционный материал, негигроскопичен, огнестоек, может быть подвержен сложной технологической обработке и запрессовке металлических стержней. Его получают в результате термической обработки и последующего отжига смеси порошкообразной слюды с боратом свинца или легкоплавким борнобариевым стеклом. Применяют микалекс для изготовления плат переключателей, панелей малогабаритных воздушных конденсаторов, гребенок катушек индуктивности.

5.4. Жидкие диэлектрики

Жидкие диэлектрики представляют собой низкомолекулярные вещества органического происхождения, которые бывают полярными и неполярными. Их электрофизические свойства в значи-

тельной степени зависят от строения молекул и наличия примесей. Примеси образуются при окислении и разложении углеводородных фракций, поглощении воды и попадании частичек волокнистых материалов.

Жидкие диэлектрики характеризуются диэлектрической проницаемостью ε, электропроводностью γ, диэлектрическими потерями (тангенс угла диэлектрических потерь tgδ), электрической прочностью $E_{пр}$.

Диэлектрическая проницаемость. У полярных жидкостей (совол, гексол, этиленгликоль) диэлектрическая проницаемость ε определяется одновременно электронной и дипольной поляризациями. Например, у гексола ε = 3, у этиленгликоля ε = 40. У неполярных жидкостей диэлектрическая проницаемость определяется в основном только электронной поляризацией, практически не зависит от частоты и уменьшается с ростом температуры, приближаясь к единице. Это явление объясняется уменьшением числа молекул в единице объема. Она меньше, чем у полярных жидкостей. Например, у четыреххлористого углерода ε = 2,163, у толуола ε = 2,294.

Электропроводность. Электропроводность жидких диэлектриков обусловлена перемещением ионов, которые возникают в результате диссоциации самой жидкости и примесей, а также перемещением заряженных частиц примеси — *молионов*. С повышением температуры возрастает подвижность ионов и степень тепловой диссоциации. Эти два фактора увеличивают электропроводность.

При небольших напряженностях электрического поля вступает в силу закон Ома, т. е. электрический ток I, проходящий в жидкости, меняется пропорционально напряженности поля. В электрических полях с большой напряженностью E (порядка 10...100 МВ/м) электрический ток не подчиняется закону Ома из-за увеличения числа ионов под влиянием поля.

Кроме ионной электропроводности у жидких диэлектриков наблюдается молионная электропроводность, когда носителями зарядов являются мельчайшие примеси. Такими примесями могут быть вода, различные твердые высокодисперсные частицы, находящиеся во взвешенном состоянии (волокна, пылинки и др.). Эти частицы адсорбируют своей поверхностью ионы и при воздействии электрического поля перемещаются к соответствующим электродам. У технических жидких диэлектриков, содержащих определенное количество примесей, при комнатной температуре преобладает молионная проводимость. Молионная проводимость наблюдается, например, у трансформаторного масла, содержащего мельчайшие частицы глины и эмульгированную воду.

Очистка жидких диэлектриков от примесей заметно повышает их удельное сопротивление, однако полностью удалить примеси

невозможно. Преобладание того или иного вида проводимости зависит от энергии диссоциации, т.е. энергии, необходимой для разрушения молекул и образования ионов. Чем выше энергия диссоциации, тем меньше ионная проводимость.

Диэлектрические потери (тангенс угла диэлектрических потерь). У полярных жидкостей диэлектрические потери состоят из потерь на электропроводность и потерь, связанных с дипольно-релаксационной поляризацией. Они зависят от температуры, частоты и вязкости жидкости, так как поворот диполей в вязкой среде вызывает потери энергии на трение молекул. На высоких частотах жидкие диэлектрики имеют повышенные диэлектрические потери. Например, совол при температуре 90 °С и частоте 50 Гц имеет $tg\delta = 0{,}015$. Поэтому жидкие полярные диэлектрики не рекомендуют применять на высоких частотах. Диэлектрические потери у неполярных жидкостей, практически не содержащих примесей, — это потери, по существу, на электропроводность. Они не зависят от частоты и растут с ростом температуры, что объясняется увеличением сквозного тока. Диэлектрические потери этих жидкостей малы, так как мала их электропроводность. Например, чистое трансформаторное масло при температуре 90 °С и частоте 50 Гц имеет $tg\delta = 0{,}003$.

Электрическая прочность. Электрическая прочность жидких диэлектриков в основном определяется наличием посторонних примесей, полярностью жидкости, температурой и другими факторами. Присутствующие в жидкости пузырьки газа ионизируются, выделяя энергию, что приводит к местному перегреву жидкости. Это ведет к образованию газового канала между электродами и в конечном результате — к пробою жидкости. Кроме газовых включений значительным фактором, снижающим электрическую прочность жидких диэлектриков, является вода. Капельки воды поляризуются под влиянием электрического поля и образуют между электродами цепочки с повышенной проводимостью, по которым и происходит электрический пробой. Электрическая прочность жидкостей, содержащих примеси, ниже, чем у очищенных.

В качестве жидких электроизоляционных материалов в электротехнических устройствах используют нефтяные (минеральные) масла (трансформаторное, кабельное, конденсаторное), синтетические жидкие диэлектрики (хлорированные углеводороды, кремний- и фторорганические жидкости, сложные эфиры различных типов) и растительные масла.

К жидким диэлектрикам относятся нефтяные электроизоляционные масла (трансформаторное, кабельное, конденсаторное), синтетические жидкие диэлектрики (хлорированные углеводороды, кремнийорганические жидкости, фторорганические жидкости).

Нефтяные электроизоляционные масла. Нефтяные электроизоляционные масла получают путем ступенчатой перегонки нефти и удаления из нефтяного дистиллята[1] нестойких соединений (нафтеновых кислот, серы, смолы, кислорода, азота и др.).

Технологическая операция очистки нефтяного дистиллята от посторонних примесей называется *рафинированием.* От качества его проведения в определенной степени зависят эксплуатационные свойства масла.

Эти масла обладают рядом свойств, которые обеспечили им широкое применение. Они сравнительно дешевы и могут производиться в больших количествах; при хорошей очистке имеют малый тангенс угла диэлектрических потерь tgδ; обладают достаточно высокой электрической прочностью.

К недостаткам нефтяных масел относятся ограниченный интервал рабочих температур, пожароопасность, взрывоопасность, склонность к старению.

При работе в малозаполненном электрическом аппарате вследствие окисления соответствующих фракций углеводородов масло постепенно стареет, становясь более темным. В нем образуются частично растворимые и нерастворимые загрязняющие продукты. Нерастворимые тяжелые примеси оседают на погруженные в масло детали в виде ила, вязкость масла увеличивается, что ухудшает теплоотвод от нагревающихся деталей. Процесс старения ускоряется при контакте с воздухом, особенно если воздух содержит озон; воздействии света; воздействии электрического поля; соприкосновении с некоторыми металлами (медь, железо, свинец и др.) и другими веществами с кристаллическим строением; повышении температуры; контакте с резинами.

При старении в электрическом поле некоторые сорта масел выделяют газы, что опасно, так как пузырьки газов могут стать очагами частичных разрядов. Если при этом температура газообразных продуктов (смеси паров масла и воздуха) превышает их температуру вспышки, то может произойти взрыв.

Способность масел не выделять газов при старении в электрическом поле (или даже поглощать ранее выделившиеся газы) называется *газостойкостью* масел.

Для предотвращения старения масла:

• вводят антиокислительные присадки (ингибиторы[2]), которые легко соединяются с кислородом, защищая углеводородные

---

[1] Дистиллят (от *англ.* compaund — составной, смешанный) — изоляционный материал из асфальтовых и парафинистых веществ и масел.

[2] Ингибитор (от *лат.* inhibere — сдерживать, останавливать) — вещество, замедляющее химические реакции или прекращающие их; применяется для замедления или предотвращения некоторых процессов, например коррозии металлов, окисления топлив.

фракции от окисления, замедляют старение масел и увеличивают срок его службы; ингибиторами являются ионол, пирамидон и др.;

• ограничивают рабочую температуру (95 °С — для трансформаторов с воздушным охлаждением; 85 °С — с водяным);

• производят непрерывную фильтрацию масел через адсорбенты[1];

подвергают состарившееся масло регенерации[2], т. е. восстановлению его свойств путем очистки и сушки.

Трансформаторное масло — жидкость от почти бесцветного до темно-желтого цвета. По химическому составу оно представляет собой смесь нафтеновых и парафиновых углеводородов и поэтому является практически неполярным диэлектриком с малой диэлектрической проницаемостью ($\varepsilon = 2{,}2 \ldots 2{,}3$). После рафинирования масло дополнительно очищают. Для этого его обрабатывают щелочью, промывают водой и сушат. Окончательную очистку производят с помощью адсорбентов (силикагеля, инфузорных земель) и фильтр-прессов.

Трансформаторное масло обладает малой вязкостью, что очень важно, так как слишком вязкое масло хуже отводит тепло потерь от обмоток и сердечника трансформатора и хуже пропитывает пористую изоляцию; температурой застывания –70 °С, что особенно важно для аппаратуры, работающей при низкой температуре окружающей среды; электрической прочностью $E_{пр} = 10 \ldots 25$ МВ/м, которая очень чувствительна к увлажнению, но при сушке восстанавливается. Теплоемкость и теплопроводность масла увеличиваются с ростом температуры (при свободной конвекции[3] масло отводит тепло от погруженных в него обмоток и сердечника трансформатора в 25—30 раз интенсивнее, чем воздух).

Основными недостатками трансформаторного масла являются старение; воспламеняемость и горючесть; гигроскопичность (категорически запрещается хранить его в открытой таре). Применяют трансформаторное масло в качестве изолирующей и охлаждающей среды в силовых и импульсных трансформаторах, реакторах, высоковольтных выключателях, таких как дугогасящая среда.

---

[1] Адсорбенты — тела, на поверхности которых происходит поглощение вещества из раствора или газа.

[2] Регенерация (от *лат.* regeneratio — восстановление, возрождение, возобновление) — превращение отработанных продуктов в исходные для повторного их использования.

[3] Конвекция (от *лат.* convectio — привоз, принесение) — перенос теплоты, массы, зарядов движущейся средой (например, потоками воздуха), возникающий естественным путем в неоднородной среде (естественная конвекция) или создаваемый искусственно (вынужденная конвекция).

Кабельное масло отличается от трансформаторного повышенной вязкостью, а от конденсаторного — пониженными электрическими свойствами. Оно используется как составная часть в масляно-канифольных компаундах для пропитки изоляции силовых кабелей.

Конденсаторное масло получается из трансформаторного путем дополнительной обработки его в вакууме для удаления из него растворенного воздуха, что снижает диэлектрические потери. Его используют для пропитки изоляции в бумажных и пленочных конденсаторах, что позволяет уменьшить габаритные размеры, массу и стоимость конденсаторов.

Синтетические жидкие диэлектрики. Применение синтетических жидких диэлектриков предпочтительно в тех случаях, когда они по тем или иным свойствам превосходят электроизоляционные масла (например, если требуется применение неполярных жидких диэлектриков или жидких диэлектриков с более высокой пожаро- и взрывоопасностью, чем у электроизоляционных масел).

Хлорированные углеводороды получают путем замены некоторых или даже всех атомов водорода атомами хлора у различных углеводородов. Наиболее часто применяют полярные продукты хлорирования дифенила. Хлорированные дифенилы, а также газы, которые образуются при воздействии на эти жидкости электрической дуги, токсичны. Поэтому в ряде стран применение хлорированных дифенилов для пропитки конденсаторов запрещено законом. Наиболее известными представителями этой группы являются совол и севтол-10. Атомы в молекулах этих материалов расположены несимметрично, поэтому совол и севтол-10 являются полярными.

Совол и севтол-10 мало подвержены старению, не образуют с воздухом взрывчатых смесей, практически негигроскопичны, токсичны, дорогостоящи.

Совол (пентахлордифенил) представляет собой бесцветную вязкую жидкость, полученную хлорированием дифенила ($C_{12}H_{10}$), в результате чего у последнего пять атомов водорода замещаются хлором. Совол является негорючим веществом, практически не окисляется, что является его главным преимуществом перед нефтяными маслами. Однако его применение ограничивается следующими недостатками: плотность $D = 1500 \ldots 1560$ г/см^3; температура вспышки $T_{всп} = 205 \ldots 230$ °С; высокая температура застывания $T_з = +5$ °С; электрическая прочность $E_{пр} = 14 \ldots 18$ МВ/м при температуре 20 °С; значительная вязкость в области рабочих температур, что не позволяет использовать его в чистом виде; он примерно в 10 раз дороже трансформаторного масла. Применяется совол вместо конденсаторного масла для пропитки низковольтных бумажных конденсаторов с повышенной емкостью.

Таблица 5.7. **Основные свойства некоторых электроизоляционных жидкостей**

Параметр	Совол	Октол	Минеральное масло	
			трансформаторное	конденсаторное
Плотность D, г/см^3	1,50...1,56	0,85	0,84...0,89	0,85...0,92
Удельное электрическое сопротивление ρ, Ом·м	$10^{14}...10^{-15}$	$10^{13}...10^{-14}$	$10^{14}...10^{15}$	$10^{14}...10^{16}$
Диэлектрическая проницаемость ε при температуре 20 °С	5,0...5,2	2,2...2,4	2,1...2,4	2,1...2,3
Тангенс угла диэлектрических потерь tgδ при температуре 20 °С и частоте 50 Гц	0,002...0,0004	0,005	0,0006...0,001	0,0003...0,0006
Электрическая прочность $E_{пр}$ при температуре 20 °С и частоте 50 Гц, кВ/мм	14...18	12...15	15...20	20...25
Температура, °С:				
застывания, не более	–8	–15	–45	–45
вспышки, не менее	200...230	165	135	135
Кислотное число, мг КОН/г масла	0,01...0,02	0,03	0,03...0,05	0,015...1,020

Севтол-10 — негорючая, с повышенной температурой застывания жидкость, которую получают, разбавляя совол трихлорбензолом.

Применяют севтол-10 вместо трансформаторного масла для взрывоопасных трансформаторов.

Кремнийорганические жидкости — это продукт синтеза кремнистых и углеродистых соединений, свойства которых определяются типом органических радикалов. В соответствии с этим различают полидиметилсилоксановые, полидиэтилсилоксановые и полиметилфенилсилоксановые жидкости.

Эти жидкости характеризуются высокой нагревостойкостью; низкой температурой застывания $T_з$; малым температурным коэффициентом вязкости; химической инертностью; малыми диэлектрическими потерями (тангес угла диэлектрических потерь tgδ); низкой гигроскопичностью.

Полидиметилсилоксановые жидкости получают гидролизом диметилхлорсиланов с триметилхлорсиланами. Они не растворяются в спиртах и ацетоне, обладают высокой инертностью и не влияют на свойства металлов и резин при контакте с ними. Они применяют для пропитки бумажных конденсаторов и гидрофобизации изоляционных лент.

Полидиэтилсилоксановые жидкости представляют собой бесцветные смеси полиэтилсилоксанов. Они применяются для пропитки и заливки конденсаторов, работающих в интервале температур от –60 до +100 °С.

Полиметилфенилсилоксановые жидкости отличаются более высокой нагревостойкостью и стойкостью к радиационному излучению.

Основные свойства некоторых электроизоляционных жидкостей приведены в табл. 5.7.

Фторорганические жидкости представляют собой производные углеводородов, у которых атомы водорода замещены фтором. Они обладают малыми диэлектрическими потерями (тангенсом угла диэлектрических потерь tgδ); ничтожно малой гигроскопичностью; высокой нагревостойкостью (некоторые жидкости могут длительно работать при температуре 200 °С и выше); высокой теплопроводностью; полной негорючестью; высокой дугостойкостью; их пары не образуют с воздухом взрывоопасных смесей.

Фторорганические жидкости применяют для пропитки и заливки конденсаторов и трансформаторов, испытания элементов радиоэлектроники при низких и высоких температурах.

Кроме указанных жидких диэлектриков в радиоэлектронике применяют сильно полярные синтетические электроизоляционные жидкости, например этиленгликоль ($HO—CH_2—CH_2—OH$), который используют в качестве контрольной жидкости при контроле герметичности микросхем.

5.5. Газообразные диэлектрики

Газообразные диэлектрики должны быть химически инертными; при ионизации не образовывать особо активных веществ, способных разрушать твердые материалы или вызывать коррозию металлов.

Основными характеристиками газообразных диэлектриков являются электропроводность; пробой в однородном электрическом поле; пробой в неоднородном электрическом поле.

Электропроводность газов. Электропроводность газов связана с наличием в них некоторого количества ионов и электронов, которые образуются под влиянием внешних воздействий или за счет соударений заряженных частиц с молекулами газа. В соответствии с этим в газах возникает несамостоятельная или самостоятельная проводимость. В нормальных условиях число заряженных частиц (ионов газа или твердых и жидких примесей, которые находятся во взвешенном состоянии) в 1 $м^3$ атмосферного воздуха не превышает нескольких десятков миллионов.

Образование носителей зарядов связано с различными факторами. К природным факторам относятся радиоактивное излучение Земли; излучение Солнца; радиация, проникающая из космического пространства; тепловое воздействие; рентгеновские лучи и гамма-лучи; поток нейтронов и т. д.

Проводимость газа повышается при приложении повышающего напряжения к электродам, между которыми он находится.

При поглощении энергии молекула газа теряет электрон и превращается в положительный ион. Электрон, который при этом высвобождается, «прилипает» к нейтральной молекуле и образует отрицательный ион. Не имеющие электрического заряда молекулы газа и заряженные ионы совершают беспорядочные тепловые движения. При встрече положительных и отрицательных ионов происходит их рекомбинация. Когда число ионов не изменяется с течением времени, между процессами генерации и рекомбинации заряженных частиц устанавливается динамическое равновесие.

Изменение электрического тока в газе, который находится между электродами, отражается вольт-амперной характеристикой, представленной на рис. 5.5.

На участке I, который соответствует слабому электрическому полю, носители заряда образуются под воздействием приложенного к электродам напряжения (несамостоятельная проводимость). Протекающий при этом электрический ток I пропорционален приложенному напряжению U, т. е. выполняется закон Ома:

$$I = U/R,$$

где R — электрическое сопротивление газа в промежутке между электродами.

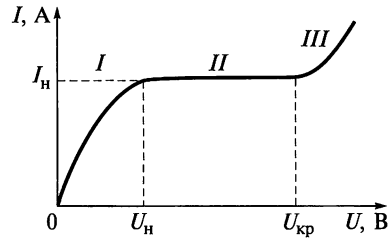


Рис. 5.5. Вольт-амперная характеристика газообразного диэлектрика:

I — участок с несамостоятельной проводимостью; *II* — участок, на котором совершается ударная ионизация; *III* — участок с самостоятельной проводимостью; $I_н$ — ток насыщения; *U* — напряжение насыщения; $U_{кр}$ — критическое напряжение

На этом участке наряду с генерацией заряженных частиц происходит и их рекомбинация.

На участке *II* с дальнейшим повышением напряжения скорость движения заряженных частиц увеличивается и подавляющее их большинство достигают электрода, не успев рекомбинировать. При критическом напряжении $U_{кр}$ энергии заряженных частиц достаточно для совершения ударной ионизации. При этом пропорциональность между током и напряжением нарушается, так как все ионы и электроны в газовом промежутке разряжаются на электродах, поэтому ток остается постоянным. Максимальный ток, не зависящий от приложенного напряжения, называется *током насыщения* $I_н$. При возникновении ударной ионизации количество электронов и ионов резко возрастает, появляется самостоятельная проводимость и ток вновь начинает увеличиваться с возрастанием напряжения на участке *III*.

В результате развития процесса ударной ионизации возникает электронная лавина, которая, двигаясь к положительному электроду, встречает лавинный поток положительных ионов, направленный к отрицательному электроду. В результате образовавшейся в газовом промежутке проводящей газоразрядной плазмы возникает пробой газа.

Пробой газов в однородном электрическом поле. Однородное поле образуется между электродами одинаковой геометрической формы с большой площадью поверхности (например, плоскость—плоскость, шар—шар), когда их диаметр *D* в десять раз больше расстояния между ними *h*.

Электрическая прочность газов по сравнению с твердыми и жидкими диэлектриками невелика. Нарушение их изоляционных свойств связано с явлением ударной ионизации.

Число электронов, образующихся в течение 1 с в 1 см^2 воздуха под действием радиоактивности Земли или космических лучей, составляет от 10 до 20. Эти электроны являются начальными зарядами, которые могут привести к пробою газа в достаточно сильном электрическом поле.

При увеличении напряженности электрического поля электроны ударяются между собой и приобретают энергию, достаточную для ионизации молекул газа:

$$W = gU = g\nu E,$$

где g — заряд частицы; ν — средняя длина свободного пробега электрона или иона; E — напряженность электрического поля.

Для возникновения ударной ионизации необходимо, чтобы энергия движущихся зарядов была выше энергии ионизации $W_и$:

$$g\nu E > W_и.$$

Энергия ионизации $W_и$ для различных газов находится в диапазоне 4...25 эВ.

Необходимая для ионизации критическая напряженность электрического поля определяется из соотношения

$$E_{кр} = \frac{W_и}{g\nu}.$$

Начальные заряды сталкиваются с атомами и молекулами и порождают новые электроны. Выбитые при этом «вторичные» электроны под действием поля, в свою очередь, вызывают ионизацию молекул газа. В результате этого процесса число электронов в газовом промежутке, нарастая лавинообразно, очень быстро увеличивается.

Ударная ионизация электронами составляет основу пробоя газа. Однако электронная лавина еще не достаточна для образования пробоя, так как не создает проводящего пути между электродами.

Кроме явления ударной ионизации, создающей первую лавину заряженных частиц, при пробое газа большую роль играют фотоны. Параллельно с явлением ударной ионизации газа происходит переход электронов на более высокие энергетические уровни. Эти электроны не теряют связь с ядром и, не задерживаясь на возбужденных уровнях, возвращаются на нормальные уровни, излучая энергию в виде световых частиц фотонов. Таких молекул значительно больше, чем ионизированных. Они создают новые очаги ионизации и образуют фотоэлектронные лавины, что значительно ускоряет процесс пробоя газа.

Пробой газа происходит мгновенно (при расстоянии между электродами h = 1 см время пробоя составляет порядка 10^{-8} с).

Электрическая прочность газов $E_{пр}$ зависит от однородности электрического поля, давления газа P, расстояния между электродами h, частоты f.

При высоких давлениях газа P (рис. 5.6) увеличение электрической прочности $E_{пр}$ связано с уменьшением длины свободного пробега электронов, а при малых давлениях — с уменьшением вероятности столкновения электронов с молекулами газа. Пробой при высоком вакууме можно объяснить явлением взрывания электронов на поверхности электродов.

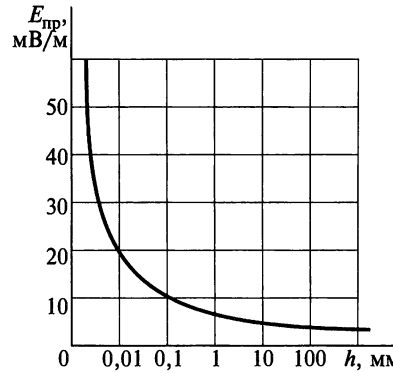


Рис. 5.6. Зависимость электрической прочности воздуха при нормальном давлении в однородном электрическом поле от расстояния между электродами

На зависимости электрической прочности от давления газа P основано применение газов в качестве электрической изоляции в вакуумных конденсаторах и кабелях, заполненных газом под давлением. Высокую электрическую прочность вакуума широко используют в технике, например при конструировании электровакуумных приборов.

Электрическая прочность $E_{пр}$ увеличивается при уменьшении расстояния между электродами (h = 0,1 мм и менее) (рис. 5.7), что связано с уменьшением вероятности столкновений электронов с молекулами газа в межэлектродном промежутке и трудностью формирования разряда, так как свободные электроны и ионы при таких малых расстояниях не успевают приобрести энергию, достаточную для ударной ионизации.

Пробивное напряжение газов $U_{пр}$ в однородном электрическом поле зависит от произведения расстояния между электродами h и давления газа P. Эта зависимость была установлена немецким ученым Ф. Пашеном и носит название закона Пашена.

Пробой газов на высоких частотах ($f > 10^4$ Гц) связан с образованием объемных зарядов и со статическим запаздыванием амплитудного напряжения.

Если частота тока, при которой пробивается газ, менее 10^4 Гц, то его электрическая прочность $E_{пр}$ как на постоянном, так и на переменном токе одинакова. При увеличении частоты тока пробивное напряжение $U_{пр}$ газового промежутка снижается. Это объясняется тем, что малоподвижные ионы при изменении направления тока не успевают рассасываться и способствуют развитию пробоя.

Если частота тока выше 10^7 Гц, то полупериод воздействия напряжения

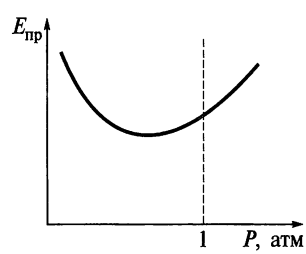


Рис. 5.7. Зависимость электрической прочности газов от давления (штриховой линией отмечено нормальное давление)

меньше времени, которое необходимо для развития пробоя. Поэтому электрическая прочность газа возрастает. Это явление называется статическим запаздыванием напряжения.

Пробой газов в неоднородном электрическом поле. Неоднородное поле образуется между электродами, хотя бы один из которых имеет малую площадь. На практике приходится встречаться в основном с неоднородными электрическими полями. Такие поля существуют в газоразрядных приборах, между контактами реле, между проводами линий электропередачи.

Пробой газа в неоднородном электрическом поле отличается от пробоя в однородном электрическом поле как по величине пробивного напряжения $U_{пр}$, так и по характеру развития самого процесса пробоя. Пробой газа в неоднородном поле, как правило, происходит при меньшем пробивном напряжении по сравнению с пробоем того же слоя газа в однородном электрическом поле.

Особенностью пробоя газа в неоднородном поле является возникновение частичного разряда в виде короны, который сопровождается свечением и разрушением молекул. При дальнейшем повышении напряжения корона перерастает в кистевой разряд, который затем перерастает в искровой. При большой мощности разряда образуется дуговой разряд, который сопровождается образованием озона[1] и оксидов азота и характерным шипением, потрескиванием и своеобразным свечением.

Часто возникает пробой на границе раздела газа с твердым электриком. Такой пробой в технике называется *поверхностным*. На поверхностное пробивное напряжение в области низких частот сильное влияние оказывают влажность воздуха, степень запыленности изолятора и химический состав пыли.

Поверхностное пробивное напряжение можно повысить, увеличивая путь поверхностного разряда. С этой целью поверхность изолятора часто делают ребристой.

Особенностью пробоя газов является немедленное восстановление электрической прочности искрового промежутка после снятия приложеного к электродам напряжения.

Газообразные диэлектрики при использовании в качестве электроизоляционных материалов имеют высокое удельное электрическое сопротивление ρ; малую (близкую к единице) диэлектрическую проницаемость ε; малый тангенс угла диэлектрических потерь $\mathrm{tg}\delta$.

Основным недостатком газообразной электрической изоляции является ее низкая электрическая прочность, однако в ряде случаев этот недостаток не имеет практического значения.

---

[1] Озон (от *гр.* ozon — пахнущий) — соединение из трех атомов кислорода, которое образуется при разряде электричества; газ с характерным запахом.

В качестве газообразных диэлектриков применяют воздух, инертные и электроотрицательные газы.

Воздух представляет собой смесь, которая состоит из азота N_2 (78,03 %), кислорода O_2 (20,93 %), углекислого газа CO_2 (0,03 %), инертных газов (He, Xe, Ar,Ne, Kr) (0,1 %). Относительная плотность воздуха 1.

В ряде случаев воздух является основным изолирующим материалом. Например, в воздушных конденсаторах, на участках воздушных линий электропередачи воздух образует единственную изоляцию между голыми проводами. Однако чаще всего он является вспомогательным диэлектриком, окружающим детали и узлы. В силу своей распространенности он входит в состав многих устройств.

Азот (N_2) — бесцветный газ, не имеющий запаха. Он бесцветен также в жидком и твердом состоянии. Азот обладает практически одинаковой с воздухом электрической проницаемостью, но менее активен, чем воздух, который содержит кислород.

Азот обладает следующими свойствами:

Относительная молекулярная масса	28,016
Плотность жидкого азота, г/см^3, при температуре:	
184 °С	0,75
0 °С	1,2
Температура, °С:	
плавления	210
кипения	196

Молекула газообразного азота двухатомна и не распадается на отдельные атомы даже при высоких температурах. Азот химически инертен, при комнатной температуре не реагирует с металлами, за исключением лития. При нагревании соединяется с некоторыми металлами (магний, кальций), а при очень высоких температурах — непосредственно с кислородом и водородом.

Получают азот из атмосферного воздуха сжижением с последующей ректификацией. Содержание чистого азота в газообразном продукте колеблется от 99 до 99,9 %, а в жидком продукте составляет 96 %. Содержание кислорода в газообразном азоте составляет не более 1 %, а в жидком — 4 %.

В чистом виде азот применяется редко (для высоковольтных конденсаторов постоянной емкости, для наполнения баллонов осветительных ламп). В микроэлектронике газообразный азот применяется в качестве защитной среды, а жидкий — для наполнения ловушек в вакуумных системах.

Кислород газообразный (O_2) — бесцветный газ без запаха и вкуса, обладающий следующими свойствами:

Относительная молекулярная масса	32
Плотность, г/см^3	1,42

Температура, °С:
кипения 182,9
насыщения кислорода при нормальном давлении 63
Содержание чистого кислорода в продукте, об. %[1] ..... 99,5...99,7
Содержание водяных паров при нормальных условиях, г/м^3 0,005

[1] Объемный процент.

Получают кислород из атмосферного воздуха методом глубокого охлаждения или электролизом воды.

Водород (H_2) — бесцветный горючий газ, не имеющий запаха; самый легкий газ (1л водорода при нормальных условиях имеет массу 0,09 г). Электрическая прочность $E_{пр}$ водорода примерно на 40 % ниже воздуха. Водород обладает следующими свойствами:

Относительная молекулярная масса 2,016
Плотность, г/см^3 0,018
Температура кипения, °С 253

Если к струе водорода поднести зажженную спичку, то водород загорится и будет гореть несветящимся пламенем. При поджигании смеси, состоящей из двух объемов водорода и одного объема кислорода, происходит почти мгновенное соединение газов, которое сопровождается взрывом. Такая смесь называется *гремучим газом.* Температура водородного пламени — порядка 1000 °С, а при введении в него избыточного кислорода — 2500...3000 °С.

Водород обладает свойствами, особо благоприятными для использования в качестве охлаждающей среды вместо воздуха, так как имеет высокую удельную теплопроводность и теплоемкость. Крупные электрические машины также заполняются водородом для снижения потерь мощности на трение ротора в газе и замедления старения органических компонентов изоляции. Кроме того, водород используют в качестве восстановительной среды при пайке и термической обработке.

Водород технический в зависимости от марки получают электролизом воды и хлористых солей или паровой конверсией углеводородных газов. Общее содержание примесей в виде кислорода O_2, азота N_2, оксида углерода CO, диоксида углерода CO_2, метана составляет 0,2...5 %.

Смеси технического водорода с хлором, кислородом и воздухом взрывоопасны. Нижний предел взрываемости смеси водорода с воздухом равен 4 об. %, а верхний — 75 об. %. Нижний предел взрываемости смеси водорода с кислородом также равен 4 об. %, а верхний — 94 об. %. Смесь водорода с хлором в соотношении 1:1 взрывается на свету. При работе с водородом необходимо соблюдать осторожность.

Углекислый газ (CO_2) — жидкость без запаха и вкуса, обладающая следующими свойствами:

Температура возгонки, °С	78,5
Доля диоксида углерода в рабочем продукте, не менее	98
Доля влаги	0,1

Гелий (He) — инертный[1] газ, самый легкий из всех инертных газов. Гелий обладает следующими свойствами:

Относительная атомная масса	4,0026
Плотность, г/ $см^3$	1,138
Температура, °С:	
кипения	269
плавления	272

Гелий не горит, не поддерживает горение. При комнатной температуре обыкновенное стекло, железо, палладий и платина непроницаемы для гелия, однако он проникает через кварцевое стекло, а при высоких температурах — через фосфор. Он обладает уникальными свойствами: самая низкая электрическая прочность $E_{пр}$ (примерно в 17 раз меньшая, чем у воздуха); самая низкая по сравнению со всеми газами температура сжижения; диэлектрическая проницаемость ε жидкого гелия почти не отличается от диэлектрической проницаемости газов; коэффициенты термического расширения газообразного и жидкого гелия одного порядка.

Благодаря чрезвычайно низкой теплоте испарения сжиженный гелий применяют в качестве низкотемпературного хладогента. При испарении жидкого гелия была получена самая низкая температура, всего на несколько десятых градуса выше абсолютного нуля. Кроме того, в микроэлектронике гелий применяют в качестве индикаторного газа при контроле герметичности микросхем.

Аргон (Ar_2) — бесцветный инертный газ, почти в два раза тяжелее воздуха (1л аргона при нормальных условиях имеет массу 1,781 г). Аргон обладает следующими свойствами:

Относительная молекулярная масса	39,94
Плотность, г/$см^3$	1,78
Температура, °С:	
кипения	122
плавления	189

Аргон обладает относительно низким потенциалом ионизации; химической инертностью; невысокой теплопроводностью; более простой по сравнению с другими инертными газами технологией получения и очистки.

---

[1] Инертный газ — газ, обладающий инерцией; инертные газы — благородные газы (гелий, неон, аргон, радон, ксенон, криптон), обладающие низкой химической активностью.

Применяется аргон в газоразрядных приборах и осветительных лампах; в микроэлектронике в качестве защитного газа при микропайке, микросварке; при сборке и межоперационном хранении приборов в инертной среде; как газ-носитель при производстве полупроводниковых материалов.

Некоторые газы, главным образом с высокой молекулярной массой и плотностью, электроотрицательны. Эти газы, содержащие галогены (фтор, хлор и др.), для ионизации которых требуется большая энергия, имеют по сравнению с воздухом более высокую электрическую прочность. К ним относятся элегаз, перфторированные углеводороды, т.е. углеводороды, в молекулах которых все атомы водорода заменены атомами фтора.

Шестифтористая сера (гексафторид серы SF_6) обладает электрической прочностью примерно в 25 раз большей, чем воздух. Впервые исследовавший этот газообразный диэлектрик ученый Б. М. Гохберг назвал его *элегазом* (сокращение от слов «электричество» и газ»).

Элегаз не токсичен; химически стоек; не разлагается при нагреве (до температуры 800 °С); может быть сжат (при нормальной температуре) без сжижения до давления 2 МПа.

К одному из недостатков элегаза относится его относительно высокая стоимость. Для удешевления изделий или технологических операций с применением элегаза его часто используют в смеси с более дешевым азотом.

Применяется элегаз в газонаполненных высоковольтных конденсаторах, а также в качестве электроотрицательного газа при контроле герметичности микросхем и полупроводниковых приборов.

В микроэлектронике применяют различные газы и их смеси, к чистоте которых предъявляются высокие требования, так как наличие примесей в виде посторонних газов и взвешенных частиц может привести к снижению электрических параметров готовых приборов.

Общее содержание примесей в исходных газах равно 0,5...1,0 %. Основную массу примесей, попадающих в газ за счет газовыделений стенок аппаратуры, составляют пары воды. Кроме того, в газах могут содержаться окись углерода, сернистый газ, хлор, фтор. Чтобы снизить уровень загрязнений газов трубопроводы, вентили и части установок изготавливают из высокочистых вакуумных материалов с низким газоотделением (нержавеющей стали, меди, алюминия, стекла, фторопласта и др.). Транспортируют газы в металлических баллонах, которые имеют окраску, соответствующую определенному виду газа.

Сушку газов проводят с помощью адсорбентов (силикагель, алюмогель или цеолит), которые обладают высокой сорбционной способностью.

5.6. Активные диэлектрики

Основным используемым явлением обычных (пассивных) диэлектриков является поляризация, индуцируемая внешнем электрическим полем.

Активные диэлектрики отличаются от обычных диэлектриков тем, что их электрическими свойствами можно управлять в широком диапазоне, воздействуя на них как электрическим, так и магнитным, тепловым полями и т.д. Так, поляризация может создаваться не только электрическим полем, но и при деформации (пьезоэлектрический эффект), намагничиванием (сегнетомагнитный эффект), изменением температуры (пироэлектрический эффект). Возможны также и обратные явления.

Активные диэлектрики используют для генерации, усиления, модуляции и преобразования электрических сигналов.

К активным диэлектрикам относят сегнетоэлектрики, пъезоэлектрики, электреты, диэлектрики для оптической генерации, электрооптические материалы.

5.6.1. Сегнетоэлектрики

Сегнетоэлектриками называются материалы, которые обладают спонтанной (самопроизвольной) поляризацией в определенном интервале температур.

Спонтанная поляризация — это поляризация, которая возникает в диэлектрике под влиянием внутренних процессов, без внешних воздействий. Это явление связано с особенностями сегнетодиэлектриков.

Объем сегнетодиэлектрика разделен на домены, которые представляют собой макроскопические области с различным направлением векторов спонтанной поляризованности P_c. В отсутствие внешнего электрического поля суммарная поляризованность образца равна нулю. При воздействии внешнего электрического поля векторы спонтанной поляризации диполей ориентируются в основном в направлении поля, что вызывает эффект очень сильной поляризации, следствием чего является сверхвысокое значение диэлектрической проницаемости ε.

Зависимость поляризованности P от напряженности внешнего электрического поля E в сегнентоэлектриках нелинейна и при циклическом изменении напряженности поля имеет вид характерной замкнутой кривой, которая называется *петлей гистерезиса* (рис. 5.8).

При напряженности поля $E = 0$ поляризованность образца P, состоящего из одного домена, равна $+P_c$ или $-P_c$. С увеличением напряженности поля,приложенного по направлению P_c, поляризованность P растет линейно за счет обычных механизмов поляризации (электронного, ионного, дипольного). Если прикла-

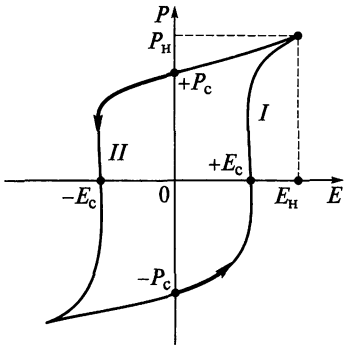


Рис. 5.8. Петля диэлектрического гистерезиса идеального сегнетодиэлектрика:

P_c — поляризованность сегнетодиэлектрика; E_c — напряженность внешнего электрического поля, приложенного в направлении поляризованности сегнетодиэлектрика; $P_н$ — поляризованность начала участка насыщения; $E_н$ — напряженность начала участка насыщения

дывать электрическое поле противоположного знака, то при некотором значении напряженности поля E_c происходит *переполяризация* — изменение направления вектора P_c на противоположное. Напряженность поля, при которой происходит изменение направления спонтанной поляризованности, называется *коэрцетивной силой* H_c.

Сегнетоэлектрическая точка Кюри — температура, при которой возникает (при охлаждении) или исчезает (при нагреве) спонтанная поляризация. Диэлектрическая проницаемость ε вещества при температуре точки Кюри $T_к$ максимальна. После достижения точки Кюри происходит фазовый переход из сегнетоэлектрического состояния в параэлектрическое, когда $P_c = 0$.

Диэлектрическая проницаемость ε и тангенс угла диэлектрических потерь tgδ сильно зависят от частоты, особенно в области высоких частот.

Рассмотренные особенности поляризации были впервые открыты у кристалла сегнетовой соли, а диэлектрики с такими свойствами получили название *сегнетодиэлектриков*.

По характеру химической связи и виду поляризации сегнетоэлектрики подразделяются на ионные и дипольные.

У и о н н ы х сегнетодиэлектриков спонтанная поляризация является следствием упорядоченного смещения ионов из положения равновесия. К ионным сегнетоэлектрикам относятся многие соединения со структурой типа перовскита (минерал $CaTiO_3$), титанат бария ($BaTiO_3$) ($T_к = 120$ °C), титанат свинца ($PbTiO_3$) ($T_к = 490$ °C), ниобат калия ($KNbO_3$) ($T_к = 435$ °C и др.).

В элементарной ячейке д и п о л ь н ы х сегнетодиэлектриков содержатся атомы или группы атомов с двумя положениями равновесия. Ячейка обладает электрическим моментом *m*. В результате хаотического теплового движения атомы перемещаются из одного положения в другое, вызывая переориентацию электрического момента *m* структурной единицы. К дипольным сегнетоэлектрикам относятся сегнетова соль ($NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) ($T_к = 24$ °C), нитрид натрия ($NaNO_2$) ($T_к = 160$ °C).

Из сегнетоэлектриков в различных областях радиоэлектроники применяют сегнетову соль и сегнетокерамические материалы.

Сегнетова соль. Она обладает низкой нагревостойкостью (при повышенной температуре сегнетова соль распадается на тартрат натрия, тартрат калия и их насыщенные растворы с выделением воды); анизотропией, что позволяет вырезать образцы только в определенной плоскости. Свойства сегнетовой соли зависят от влажности окружающей среды (при нормальной температуре и влажности воздуха более 85 % сегнетова соль начинает поглощать пары воды и медленно растворяется; при влажности менее 35 % происходит обратный процесс — *дегидратация* (обезвоживание), т. е. выделение входящей в структуру кристаллизационной воды).

Эти недостатки ограничивают возможности применения сегнетовой соли в технике.

Сегнетокерамические материалы. Сегнетокерамические диэлектрики обладают различными свойствами, на которые оказывают влияние химический состав и концентрация примесей.

Из сегнетокерамических материалов широко применяют конденсаторную сегнетокерамику, нелинейную сегнетокерамику, терморезистивную сегнетокерамику и сегнетоэлектрики с прямоугольной петлей гистерезиса.

К конденсаторной сегнетокерамике относятся материалы на основе титаната бария ($BaTiO_3$).

Титанат бария обладает высокими значениями диэлектрической проницаемости ε и резко выраженной ее зависимостью от температуры T и напряженности электрического поля E; нелинейным характером зависимости диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля, вследствие чего имеет место нелинейная зависимость емкости конденсаторов от напряженности электрического поля; возможностью подбирать составы с очень высокими значениями диэлектрической проницаемости и вместе с тем с различной ее зависимостью от температуры и напряженность электрического поля.

К составам на основе титаната бария относятся твердые растворы титаната бария в других соединениях, например в титанате стронция ($SrTiO_3$), титанате кальция ($CaTiO_3$), станнате бария ($BaSnO_3$) и др.

Конденсаторная сегнетокерамика применяется для изготовления нелиненых конденсаторов, которые используют для диэлектических умножителей частоты, в усилителях напряжения и мощности, стабилизаторах.

Нелинейная сегнетокерамика обладает более резко выраженной нелинейной зависимостью диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля, чем у титаната бария.

Нелинейные диэлектрические конденсаторы, емкость которых зависит от приложенного напряжения, называются *варикондами* (слово «вариконд» произошло от слов «вариация» и «конденсатор»).

Вариконды выполняют в виде дисковых или пленочных плоских керамических конденсаторов.

В зависимости от области применения в варикондах используются два вида диэлектрической нелинейности: эффективная и реверсивная.

Эффективная нелинейность — это изменение емкости от амплитуды приложенного напряжения (синусоидального, импульсного или любой другой формы). Она существует лишь на низких частотах. На высоких частотах емкость вариконда практически не зависит от напряженности электрического поля.

Эффективную нелинейность используют в стабилизаторах переменного напряжения, устройствах искрогашения, для повышения контрастности электрических устройств изображения, индикаторов, телевизионных экранов.

Реверсивная нелинейность — это изменение емкости в переменном поле другим, управляющим электрическим полем. Управляющее напряжение прикладывается к вариконду одновременно с переменным. Управляющее поле может быть постоянным или медленноменяющимся. Частота напряжения управляющего поля меньше частоты напряжения переменного поля, а амплитуда управляющего напряжения выше амплитуды переменного напряжения.

Реверсивная нелинейность сегнетоэлектриков используется в диэлектрических усилителях, стабилизаторах напряжения, устройствах автоматики, работающих на низких частотах и не критичных к таким недостаткам, как большие потери, гистерезисный характер зависимости диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля и температурной и временной нестабильности.

Уменьшение толщины слоя керамики до нескольких десятков микрон позволяет получить пленочные вариконды, которые работают при низких напряжениях.

Терморезистивную сегнетокерамику по характеру электропроводности (удельное электрическое сопротивление $\rho < 109$ Ом · м) можно отнести к полупроводникам, однако благодаря спонтанной поляризации и фазовому переходу в точке Кюри терморезистивная сегнетокерамика обладает рядом свойств, которые не присущи полупроводникам. Например, позисторный эффект, который заключается в резком возрастании удельного электрического сопротивления ρ при повышении температуры вблизи точки Кюри. Он характерен для твердых растворов титаната бария — стронция, титанстанната бария и др. Из твердых растворов $BaTiO_3 — SrTiO_3$, $BaTiO_3 — PbTiO_3$, $SrTiO_3 — PbTiO_3$ изготавливают сопротивления терморезисторы-позисторы со скачкообразным ростом сопротивления, а для плавного увеличения удельного электрического сопротивления ρ используют твердые растворы $BaTiO_3 — BaSnO_3$, $BaTiO_3 — BaZrO_3$ и др.

Позисторы обладают номинальным сопротивлением от 10 Ом до 10 кОм; наибольшим температурным коэффициентом электрического сопротивления (ТКρ = (0,1...0,2) K^{-1}); температурным интервалом с наибольшим температурным коэффициентом электрического сопротивления (ТКρ составляет около 30 °С).

Позисторы используют для измерения и регулирования температуры, термокомпенсации радиосхем, в малогабаритных термостатах, стабилизаторах тока и др.

Сегнетоэлектрики с прямоугольной петлей гистерезиса применяют в запоминающих устройствах (ЗУ) электронно-вычислительных машин (ЭВМ). В отсутствие внешнего электрического поляризованный сегнетоэлектрик имеет два стабильных состояния с поляризованностями $+P_с$ и $-P_с$ (см. рис. 5.8). Одно из этих состояний в запоминающей ячейке ЭВМ соответствует хранению единицы, а второе — нуля. Меняя напряжение записи, сегнетоэлектрик можно переводить из одного состояния в другое. Основным требованием к материалам ЗУ является прямоугольность петли гистерезиса, которую определяют по формуле

$$K_{пр} = P_с / P_н ,$$

где $P_н$ — значение поляризованности в начале участка насыщения петли гистерезиса.

Коэффициент прямоугольности $K_{пр}$ всегда меньше единицы. Для материалов, из которых изготавливают запоминающие устройства, $K_{пр}$ = 0,85...0,95. Кроме того, материалы для ЗУ должны иметь малую коэрцитивную силу $P_с$, т. е. величину напряженности электрического поля E, которая необходима, чтобы изменить направление спонтанной поляризованности; большую остаточную поляризованность; высокое быстродействие, которое определяется временем переключения (переполяризации) сегнетодиэлектрика из одного состояния в другое, например из $+P_с$ в $-P_с$. Для лучших сегнетокерамических материалов быстродействие составляет десятки наносекунд.

Для изготовления ЗУ наиболее освоена керамика на основе твердых растворов цирконата — титаната свинца.

5.6.2. Пьезоэлектрики

Пьезоэлектрикам называются твердые анизотропные кристаллические вещества, обладающие пьезоэффектом. Пьезоэффект был открыт братьями Кюри в 1880 г.

Явление образования электрического заряда на поверхности соответствующих граней диэлектрика (поляризации) при его деформации под действием механических напряжений называется *прямым пьезоэлектрическим эффектом.*

Возникающая при этом поляризованность P прямо пропорциональна приложенному механическому напряжению σ:

$$P = d\sigma,$$

где d — коэффициент пропорциональности, называемый пьезоэлектрическим модулем, или пьезомодулем.

Пьезомодуль определяет поляризацию кристалла или плотность заряда на его обкладках при заданном приложенном механическом напряжении.

Изменение знака σ, т.е. замена растяжения сжатием, приводит к изменению знака поляризации P, т.е. к переполяризации.

Материалы с прямым пьезоэлектрическим эффектом используют для преобразования механических напряжений или смещений в электрические сигналы (звукосниматели, приемники ультразвука, датчики деформаций).

Изменение формы диэлектрика при изменении величины напряженности электрического поля называется *обратным пьезоэлектрическим эффектом.* При этом размеры диэлектрика меняются по линейному закону. Если такой пьезоэлектрик поместить в электрическое поле, то амплитуда механических колебаний будет меняться с частотой переменного поля. При совпадении частоты электрического поля и собственной частоты пьезоэлектрика амплитуда приобретает максимальное значение.

Обратный пьезоэффект используют для преобразования электрических сигналов в механические (акустистические излучатели, генераторы ультразвука).

Пьезокерамика. Сегнетокерамика является изотропным материалом и не обладает пьезоэффектом. Пьезоэлектрический эффект в сегнетоэлектриках создается в процессе выдержки ее в сильном постоянном электрическом поле при температуре 100... 150 °С в течение длительного времени (около 1 ч). Для этого на поверхность сегнетокерамики наносят серебряные электроды, к которым прикладывают напряжение из расчета нескольких киловольт на каждый сантиметр толщины образца. Под влиянием этого поля домены в образце ориентируются в направлении приложенного поля и закрепляются в этом направлении свободными зарядами противоположных знаков. После снятия поля и охлаждения в образце сохраняется устойчивая остаточная поляризация. При этом образец приобретает анизотропное текстурированное[1] строение. Это приводит к появлению пьезоэффекта.

---

[1] Текстура (*от лат.* textura) — особености строения твердого вещества, обусловленные характером расположения его составных частей (кристаллов, зерен и т.д.).

Поляризованная сегнетокерамика, предназначенная для использования ее пьезоэффекта, называется *пьезокерамикой.* Пьезокерамика представляет собой поликристаллическое вещество, поэтому результирующий пьезоэффект выражен в ней слабее, чем в монокристалле. Однако применение пьезокерамики обусловлено возможностью изготовления изделий любой формы и размеров, низкой стоимостью по сравнению с монокристаллами.

В зависимости от назначения пьезокерамические материалы подразделяют на четыре класса.

Материалы I класса применяют для изготовления высокочувствительных пьезоэлементов, работающих в режиме приема или излучения слабых механических колебаний. Так как механические и электрические напряжения при этом невелики, в этих изделиях используются сегнетомягкие материалы.

Материалы II класса предназначены для пьезоэлементов, которые работают в условиях сильных электрических и механических напряжений. В этом случае, чтобы исключить поляризацию пьезоэлемента внешним электрическим полем, применяют сегнетотвердые материалы. Из них изготавливают мощные источники ультразвука, системы зажигания.

Материалы III класса применяют в пьезоэлементах, которые должны обладать повышенной стабильностью частотных характеристик во времени и при изменении температуры.

Материалы IV класса используют в особых случаях, например когда требуется эксплуатация пьезоэлементов в условиях воздействия повышенных температур. В этом случае используют сегнетоэлектрики с высокой точкой Кюри (выше 300 °С), так как случайный перегрев пьезоэлемента выше точки Кюри ведет к потере им пьезоэлектрических свойств.

В качестве пьезокерамических материалов используют титанат бария и его производные, ниабат бария — свинца, цирконат — титанат свинца и его производные.

Пьезоэлектрические монокристаллы. Как уже отмечалось, пьезокерамика имеет поликристаллическую структуру, что делает невозможным ее применение на частотах свыше 10 МГц.

На высоких частотах (ВЧ) и сверхвысоких частотах (СВЧ) применяют только монокристаллические природные или синтетические пьезоэлектрики. К ним относятся кварц, ниобит лития ($LiNbO_3$), танталат лития ($LiTaO_3$), сфалерит (ZnS), сульфид кадмия (CdS), оксид цинка (ZnO) и др.

Кварц (горный хрусталь) — диоксид кремния (SiO_2), широко распространенный в природе минерал, который обладает высокими электрическими свойствами (тангенс угла диэлектрических потерь $tg\delta < 0{,}0001$); стабильностью частоты собственных колебаний; сравнительно небольшим значением пьезомодуля, мало зависящим от температуры и влажности окружающей среды; вы-

сокой твердостью и механической прочностью, что усложняет изготовление пластин заданных формы и размеров (их нарезают с помощью алмазных пил и обрабатывают на специальных шлифовальных станках); сильной анизотропией; высокой стоимостью.

Наряду с природными все шире используют синтетические кристаллы, которые имеют ряд преимуществ. Добротность пьезоэлементов из природного кварца резко падает при нагревании до температуры 250 °С, а пьезоэлементы из синтетического кварца сохраняют высокую механическую добротность при температуре до 500 °С.

Диоксид кремния представляет собой бесцветные прозрачные кристаллы в виде усеченных шестигранных призм (рис. 5.9). Кварц имеет три типа осей: главную оптическую Z, три электрические Y и три механические X. Ось Z проходит вдоль кристалла через вершины пирамид. Три оси X проходят через вершины шестиугольника в плоскости, перпендикулярной оси Z. Три оси Y проходят перпендикулярно сторонам того же шестиугольника. Пластины, применяемые для изготовления устройств, представляют собой вырезанные из кристалла срезы, ориентированные относительно осей X, Y, Z. Срезы кварца, перпендикулярные оси Z, не обладают пьезоэффектом. Поляризацию вдоль оси Y можно получить только за счет сдвига механических напряжений. Продольный пьезоэффект имеется только вдоль оси X. Однако наибольшее применение находят пластины косых срезов кристалла, грани которых наклонены по отношению к его осям.

Кварц применяют для стабилизации частоты генераторов электрических колебаний.

Ниобит лития ($LiNbO_3$) (точка Кюри $T_к$ = 1200 °С) и танталат лития ($LiTaO_3$) ($T_к$ = 610 °С) — синтетические кристаллы, которые часто используют вместо кварца. Они обладают более высокими, чем кварц, пьезоэлектрическими характеристиками, и их применение наиболее перспективно в диапазоне высоких и сверхвысоких частот.

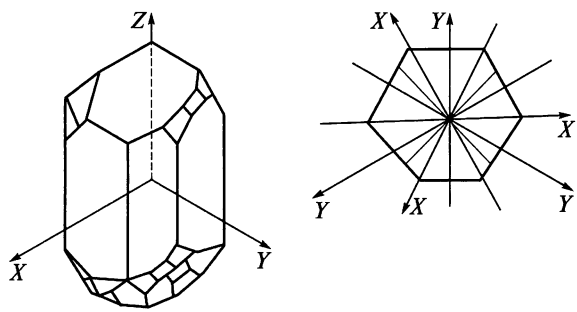


Рис. 5.9. Ориентация кристаллографических осей в кристалле кварца

Эти материалы применяют в основном в линиях задержки и фильтрах как объемных, так и поверхностных волн. Использование этих кристаллов вместо кварца позволяет снизить влияние паразитных колебаний; расширить полосу пропускания при меньших габаритных размерах; снизить сопротивление в полосе прозрачности.

Сфалерит (ZnS), сульфид кадмия (CdS), оксид цинка (ZnO) являются пьезополупроводниками, которые используют в основном для пленочных преобразователей электромагнитных колебаний в аккустические на высоких и сверхвысоких частотах (до 40 ГГц). Пленки подобных соединений напыляются в вакууме непосредственно на поверхность изделия, в котором необходимо возбуждать акустические волны.

5.6.3. Электреты

Электретами называются диэлектрики, которые длительное время создают в окружающем пространстве электрическое поле за счет предварительной электризации или поляризации.

Первые электреты были получены в 1920-е гг. Они представляют собой смеси восков и смол, расплав которых охлаждают в постоянном электрическом поле. При застывании поверхность электрета, обращенная к аноду, сохраняет отрицательный заряд, а противоположная поверхность сохраняет положительный заряд. Таким образом, возникают связанные поверхностные электрические заряды. Плотность этих зарядов со временем уменьшается, но затем образуются вторичные заряды противоположного знака. Для получения наиболее высокой плотности зарядов (примерно 0,3 к/м^2) необходимо создать напряженность электрического поля примерно $(10...12) \cdot 10^5$ В/м. При более высокой напряженности электрического поля происходит ионизация воздуха, что приводит к поверхностному перекрытию.

Электреты разрушаются при плавлении или воздействии сильного переменного электрического поля, ультразвука и поля высокой частоты.

Хранят органические электреты в закороченном состоянии, например упакованными в фольгу. При неправильном хранении или нахождении электрета в среде с относительной влажностью более 80 % происходит быстрое уменьшение плотности зарядов.

В зависимости от способа формирования заряда различают электроэлектреты, термоэлектреты, фотоэлектреты, радиоэлектреты и трибоэлектреты.

Электроэлектреты получают воздействием на диэлектрик только электрического поля при комнатной температуре. Свободные носители зарядов (ионы и электроны), ускоренные элект-

рическим полем, бомбардируют поверхность диэлектрика в промежутке между диэлектриком и электродом (рис. 5.10, *а*) и создают тем самым заряженный поверхностный слой.

Термоэлектреты получают при охлаждении нагретого или расплавленного диэлектрика в сильном электрическом поле. После охлаждения подвижность полярных молекул или свободных зарядов резко уменьшается и диэлектрик может сохранять остаточную поляризацию длительное время (рис. 5.10, *б*).

Фотоэлектреты получают при совместном действии электрического поля и световой энергии на материалы, обладающие фотопроводностью. После прекращения воздействия световой энергии носители разноименных зарядов оказываются «замороженными» у противоположных сторон диэлектрика, который превращается в электрет (рис. 5.10, *в*).

При условии хранения в темноте фотоэлектрики могут удерживать заряды от нескольких суток до нескольких месяцев.

Радиоэлектреты получают при воздействии на диэлектрик радиоактивного излучения (ускоренных заряженных частиц). В результате ударной ионизации поверхностного слоя или внедрения в поверхностный слой диэлектрика ускоренных заряженных частиц на поверхности диэлектрика образуется заряженный слой (рис. 5.10, *г*).

Трибоэлектреты получают при трении двух диэлектриков. При плотном контакте двух диэлектриков электроны диэлектрика с меньшей работой выхода переходят в диэлектрик с большей работой выхода (рис. 5.10, *д*).

С течением времени величина заряда электрета изменяется, что связано с разрушением остаточной поляризации. Время, в течение которого значение стабилизированного заряда уменьшается в

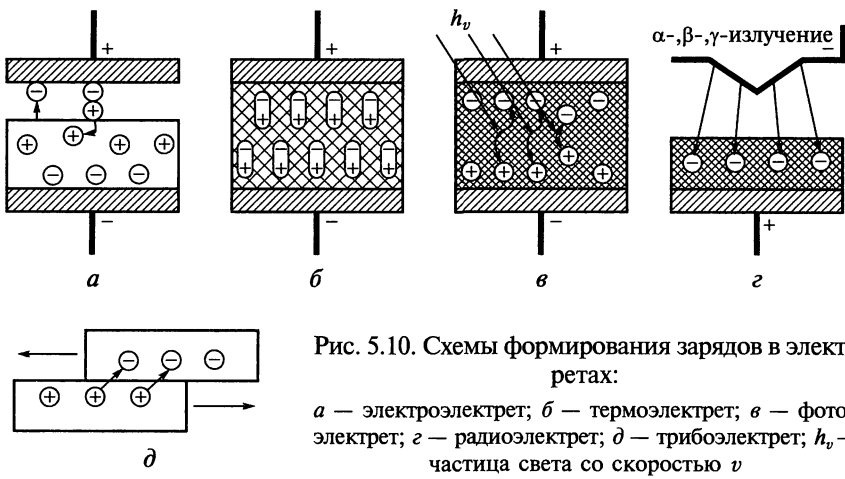


Рис. 5.10. Схемы формирования зарядов в электретах:

а — электроэлектрет; *б* — термоэлектрет; *в* — фотоэлектрет; *г* — радиоэлектрет; *д* — трибоэлектрет; h_v — частица света со скоростью v

2,72 раза, называется *временем жизни электрета*. Оно может составлять десятки лет, а для хороших электретов — сотни лет.

В качестве электретов могут использоваться как органические, так и неорганические материалы.

Электреты из органических материалов условно подразделяют на электреты, полученные из природных материалов, и электреты из синтетических материалов.

В качестве *природных материалов* для изготовления электретов используют смолы (канифоль, шеллак, янтарь) и их смеси, а также сахар, асфальт, эбонит, слюду и др. Эти электреты обладают низкой стабильностью величины заряда; очень высокой чувствительностью к условиям хранения; временем жизни не более одного года. Природные электреты практически не применяются для изготовления изделий радиоэлектроники.

В качестве *синтетических материалов* для изготовления электретов используют тонкие органические слабополярные и нейтральные полимерные пленки с высокими диэлектрическими свойствами (полиэтилентерафталат, поликарбонаты, полипропилен и др.). Синтетические электреты (пленочные) применяют в качестве мембран в микрофонах, в вибропреобразователях.

Электреты из неорганических материалов представляют собой группу электретов из титаносодержащей керамики, ситаллов, различных стекол (малощелочного боросиликатного, кварцевого и др.).

Электреты применяют при изготовлении электростатических вольтметров, элементов электрической памяти, дозиметров проникающей радиации, для световой записи информации на диэлектрическую пленку (аналогично записи на магнитную ленту).

5.6.4. Диэлектрики для оптической генерации

Атомы в молекулах располагаются на разных энергетических уровнях. Если возбужденный атом самопроизвольно переходит с более высокого энергетического уровня *2* на более низкий энергетический уровень *1*, то он излучает фотон, т.е. частицу света (рис. 5.11, *а*). Такое излучение называется *спонтанным* (*самопроизвольным*).

При этом энергия атома уменьшается на величину, определяемую по формуле

$$W = W_2 - W_1,$$

где W — энергия, на которую уменьшилась энергия электрона, перешедшего на более низкий энергетический уровень; W_2 — энергия более высокого энергетического уровня; W_1 — энергия более низкого энергетического уровня.

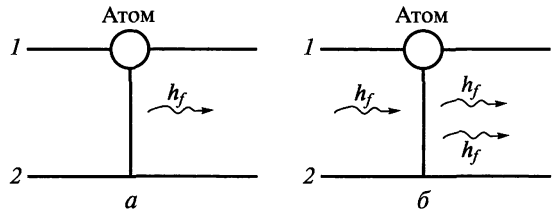


Рис. 5.11. Схемы квантовых переходов в двухуровневой системе:
а — спонтанное излучение; *б* — стимулированное излучение; *1* — нижний основной уровень; *2* — более высокий энергетический уровень; h_f — частица света с частотой *f*

Разница в энергии *W* излучается в виде кванта с частотой *f*, которая определяется из соотношения

$$f = W/h,$$

где *h* — постоянная Планка.

Спонтанные излучения различных атомов не связаны друг с другом, поэтому спонтанное излучение некогерентно[1].

Если на атом воздействовать фотоном извне, например спонтанно излученным фотоном соседнего атома, то излучение возбужденного атома называется *индуцированным*, или *стимулированным* (рис. 5.11, *б*). При этом испускаются одновременно два фотона с одинаковыми частотами. Если тело содержит много возбужденных атомов, то эти два фотона вынуждают к излучению и другие атомы. В этом случае суммарное излучение тела будет когерентным, т.е. излучения различных атомов связаны друг с другом.

На возможность стимулированного излучения наряду со спонтанным указал А. Эйнштейн, а первые приборы на основе стимулированного излучения были созданы в середине XX в. в бывшем СССР Н.Г. Басовым и А.М. Прохоровым, в США — Ч. Таунсом.

В нормальных условиях, т.е. условиях теплового равновесия, большинство частиц находится на нижнем энергетическом уровне. Случайно возбуждаемые атомы освобождаются от избыточной энергии спонтанным излучением и переходят на нижний энергетический уровень.

Для того чтобы получить когерентный, т.е. согласовано протекающий во времени, световой поток, необходимо заселить верх-

---

[1] Когерентность (от *лат.* cohaerentia — сцепление, связь) — согласованное протекание во времени нескольких колебательных или волновых процессов, разность фаз которых постоянна; когерентные волны при сложении либо усиливают, либо ослабляют друг друга (наблюдается интерференция волн).

[2] Инверсия (от *лат.* inversio — переворачивание, перестановка) — нарушение нормального порядка.

ний энергетический уровень избыточным количеством частиц. Этот процесс называется *обратной заселенностью*, или *инверсией*[2]. Электромагнитная волна с частотой f, проходя через среду с обратной заселенностью уровней, стимулирует переход частиц с этих уровней на нижние основные уровни. Выделяющиеся при этом кванты энергии стимулированного излучения увеличивают энергию внешней электромагнитной волны.

На этом явлении основана работа квантовых генераторов и усилителей.

Для создания обратной заселенности в двухуровневой системе на нее подают электромагнитное поле от внешнего источника с резонансной частотой $f = W/h$. Так как в исходном состоянии большинство частиц находилось на нижнем основном уровне *1*, то под действием электромагнитного поля происходит их частичное переселение на верхний уровень *2* и выравнивание числа частиц на уровнях *1* и *2*. Процесс возбуждения частиц их переселением на более высокие энергетические уровни с помощью внешнего поля называется накачкой, а внешнее поле — полем накачки.

После выключения внешнего поля накачки на верхнем уровне образуется избыточное число частиц по сравнению с равновесным и система становится подготовленой с стимулированному излучению.

Время, за которое система снова возвращается в равновесное состояние, называется *временем релаксации.*

Недостатком двухуровневой системы является нестабильность возбужденного состояния, так как за время релаксации система спонтанно переходит в основное состояние. Поэтому для работы квантовых приборов для генерации и усиления электромагнитных волн — мазеров (СВЧ диапазон) и лазеров (оптический диапазон) применяют четырехуровневые системы.

К активным диэлектрикам для квантовых приборов предъявляются следующие требования:

- оптическая однородность для уменьшения потерь излучения внутри диэлектрика;
- высокая теплопроводность, исключающая перегрев рабочего элемента;
- наибольший квантовый выход — отношение излученной энергии квантов на рабочей частоте к поглощенной от источника накачки;
- технологичность, т.е. способность диэлектрика приобретать требуемую форму.

В качестве активных диэлектриков для оптической генерации применяют большое количество твердых, жидких и газообразных материалов, содержащих активирующие примеси (ионы Cr^{3+}, Nd^{3+}, Fe^{3+}, Ni^{3+}, Cd^{3+}, U^{3+}).

Материалы для твердотельных лазеров. В качестве активного элемента твердотельных лазеров используют кристаллические диэлектрики, к которым относятся высокотемпературные монокристаллы оксидов (ZnO, Al_2O_3, TiO_2, SiO_2), вольфраматы, молибдаты, ниобаты и другие кислородные соединения; монокристаллы фторидов (CaF_2, BaF_2, LaF_3, MnF_2), а также стекла на основе кислородных соединений и фторидов. Наибольшее применение из монокристаллов получили рубин, иттрийалюминиевый гранат и флюорит кальция.

Рубин представляет собой кристалл Al_2O_3 бледно-розового цвета, в котором часть ионов алюминия Al^{3+} замещена ионами хрома Cr^{3+}.

Для активации рубина в расплав при вытягивании монокристалла вводится примерно 0,05 % оксида хрома. Ионы хрома замещают часть ионов алюминия и образуют в кристалле соответствующие энергетические уровни. Верхние уровни образуют полосы поглощения, куда забрасываются при накачке ионы хрома. На этих уровнях они находятся в возбужденном состоянии примерно 500 мкс, а затем большая их часть переходит на метастабильный[1] уровень. Этот переход не сопровождается излучением, так как выделяемая энергия рассеивается в объеме материала в виде теплоты. Время жизни этих частиц на метастабильном уровне сравнительно велико и составляет около 3000 мкс. Переход с метастабильного уровня на основной происходит в режиме генерирования с выделением энергии в виде остронаправленного тонкого луча фотонов.

Активированный рубин обладает высоким квантовым выходом (70 %); большой механической прочностью; высокой теплопроводностью; стойкостью к воздействию мощного излучения; химической стойкостью; возможностью получать сравнительно большие оптически однородные монокристаллы.

Иттрийалюминиевый гранат ($Y_3Al_5O_{12}$), легированный неодимом Nd^{3+}, обладает следующими свойствами: длина волны излучения — 1,06 мкм; высокая механическая прочность; хорошая теплопроводность; низкая пороговая энергия возбуждения.

Благодаря этим свойствам гранат используют в лазерах, работающих в режиме непрерывной генерации с выходной мощностью в несколько сот ватт, а также в частотном режиме с частотой повторения импульсов от 5 кГц до единиц гигагерц и в режиме одиночных импульсов с импульсной мощностью в десятки мегаватт.

---

[1] Метастабильное (от *гр.* meta — после... + стабильный) — относительно устойчивое состояние, из которого тело или система может перейти в более устойчивое состояние под действием внешних факторов или самопроизвольно.

Флюорит кальция (CaF_2) обычно активируют ураном. При концентрации U^{3+} около 0,05 % длина волны излучения составляет 2,5 мкм.

Специальные стекла активируют ионами редкоземельных металлов. Активированные стекла изготавливают из силикатных, фосфатных, боратных, фтористых, теллуровых, германиевых и других стекол. В качестве активатора в стекломассу чаще всего вводят 3,5 % оксида неодима Nd_2O_3. Такое его содержание обеспечивает высокую интенсивность излучения фотонов и относительно большое время жизни метастабильного состояния (до 1000 мкс). Для обеспечения фотохимической стойкости стекла в области ультрафиолетового излучения источника накачки в его состав вводят оксид тория (десятые доли процента).

Преимуществами активных элементов из активированных стекол являются высокая оптическая однородность активного материала; малые потери; технологичность, позволяющая изготавливать образцы больших размеров (1 м и более); возможность массово производить изделия с заданными свойствами; низкая стоимость.

По сравнению с кристаллическими веществами стекла обладают следующими недостатками: низкая теплопроводность; высокий температурный коэффициент линейного расширения, что ограничивает верхний предел мощности квантового прибора; сравнительно слабая фотохимическая устойчивость; ограниченная область прозрачности (0,33...4,5 мкм); большая ширина спектра излучения. Активные элементы из неодимных стекол изготавливают в виде стержней диаметром до 7 мм и длиной до 90 мм или жил из пучка волокон.

В качестве активного элемента лазеров применяют также ситаллы, которые занимают промежуточное положение между монокристаллами и стеклами.

Материалы для жидких лазеров. Они обладают следующими преимуществами по сравнению с лазерными кристаллами и стеклами:

- лазерные кристаллы и стекла изготавливают при высокой температуре, поэтому в них содержатся «замороженные» дефекты структуры, снижающие степень их оптического совершенства. Жидкости свободны от таких дефектов;
- предельная мощность лазеров зависит от их размеров, однако максимальные размеры монокристаллов ограничены, в то время как жидкости позволяют создать любой объем активной среды;
- при вспышке в твердотельных лазерах большой мощности рабочее тело стремиться расколоться, в жидкостях этого не происходит;
- в жидких структурах отсутствуют потери, связанные с неоднородностью и дефектностью структуры активного вещества. Жидкие активные среды обладают постоянными оптическими характеристиками;

• материалы для жидких оптических квантовых генераторов дешевле твердотельных и просты в изготовлении.

В качестве активных сред в жидких лазерах используют растворы неорганических редкоземельных соединений редкоземельных элементов, растворы дикетонатов редкоземельных элементов (европия, тербия) в органических растворителях.

В лазерах для исследовательских целей применяют растворы некоторых органических красителей (родамин, кумарин и др.), набор которых позволяет получать излучение с длиной волны 0,35...1,1 мкм. Лазеры на красителях производят с перестраиваемой частотой излучения, что дает возможность использовать их в спектроскопии.

Материалы для газовых лазеров. Эти материалы обладают наибольшим оптическим совершенством, так как молекулы газа значительно слабее взаимодействуют друг с другом, чем в жидкостях или твердых телах.

Газовые лазеры имеют следующие преимущества по сравнению с твердотельными и жидкими лазерами:

• для активирования газа используют электрическую накачку. Ток, протекающий через газ при его пробое, переводит молекулы в возбужденное состояние, а затем происходит их переход в основное состояние, которое сопровождается излучением;

• малая плотность газовой среды, вследствие чего энергетические уровни в спектре газов очень узкие;

• малая плотность газовой среды обеспечивает высокую оптическую однородность, пучок света в газе практически не рассеивается, поэтому излучение газовых лазеров характеризуется высокой монохроматичностью и направленностью.

К недостаткам газовых лазеров относятся невозможность получения больших мощностей излучения из-за малой плотности газовой активной среды.

В маломощных лазерах с высокой монохроматичностью излучения используют газы с низкой электрической прочностью. Необходимая система энергетических уровней обычно достигается в смеси газов. Так, гелий-неоновая смесь, возбуждаемая электрическим зарядом, излучает красный свет с длиной волны 0,63 мкм или инфракрасный свет с длиной волны 1,153 мкм.

При работе мощных лазеров инфракрасного диапазона используют колебательные и вращательные переходы молекулярных газов.

Для резки, сварки, лазерного упрочнения металлов производят лазеры на углекислом газе CO_2, непрерывная мощность излучения которых на длине волны 10,6 мкм достигает 1000 Вт и выше при коэффициенте полезного действия 10...30 %.

Газовые лазеры и мезеры используют для наиболее прецизионных измерений, например в эталонах длины и времени.

5.6.5. Электрооптические материалы

Для эффективного использования оптического излучения лазеров и других генераторов света необходимо управлять этим излучением. Для изменения основных параметров излучения (амплитуды, частоты, фазы, вектора поляризации и управления световым лучом) используют специальные устройства — модуляторы[1] лазерного излучения.

Модуляторы изготавливают из материалов, обладающих электрооптическим эффектом.

Электрооптический эффект заключается в изменении показателей преломления диэлектрика под воздействием электрического поля.

Зависимость показателей преломления от напряженности электрического поля может быть линейной и квадратичной. Следовательно, электрооптические материалы подразделяются на материалы с линейным электрооптическим эффектом и материалы с квадратичным электрооптическим эффектом.

Для характеристики электрооптического эффекта используют специальный параметр — полуволновое напряжение $U_{\lambda/2}$, представляющий собой величину прикладываемого напряжения, при котором фаза выходящего из кристалла света изменяется на 180°. Значение $U_{\lambda/2}$ для различных диэлектриков может составлять от единиц до десятков киловатт и зависит от длины волны света. Чем меньше значение $U_{\lambda/2}$, тем проще с помощью этого диэлектрика управлять параметрами светового излучения.

Материалы с линейным электрооптическим эффектом. Линейным электрооптическим эффектом обладают кристаллы, не имеющие центра симметрии.

Кристаллы, используемые в качестве модуляторов лазерного излучения, должны удовлетворять следующим требованиям:

- оптическая однородность, особенно в рабочем диапазоне температур;
- малое полуволновое напряжение $U_{\lambda/2}$;
- устойчивость к действию лазерного излучения и факторов окружающей среды;
- технологичность.

Промышленное применение нашли дигидрофосфат (KHPO4), дидейтерофосфат (KD_2PO_4), ниобат лития ($LiNbO_3$), титанат лития ($LiTaO_3$).

---

[1] Модуляция (от *лат.* modulatio — мерность, размерность) — изменение какого-либо параметра периодических колебаний высокой частоты (механических, электрических и т.д.) под воздействием других колебаний существенно более низкой (модулирующей) частоты; модуляция по виду подразделяется на амплитудную, частотную, фазовую, импульсную, широтную и др.

Дигидрофосфат (KH_2PO_4) и дидейтерофосфат (KD_2PO_4) выращивают из растворов и получают мягкие водорастворимые кристаллы больших размеров и высокого оптического качества. Они стойки к лазерному излучению и пропускают и модулируют без повреждения световые потоки плотностью более $3 \cdot 10^{12}$ Вт/м^2. Однако элементы этих кристаллов требуют специальных мер защиты при эксплуатации. Рабочие напряжения модуляторов из KD_2PO_4 ниже, чем из KH_2PO_4, но KD_2PO_4 дороже.

Выращиваемые из расплавов кристаллы из ниобата лития ($LiNbO_3$) и танталата лития ($LiTaO_3$) по сравнению с KH_2PO_4 и KD_2PO_4 более устойчивы к воздействиям внешней среды при эксплуатации, требуют меньших управляющих напряжений. Однако размеры получаемых кристаллов меньше и они оптически менее однородны, что ограничивает рабочие апертуры[1] устройств. Ниобат и танталат лития непрозрачны для ультрафиолетовой области и нестойки к лазерному излучению.

Материалы с квадратичным элетрооптическим эффектом. Квадратичным электорооптическим эффектом обладают кристаллы, имеющие центр симметрии, и изотропные среды (например, жидкости). К таким кристаллическим материалам относятся кристаллы перовскитов. Полуволновое напряжение кристаллов группы перовскитов значительно меньше, чем у кристаллов с линейным элетрооптическим эффектом. Однако применению этих кристаллов в системах модуляции и управления излучением препятствуют технологические трудности выращивания оптически однородных кристаллов. Среди жидкостей с квадратичным электрооптическим эффектом — нитробензол, сероуглерод и др.

В качестве электрооптического материала используют оптически прозрачную сегнетокерамику. Обычная керамика непрзрачна. Если для получения керамики использовать горячее прессование, то можно получить плотную, беспористую и прозрачную, как стекло, сегнетокерамику, которая обладает электрооптическими свойствами. Таким способом изготавливают оптически прозрачную сегнетокерамику системы ЦТСЛ $Pb\ (Zr_xTi_{1-x})\ O_3 + yLa_2O_3$, где x показывает относительное содержание атомов Zr, y — относительное содержание молекул оксида лантана. В зависимости от состава компонентов в системе ЦТСЛ может наблюдаться как линейный электрооптический эффект, так и ярко выраженный квадратичный эффект. Сегнетооптические материалы ЦТСЛ обладают низкой коэрцитивной силой и прямоугольной петлей гистерезиса и поэтому применимы в электрооптических запоминающих устройствах. Если к образцу приложить электрическое поле, то происходит изменение показателя преломления, которое со-

[1] Апертура (от *лат.* apertus — открытый) — действующее отверстие оптического прибора, определяемое размерами линз или диафрагмой.

храняется и после снятия поля благодаря тому, что в образце сохраняется остаточная поляризация.

Материалы с динамическим электрооптическим эффектом рассеяния света. Динамическим эффектом рассеяния света обладают материалы, у которых под воздействием внешнего электрического поля непрерывно хаотично изменяется показатель преломления диэлектрика. Эти материалы составляют особый класс электрооптических материалов, жидкокристаллическое состояние которых было открыто в 1888 г.

Жидкокристаллическое состояние — это термодинамически устойчивое агрегатное состояние, при котором вещество находится в промежуточном состоянии между твердым кристаллом и жидкостью и сохраняет анизотропию физических свойств твердых кристаллов и текучесть жидкостей. Жидкокристаллическое состояние существует лишь в определенном интервале температур между точкой кристаллизации и точкой превращения вещества в изотропную жидкость. При понижении температуры жидкий кристалл переходит в твердое состояние, а при повышении — превращается в изотропную жидкость.

Свойства жидких кристаллов сходны со свойствами сегнетоэлектриков. Как и сегнетоэлектрики, они разделены на области с одинаковыми направлениями осей молекул, которые называются доменами. Для многих из них в переменом поле характерны петли гистерезиса с ярко выженным насыщением. В точках фазового перехода диэлектрическая проницаемость ε имеет максимум, который исчезает с повышением частоты, как у дипольных сегнетодиэлекриков. Отличительными особенностями жидких кристаллов является большее время переориентации диполей по сравнению с сегнетоэлектриками, а также наличие петли гистерезиса и максимума диэлектрической проницаемости ε лишь на очень низких частотах — менее 1 Гц.

Жидкие кристаллы образуются органическими соединениями, молекулы которых обычно имеют удлиненную палочкообразную форму. По структуре жидкие кристаллы подразделяются на нематические, смектические и холестерические.

Нематические жидкие кристаллы получили название от слова «немос», что в переводе с греческого означает нить (рис. 5.12, *а*). Они обладают следующими свойствами:

- удлиненные молекулы имеют сильно вытянутую нитевидную конфигурацию;
- в равновесном состоянии молекулы ориентируются преимущественно вдоль оптической оси кристалла;
- межмолекулярные силы взаимодействуют очень слабо, что позволяет легко изменять структуру жидкого кристалла, ориентируя молекулы под влиянием внешних воздействий (температуры, электрического и магнитного поля, давления и т.д.);

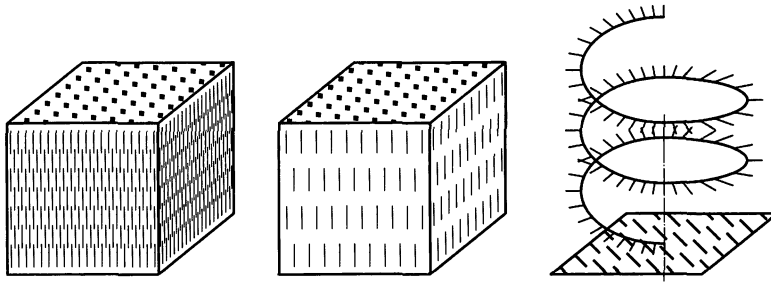


Рис. 5.12. Структуры жидких кристаллов:
а — нематических; *б* — смектических; *в* — холестерических

• оптическая и электрическая анизотропия, т. е. значения показателя преломления, диэлектрической и магнитной проницаемости, удельное сопротивление, вязкость и другие параметры в направлении вдоль больших осей молекулы и перпендикулярно ему различны.

Под действием слабого электрического поля оси молекул с высокой диэлектрической проницаемостью ε ориентируются параллельно полю. При достижении напряжения электрического поля некоторого порогового значения устойчивая доменная структура разрушается и возникает ячеистая. Появляется гидродинамическое течение. При дальнейшем повышении напряжения течение в жидкости становится турбулентным[1], а вещество — оптически неоднородным.

Прозрачный в исходном состоянии жидкий кристалл в таком неупорядоченном состоянии становится мутным, как матовое стекло, и рассеивает свет во всех направлениях. После снятия электрического поля эффект динамического рассеяния исчезает. Поле может быть как постоянным, так и переменным с низкой частотой (до $10^2 ... 10^4$ Гц, в зависимости от материала). Время, за которое устанавливается состояние динамического рассеяния, составляет 1...10 мс, а время, за которое оно исчезает после снятия электрического поля, 20...200 мс.

Время установления и исчезновения состояния динамического рассеяния характеризует быстродействие жидкокристаллических материалов. У индивидуальных жидкокристаллических соединений быстродействие выше, чем у смесей. Оно повышается с увеличением напряжения электрического поля.

Способность жидких кристаллов изменять интенсивность проходящего через них света под действием электрического поля ис-

[1] Турбулентный (от *лат.* turbulentus — беспорядочный) — вихревой; турбулентное течение — течение жидкости или газа, при котором происходит сильное перемещение движущейся жидкости (в отличие от ламинарного течения).

пользуют в устройствах оптической обработки информации, устройствах отображения информации (например, в малогабаритных устройствах с питанием от батареек: наручных часах, микрокалькуляторах и др.).

Жидкокристаллическая ячейка для построения буквенно-цифрового индикатора[1], в которой используют эффект динамического рассеяния, состоит из двух стеклянных пластинок.

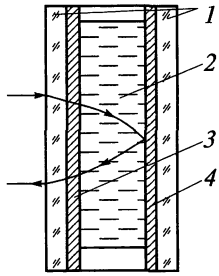


Рис. 5.13. Индикатор на жидких кристаллах:

1 — стеклянные пластины; *2* — жидкий кристалл; *3* — прозрачный электрод; *4* — зеркальный электрод

На внутреннюю поверхность одной пластинки наносят тонкий прозрачный слой электрода, а на внутреннюю поверхность другой пластины — тонкий слой зеркального электрода. Промежуток между стеклами, который составляет 5...50 мкм, заполняют жидким кристаллом, а по периметру герметизируют. При подаче порогового напряжения (обычно 8...50 В) молекулы жидкости в пространстве между электродами начинают вращаться и рассеивать падающий свет. Через прозрачный электрод виден яркий рисунок, нанесенный в виде букв, цифр или других знаков (рис. 5.13).

Жидкие кристаллы имеют довольно высокое удельное электрическое сопротивление, поэтому потребляемая на ячейку мощность не превышает 1 Вт/м^2, газоразрядный и люминофорный индикаторы потребляют 10^3 Вт/м^2, светодиоды — 10^5 Вт/м^2.

Жидкокристаллические индикаторы не только самые простые и дешевые, но и самые экономичные. В качестве нематических жидких кристаллов используют органические соединения азометины, сложные ароматические эфиры, а также их эвтектические[2] смеси.

Смектические жидкие кристаллы получили свое название от слова «смектос», что в переводе с греческого означает мыло.

В смектических жидких кристаллах параллельно ориентированные молекулы упакованы в слои (рис. 5.12, *б*) и поэтому имеют большую степень упорядоченности. Слоистая упаковка молекул создает анизотропию не только оптических, но и механических свойств, так как слои легко смещаются относительно друг друга. Некоторые жидкие кристаллы могут находиться и в нематической,

---

[1] Индикатор (от *лат.* indikator — указатель) — прибор, устройство, лемент, отображающий ход процесса или состояние объекта наблюдений, его качественные или количественные характеристики (например, время, расход жидкости, расстояние и др.).

[2] Эвтектика (от *гр.* eutektos — легко плавящийся) — тонкая смесь твердых веществ, одновременно выкристаллизовывающихся из расплава при температуре более низкой, чем температура плавления отдельных компонентов.

и в смектической фазах. При этом смектическая фаза расположена по температуре ближе к твердой фазе, чем нематическая. Например, *п*-гептилоксибензойная кислота до температуры 92 °С представляет собой твердый кристалл, в интервале температур 92... 98 °С она существует как смектический жидкий кристалл, в интервале температур 98... 146 °С — как анематический жидкий кристалл, а при температуре выше 146 °С переходит в изотропную жидкость.

К смектическим жидкокристаллическим материалам относятся мыльные растворы.

Холестерические жидкие кристаллы получили свое название от слова «желчь», что в переводе с греческого означает холестиерин.

В холестерических жидких кристаллах пластинчатые молекулы также укладываются в слои, но они выстраиваются по пространственной спирали, поэтому их ориентировка плавно меняется от слоя к слою (рис. 5.12, *в*).

На практике используют изменение оптических свойств холестерических жидких кристаллов при тепловом воздействии. К ним относятся в основном соединения холестеринов, т.е. полициклических спиртов растительного и животного происхождения из группы стеринов[1].

На основе жидких кристаллов изготавливают медицинские термометры; датчики температуры для контроля перегрева деталей и узлов; системы отображения информации в калькуляторах, часах, измерительных приборах автомобилей; преобразователи невидимого инфракрасного излучения в видимый свет.

Контрольные вопросы

1. Каковы основные электрические свойства диэлектриков?
2. Какие диэлектрики относятся к органическим?
3. Какими свойствами обладают термопластичные и термореактивные диэлектрики?
4. Из чего состоят пластмассы?
5. Какие диэлектрические материалы называются пленочными?
6. Что является сырьем для синтетических каучуков?
7. Какими свойствами обладает резина?
8. Чем отличаются друг от друга лаки, эмали и компаунды?
9. Как подразделяют флюсы по действию на соединяемые поверхности?
10. Где используют стекла, ситаллы и керамику?
11. Каковы достоинства и недостатки минеральных электроизоляционных масел?
12. Чем отличаются активные диэлектрики от обычных?

---

[1] Стерины (от *гр.* stereos — твердый) — органические вещества, содержащиеся в большинстве растений и животных в свободном виде (эргостерин, холестерин) либо в виде сложных эфиров с жирными кислотами.

Глава 6

МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Все вещества, помещенные в магнитное поле, намагничиваются, а некоторые из них сохраняют свою намагниченность и после прекращения действия магнитного поля.

Намагничивание связано с наличием магнитных моментов у частиц вещества (атомов). Суммарный магнитный момент атомов в единичном объеме материала называется *намагниченностью.* В зависимости от взаимодействия с магнитным полем все вещества подразделяются на слабомагнитные и сильномагнитные. Связь между намагниченностью материала и магнитным полем оценивается магнитной восприимчивостью.

Слабомагнитные материалы намагничиваются под действием внешнего поля незначительно. К ним относятся диамагнетики и парамагнетики.

Диамагнетики ослабляют внутри себя то магнитное поле, которое действует извне, так как их намагниченность направлена против внешнего поля. Диамагнетиками являются большинство органических соединений, а также ряд металлов (медь, серебро, золото, свинец и др.).

Парамагнетики при попадании в магнитное поле усиливают его внутри себя, так как направление их намагниченности совпадает с направлением внешнего поля. К парамагнетикам относятся алюминий, платина, титан и др.

Из-за своих магнитных свойств диамагнетики и парамагнетики не нашли широкого применения в технике.

Практическое применение в технике получили сильномагнитные материалы, которые под действием внешнего магнитного поля намагничиваются, т.е. становятся магнитами. К ним относятся ферромагнетики и ферримагнетики.

Ферромагнетики характеризуются не только способностью сильно намагничиваться даже в слабых магнитных полях, но и при определенной температуре (температуре Кюри) переходить в парамагнитное состояние, при котором их магнитная восприимчивость снижается на три-четыре порядка. К ферромагнетикам относят железо, никель, кобальт и их сплавы, а также сплавы хрома и марганца и др.

Ферримагнетики имеют свойства, во многом похожие на ферромагнетики, но значительно уступают им по величине предельной намагниченности. Они получили название от сложных оксид-

ных материалов — ферритов. Под ферритами понимают соединения оксида железа (Fe_2O_3) с оксидом металла (MeO) типа $MeO \cdot Fe_2O_3$. Магнитные свойства ферримагнетиков зависят от взаимного расположения в кристаллической решетке ионов железа и металла.

6.1. Основные характеристики магнитных материалов

Магнитные свойства материалов характеризуются кривой намагничивания, петлей гистерезиса, магнитной проницаемостью, потерями энергии при перемагничивании.

Кривая намагничивания. Это важнейшая характеристика магнитных материалов, которая показывает зависимость намагниченности или магнитной индукции материала от напряженности внешнего поля H. Магнитная индукция материала B_i, Тл, определяется по формуле

$$B_i = \mu_0 M,$$

где μ_0 — магнитная постоянная ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м); M — намагниченность, $А \cdot м^{-1}$.

Основная кривая намагничивания (рис. 6.1) имеет ряд характерных участков, которые можно условно выделить при намагничивании монокристалла ферромагнетика. Участок *I* кривой намагничивания соответствует процессу смещения границ менее благоприятно ориентированных доменов. На участке *II* происходит по-

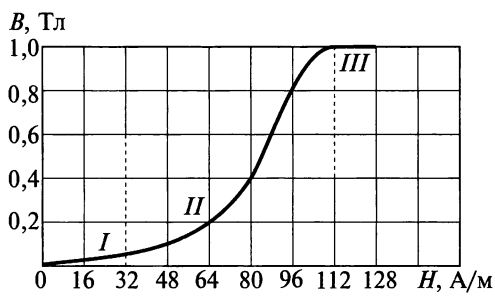


Рис. 6.1. Зависимость магнитной индукции B от напряженности магнитного поля H (основная кривая намагничивания) технически чистого железа (99,92 % Fe):

I — участок смещения границ менее благоприятно ориентированных доменов; *II* — участок поворота векторов намагниченности доменов в направлении внешнего магнитного поля; *III* — участок парапроцесса

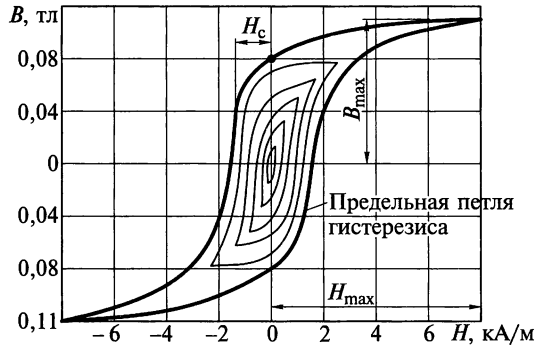


Рис. 6.2. Петли гистерезиса при различных значениях напряженности внешнего магнитного поля:

H_c — коэрцитивная сила

ворот векторов намагниченности доменов в направлении внешнего магнитного поля. Участок *III* соответствует парапроцессу, т. е. завершающему этапу процесса намагничивания, когда сильное магнитное поле поворачивает в направлении своего действия ориентированные магнитные моменты доменов ферромагнетика.

Основная (коммутационная) кривая намагничивания представляет собой геометрическое место вершин петель гистерезиса, полученных при циклическом перемагничивании (рис. 6.2) и отражает изменение магнитной индукции B в зависимости от напряженности магнитного поля H, которое создается в материале при намагничивании. Напряженность магнитного поля в образце в виде тороида, когда магнитная цепь замкнута, равна напряженности внешнего поля. В разомкнутой магнитной цепи на концах образца появляются магнитные полюса, создающие размагничивающее поле H. Разница между магнитными напряженностями внешнего и размагничивающего полей определяет внутреннюю магнитную напряженность H материала.

Петля гистерезиса. При циклическом изменении напряженности постоянного магнитного поля от 0 до $+H$, от $+H$ до $-H$ и снова от $-H$ до $+H$ кривая изменения индукции (кривая перемагничивания) имеет форму замкнутой кривой — петли гистерезиса. Для слабых полей петля гистерезиса имеет вид эллипса (см. рис. 6.2). При увеличении значения напряженности магнитного поля H получают серию заключенных одна в другую промежуточных петель гистерезиса. Когда все векторы намагниченности доменов сориентируются вдоль направления поля, процесс намагничивания закончится состоянием технического насыщения намагниченности материала. Петля гистерезиса, полученная при условии насыщения намагничивания, называется *предельной петлей гистерезиса*. Она характеризуется максимально достигнутым значе-

нием индукции B_s, называемым *индукцией насыщения*. При уменьшении напряженности магнитного поля от $+H$ до 0 магнитная индукция сохраняет остаточную индукцию B_c. Чтобы получить остаточную магнитную индукцию, равную нулю, необходимо приложить противоположно направленное размагничивающее поле определенной напряженности $-H_c$. Отрицательная напряженность магнитного поля $-H_c$ называется *коэрцитивной силой* материала. При достижении напряженности магнитного поля значения $-H$, а затем 0 вновь возникает остаточная индукция $-B_c$. Если повысить напряженность магнитного поля до $+H_c$, то остаточная магнитная индукция B_c будет равна нулю.

Площадь гистерезисных петель в промежуточных и предельном состояниях характеризует рассеивание электрической энергии в процессе перемагничивания материала, т. е. потери на гистерезис. Площадь гистерезисной петли зависит от свойств материала, его геометрических размеров и частоты перемагничивания.

По предельной петле гистерезиса определяют такие характеристики магнитных материалов, как индукцию насыщения B_s, остаточную индукцию B_c, коэрцитивную силу H_c.

Магнитная проницаемость. Для характеристики поведения магнитных материалов в поле с напряженностью H пользуются понятиями абсолютной магнитной проницаемости μ_a, Гн/м, и относительной магнитной проницаемости (магнитной постоянной, равной 1,257 мкГн/м) μ_o:

$$\mu_a = B/H;$$
$$\mu = B/(\mu_o H) = \mu_a/\mu_o.$$

Наиболее часто используют понятия нормальной μ, начальной $\mu_н$, максимальной μ_{max}, дифференциальной $\mu_{диф}$ и импульсной $\mu_и$ магнитной проницаемости.

Относительную магнитную проницаемость материала μ получают по основной кривой намагничивания (для простоты слово «относительная» не упоминается).

Магнитную проницаемость при $H = 0$ называют начальной магнитной проницаемостью. Ее значение определяется при очень слабых полях (примерно 0,1 А/м).

Максимум на кривой проницаемости, соответствующий участку *II* кривой намагничивания (см. рис. 6.2), характеризуется значением максимальной магнитной проницаемости μ_{max}. Начальная и максимальная магнитные проницаемости представляют собой частные случаи нормальной магнитной проницаемости. Их значения наряду с B_s, B_c и H_c являются важнейшими параметрами магнитного материала. В сильных полях в области насыщения магнитная проницаемость стремится к единице.

Потери энергии при перемагничивании. Потери при перемагничивании — это необратимые потери электрической энергии, которая выделяется в материале в виде тепла.

Потери на перемагничивание магнитного материала складывается из потерь на гистерезис и динамических потерь. Потери на гистерезис создаются в процессе смещения стенок доменов на начальной стадии намагничивания. Вследствие неоднородности структуры магнитного материала на перемещение стенок доменов затрачивается магнитная энергия.

Потери энергии на гистерезис определяют из соотношения

$$P_{\text{г}} = af,$$

где a — коэффициент, зависящий от свойств и объема материала; f — частота тока, Гц.

Динамические потери $P_{\text{в.т}}$ вызываются частично вихревыми токами, которые возникают при изменении направления и напряженности магнитного поля. Они также рассеивают энергию, которая определяется из выражения

$$P_{\text{в.т}} = bf^2,$$

где b — коэффициент, зависящий от удельного электрического сопротивления, объема и геометрических размеров образца.

Потери на вихревые токи из-за квадратичной зависимости от частоты поля превосходят потери на гистерезис на высоких частотах.

К динамическим потерям относятся также потери на последействие $P_{\text{п}}$, которые связаны с остаточным изменением магнитного состояния после изменения напряженности магнитного поля. Они зависят от состава и термической обработки магнитного материала и проявляются на высоких частотах. Потери на последействие (магнитную вязкость) необходимо учитывать при использовании ферромагнетиков в импульсном режиме.

Общие потери в магнитном материале определяются суммой всех потерь:

$$P = P_{\text{г}} + P_{\text{в.т}} + P_{\text{п}}.$$

6.2. Классификация магнитных материалов

Электрорадиоматериалы, применяемые в технике с учетом их магнитных свойств, подразделяют на магнитомягкие и магнитотвердые.

Термины «магнитомягкие» и «магнитотвердые» не относятся к механическим свойствам материала. Некоторые механически твер-

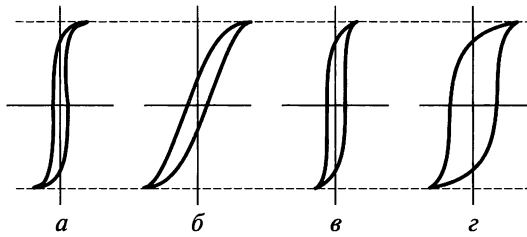


Рис. 6.3. Петли гистерезиса:

а, *б* — магнитомягких материалов (округлая петля); *в* — магнитомягких материалов (прямоугольная петля); *г* — магнитотвердых материалов

дые материалы являются магнитомягкими, а механически мягкие материалы могут относиться к магнитотвердым. Основанием для подразделения магнитных материалов на магнитомягкие и магнитотвердые являются следующие особенности. Процессы намагничивания материалов обеих групп протекают одинаково: на первом этапе происходит смещение границ доменов, на втором — вращение магнитных моментов доменов в направлении намагничивающего поля, на третьем — парапроцесс. Согласно кривой намагничивания смещение границ доменов требует меньших энергетических затрат, чем процессы вращения магнитных моментов и парапроцессов. В магнитомягких материалах намагничивание происходит в основном за счет смещения границ доменов. Магнитотвердые материалы намагничиваются преимущественно за счет вращения векторов намагничивания и парапроцесса.

Форма петли гистерезиса обеих групп материалов (рис. 6.3), индукция насыщения B_s и остаточная индукция B_c примерно одинаковы, однако разница коэрцитивных сил H_c достигает очень большого значения. Так, для магнитотвердых материалов наибольшая коэрцитивная сила $H_c = 800$ кА/м, а для магнитомягких материалов наименьшая коэрцитивная сила $H_c = 0{,}4$ А/м, т.е. отличается в $2 \cdot 10^6$ раз.

Магнитомягкие материалы имеют малое значение коэрцитивной силы H_c, поэтому способны намагничиваться до насыщения даже в слабых магнитных полях. Они обладают следующими свойствами:

- узкая петля гистерезиса небольшой площади при высоких значениях индукции и небольшой коэрцитивной силе $H_c < 4$ кА/м (см. рис. 6.3, *а*, *б*, *в*);
- однородность структуры;
- минимальные механические напряжения;
- минимальное количество примесей и включений;
- незначительная кристаллографическая анизотропия.

Магнитомягкие материалы с округлой петлей гистерезиса применяют для работы в низкочастотных магнитных полях. Магнит-

ные материалы с прямоугольной петлей гистерезиса применяют для изготовления устройств магнитной памяти.

Магнитотвердые материалы имеют большие значения коэрцитивной силы H_c, трудно намагничиваются, но способны длительное время сохранять намагниченность. Они обладают широкой петлей гистерезиса с большой коэрцитивной слой $H_c < 4$ кА/м (рис. 6.3, *г*) и наличием однодоменных структур, возникающих в небольших объемах магнитного вещества. Магнитотвердые материалы служат для изготовления постоянных магнитов.

Особую группу составляют материалы особого назначения, которые имеют сравнительно узкую область применения.

6.3. Магнитотвердые материалы

К магнитотвердым материалам относятся магнитные материалы с широкой петлей гистерезиса и большой коэрцитивной силой H_c (см. рис. 6.3, *г*).

Основными характеристиками магнитотвердых материалов являются коэрцитивная сила H_c, остаточная индукция B_c максимальная удельная магнитная энергия, отдаваемая во внешнее пространство $\omega_{max.}$

Магнитная проницаемость μ у магнитотвердых материалов значительно меньше, чем у магнитомягких. Чем «тверже» магнитный материал, т.е. чем выше его коэрцитивная сила H_c, тем меньше его магнитная проницаемость.

Влияние температуры на остаточную магнитную индукцию B_r, которая соответствует максимальному значению магнитной индукции для данного материала B_{max}, оценивается температурным коэффициентом остаточной магнитной индукции α_B, K^{-1}:

$$\alpha_B = \frac{(B_r)_2 - (B_r)_1}{(B_r)_1 (T_2 - T_1)},$$

где $(B_r)_2$, $(B_r)_1$ — значения остаточной индукции материала соответственно при температурах T_2 и T_1.

Максимальная удельная магнитная энергия ω_{max} является важнейшим параметром при оценке качества магнитотвердых материалов.

Максимальная удельная магнитная энергия ω_{max}, Дж/м^2, определяется по формуле

$$\omega_{max} = (BH)_{max}/2.$$

Постоянный магнит при замкнутом магнитопроводе практически не отдает энергию во внешнее пространство, так как почти все магнитные силовые линии замыкаются внутри сердечника и

магнитное поле вне сердечника отсутствует. Для использования магнитной энергии постоянных магнитов в замкнутом магнитопроводе создают воздушный зазор определенных размеров и конфигурации, магнитное поле в котором используют для технических целей.

Магнитный поток постоянного магнита с течением времени уменьшается. Это явление называется *старением магнита*. Старение может быть обратимым и необратимым.

В случае обратимого старения при воздействии на постоянный магнит ударов, толчков, резких колебаний температуры, внешних постоянных полей происходит снижение его остаточной магнитной индукции B_r на 1...3 %. При повторном намагничивании свойства таких магнитов восстанавливаются.

Если со временем в постоянном магните произошли структурные изменения, то повторное намагничивание не устраняет необратимого старения.

По назначению магнитотвердые материалы подразделяют на материалы для постоянных магнитов и материалы для записи и хранения информации (звуковой, цифровой, видеоинформации и др.).

По составу и способу получения магнитотвердые материалы подразделяют на литые материалы на основе сплавов, порошковые магнитотвердые материалы (постоянные магниты) и прочие магнитотвердые материалы.

Литые материалы на основе сплавов. Эти материалы имеют основой сплавы железо—никель—алюминий (Fe—Ni—Al) и железо—никель—кобальт (Fe—Ni—Co) и применяются для изготовления постоянных магнитов. Эти сплавы относятся к прецизионным, так как их качество в решающей степени определяется строгим соблюдением технологических факторов.

Магнитотвердые литые материалы получают в результате дисперсионного твердения сплава при его охлаждении с определенной скоростью от температуры плавления до температуры начала распада. В процессе твердения происходит высокотемпературный распад твердого раствора на β-фазу и β_2-фазу. По составу β-фаза близка к чистому железу, которое обладает сильно выраженными магнитными свойствами. Она выделяется в виде пластинок однодоменной толщины. По составу β_2-фаза близка к интерметаллическому соединению никель—алюминий (Ni—Al), обладающему низкими магнитными свойствами.

В результате получают систему, состоящую из немагнитной фазы β_2 с однодоменными сильномагнитными включениями фазы β, которая обладает большой коэрцитивной силой H_c. Такие сплавы не применяют из-за сравнительно слабых магнитных свойств. Наиболее распространенными являются сплавы железо—никель—алюминий, легированные медью (Cu) и кобальтом (Co).

Марки этих материалов содержат буквы Ю и Н, указывающие на наличие в них алюминия и никеля. При использовании легирующих металлов в обозначение марок вводят дополнительные буквы, которые соответствуют этим металлам (например, сплав системы железо — никель — алюминий, легированный кобальтом, марки ЮНДК).

Бескобальтовые сплавы обладают относительно низкими магнитными свойствами, но они являются самыми дешевыми.

Кобальтовые сплавы применяют для изготовления изделий, которые требуют материалов с относительно высокими магнитными свойствами и магнитной изотропностью.

Высококобальтовые сплавы представляют собой сплавы с магнитной или с магнитной и кристаллической текстурой, содержащие более 15 % кобальта.

Сплавы с магнитной текстурой получают в результате охлаждения сплава в магнитном поле с напряженностью 160...280 кА/м от высоких температур (1250...1300 °С) до температуры приблизительно 500 °С. Полученный сплав приобретает улучшенные магнитные характеристики лишь в направлении действия поля, т.е. материал становится магнитоанизотропным.

Для сплавов, содержащих 12 % кобальта, термомагнитная обработка увеличивает магнитную энергию приблизительно на 20 %, а для сплавов, содержащих 20...25 % кобальта, — на 80 % и более.

Термомагнитная обработка повышает температуру начала дисперсного распада с 950 °С в сплаве без кобальта до 800 °С в сплаве, содержащем 24 % кобальта.

В результате термомагнитной обработки у высококобальтовых сплавов повышается также температура точки Кюри с 730 до 850 °С.

Кристаллическую текстуру получают в процессе особых условий охлаждения сплавов. В результате получают магниты с особой макроструктурой в виде столбчатых кристаллов, ориентированных в направлении легкого намагничивания. Это повышает магнитные свойства сплавов. Магнитная энергия повышается на 60...70 %. Увеличиваются коэрцитивная сила H_c, остаточная магнитная индукция B_r и коэффициент выпуклости кривой размагничивания материала:

$$\gamma = \frac{(BH)_{max}}{B_r H_c}.$$

Высококобальтовые текстурированные сплавы применяют для изготовления малогабаритных магнитных изделий, требующих сильных магнитных свойств и магнитной анизотропии.

Недостатками высококобальтовых материалов являются высокая твердость и хрупкость, которые значительно осложняют их механическую обработку.

Порошковые магнитотвердые материалы (постоянные магниты). Порошковые магнитотвердые материалы применяют для изготовления миниатюрных постоянных магнитов сложной формы. Их подразделяют на металлокерамические, металлопластические, оксидные и микропорошковые.

Металлокерамические магниты по магнитным свойствам лишь немного уступают литым магнитам, но дороже их.

Получают металлокерамические магниты в результате прессования металлических порошков без связующего материала и спекания их при высоких температурах. Для порошков используют сплавы ЮНДК (сплав системы Fe—Ni—Al, легированный кобальтом); на основе платины (Pt—Co, Pt—Fe); на основе редкоземельных металлов.

Металлокерамические магниты на основе сплавов ЮНДК обладают магнитными свойствами по параметрам B_r и ω_{max} на 10...20 % ниже, чем у литых магнитов, благодаря повышенной до 5 % пористости спеченного порошкового материала; по механической прочности они в 3—6 раз превосходят литые.

Магниты на основе платиновых сплавов обладают высокими значениями коэрцитивной силы H_c, которые в 1,5—2 раза выше H_c бариевых магнитов; высокой стабильностью параметров; по максимальной удельной магнитной энергии ω_{max} они сравнимы со сплавом ЮНДК 24.

Сплавы на основе редкоземельных металлов (РЗМ) и урана при определенных соотношениях компонентов обладают очень высокими значениями коэрцитивной силы H_c (предельное теоретическое значение составляет 1032 кА/м) и рекордными значения максимальной удельной магнитной энергии ω_{max} (предельное теоретическое значение достигает 112 кДж/м^3).

Среди сплавов на основе редкоземельных металлов наибольшее значение имеют интерметаллические соединения типа RCO_5, где R — редкоземельный металл. В марке соединения буква К означает кобальт, С — самарий, П — празеодим.

Сплавы на основе редкоземельных металлов получают холодным прессованием порошка сплава RCO_5 до высокой степени плотности, спеканием брикетов из порошков в присутствии жидкой фазы и литьем многокомпонентных сплавов, в которых кобальт замещен медью и железом.

Металлопластические магниты имеют пониженные магнитные свойства по сравнению с литыми магнитами, однако они обладают большим электрическим сопротивлением, малой плотностью, меньшей стоимостью.

Получают металлопластичные магниты, как и металлокерамические, из металлических порошков, которые прессуют вместе с изолирующей связкой и нагревают до невысоких температур, необходимых для полимеризации связующего вещества.

Оксидными магнитами являются магниты на основе ферритов бария ($BO \cdot 6Fe_2O_3$), кобальта ($CoO \cdot Fe_2O_3$) и железа.

Бариевые магниты обладают следующими свойствами:

- остаточная магнитная индукция B_r в 2—4 раза меньше, чем у литых магнитов;
- большая коэрцитивная сила H_c, что придает им повышенную стабильность при воздействии внешних магнитных полей, ударов и толчков;
- плотность D примерно в 1,5 раза меньше плотности сплавов типа ЮНДК, что существенно снижает массу магнитных систем;
- удельное электрическое сопротивление ρ ($10^4 ... 10^7$ Ом · м) в миллионы раз выше, чем сопротивление магнитотвердых сплавов, поэтому ферриты бария используют в цепях, подвергающихся воздействию высокочастотных полей;
- не содержат дефицитных и дорогих металлов, поэтому по стоимости бариевые магниты примерно в 10 раз дешевле магнитов из сплавов ЮНДК.

К недостаткам бариевых магнитов относятся:

- плохие механические свойства (высокие хрупкость и твердость);
- сильная зависимость магнитных свойств от температуры (температурный коэффициент остаточной магнитной индукции ТКB_r в 10 раз больше, чем ТКB_r литых магнитов);
- эффект необратимой потери магнитных свойств после охлаждения магнита до температуры –60 °С и ниже (после охлаждения и последующего нагревания до первоначальной температуры магнитные свойства не восстанавливаются).

В отличие от технологии изготовления магнитомягких ферритов после второго сухого помола для лучшего измельчения частиц исходного сырья производят мокрый помол. Полученную массу отстаивают, заливают в пресс-формы и затем прессуют в магнитном поле при медленном увеличении давления и одновременной откачке воды. После прессования изделие размагничивают, для чего включают и выключают ток, который имеет обратное по сравнению с намагничивающим током направление.

Кроме мокрого для изготовления бариевых магнитов применяют также сухое прессование.

Промышленность выпускает бариевые изотропные (БИ) и бариевые анизотропные (БА) магниты.

Кобальтовые магниты обладают следующими свойствами:

- более высокая стабильность параметров, чем у бариевых;
- температурный гистерезис, т. е. зависимость магнитных свойств от температуры, который проявляется не в области отрицательных температур, как у бариевых магнитов, а при нагревании до температуры выше 80 °С;

• из-за большой хрупкости и низкой механической прочности их часто крепят с помощью клея;

• высокая стоимость.

Технология изготовления кобальтовых магнитов отличается от технологии получения бариевых ферритов операцией термомагнитной обработки, которая состоит в нагревании спеченных магнитов до температуры 300...350 °С в течение 1,5 ч и охлаждении в магнитном поле в течение 2 ч.

Микропорошковые магниты марганец—висмут (Mn—Bi) получают прессованием специально подготовленного микропорошка. Для этого марганцевовисмутовый сплав (23 % Mn, 77 % Bi) подвергают механическому дроблению до получения частиц однодоменных размеров (5...8 мкм). Пропуская порошок через магнитный сепаратор, отделяют ферромагнитную фазу Mn—Bi от немагнитных частиц марганца и висмута. В результате прессования микропорошка ферромагнитной фазы при температуре примерно 300 °С в магнитном поле получают магниты, которые состоят из отдельных частиц с одинаковой ориентацией осей легкого намагничивания; сохраняют магнитные свойства только до температуры не ниже 20 °С (при понижении температуры свойства быстро ухудшаются и для их восстановления необходимо повторное намагничивание), что существенно ограничивает их применение.

Железные и железокобальтовые магниты из микропорошков железа (Fe) и железокобальта (Fe—Co) изготавливают с применением химических способов получения частиц нужного размера (0,01...0,1). Из полученного порошка магниты прессуют и пропитывают раствором смол. Пропитка повышает коррозионную стойкость железосодержащих магнитов.

Прочие магнитотвердые материалы. К этой группе относятся материалы, которые имеют узкоспециальное применение: пластически деформируемые сплавы, эластичные магниты, магнитные носители информации, жидкие магниты.

Пластически деформируемые сплавы обладают хорошими пластическими свойствами; хорошо поддаются всем видам механической обработки (хорошо штампуются, режутся ножницами, обрабатываются на всех металлорежущих станках); имеют высокую стоимость.

Кунифе — медь—никель—железо (Cu—Ni—Fe) — обладают анизотропностью (намагничиваются в направлении прокатки). Они применяются в виде проволоки с малым диаметром и штамповок.

Викаллой — кобальт—ванадий (Co—V) — получают в виде высокопрочной магнитной ленты и проволоки. Из него изготавливают очень мелкие магниты сложной конфигурации.

Эластичные магниты представляют собой магниты на резиновой основе с наполнителем из мелкого порошка магнитотвердого материала. В качестве магнитотвердого материала чаще

используют феррит бария. Они позволяют получать изделия любой формы, которую допускает технология изготовления деталей из резины; имеют высокую технологичность (легко режутся ножницами, штампуются, сгибаются, скручиваются) и невысокую стоимость.

«Магнитную резину» применяют в качестве листов магнитной памяти для ЭВМ, отклоняющих систем в телевидении, корректирующих систем.

Магнитные носители информации при перемещении создают в устройстве считывания информации переменное магнитное поле, которое изменяется во времени так же, как записываемый сигнал.

Магнитные материалы для носителей информации должны отвечать следующим требованиям:

- высокая остаточная магнитная индукция B_r для повышения уровня считываемого сигнала;
- для уменьшения эффекта саморазмагничивания, приводящего к потере записанной информации, значение коэрцитивной силы H_c должно быть как можно более высоким;
- для облегчения процесса стирания записи желательно малое значение коэрцитивной силы H_c, что противоречит предыдущему требованию;
- большие значения коэффициента выпуклости $K_{вып} = (BH)_{max} / /B_rH_c$, что удовлетворяет сочетанию требований высокой остаточной магнитной индукции B_r и минимальной чувствительности к саморазмагничиванию;
- высокая температурная и временная стабильность магнитных свойств.

Материалами для магнитных носителей информации являются металлические ленты и проволока из магнитотвердых материалов, сплошные металлические, биметаллические или пластмассовые ленты и магнитные порошки, которые наносятся на ленты, металлические диски и барабаны, магнитная резина и др.

Сплошные металлические ленты и проволоку из викаллоя используют в основном в специальных целях и при работе в широком диапазоне температур. Проволока из нержавеющей стали толщиной 0,1 мм обладает коэрцитивной силой H_c = 32 кА/м, остаточной индукцией B_r = 0,7 Т и усилием разрыва 15 Н.

Основными недостатками данного типа материалов являются трудность монтажа записи, быстрый износ записывающих и воспроизводящих устройств и высокая стоимость.

Свойства лент, дисков и барабанов с покрытием магнитными порошками зависят от свойств исходных материалов (остаточная намагниченность порошка B_r должна быть по возможности более высокой); степени измельчения частиц (размеры частиц колеблются от долей микрометра до единиц микрометров); объемной

плотности магнитного материала в рабочем слое; ориентации частиц с анизотропией формы; толщины рабочего слоя порошка (он должен быть максимально тонким); свойств металлической ленты (она должна быть гладкой и гибкой для обеспечения максимального магнитного контакта между магнитными материалами ленты и устройствами считывания).

Несмотря на то что ленты на пластмассовой основе обеспечивают меньший сигнал по сравнению с лентами на металлической основе, они находят наиболее широкое распространение. В качестве основы для таких лент используют ацетилцеллюлозную или лавсановую ленту толщиной 20...50 мкм, которую изготавливают гибкой и гладкой, так как шероховатость может быть причиной шумов при записи и воспроизведении сигнала.

В качестве магнитных порошков используют оксиды железа Fe_2O_3 и Fe_3O_4, магнитотвердые ферриты, железоникельалюминиевые сплавы, которые являются доступными и дешевыми материалами.

Жидкие магниты представляют собой жидкость, наполненную мельчайшими частицами магнитотвердого материала. Жидкие магниты на кремнийорганической основе не расслаиваются под действием даже сильных магнитных полей, сохраняют работоспособность в диапазоне температур от –70 до + 150 °С.

6.4. Магнитомягкие материалы

Основным видом потерь в магнитомягких материалах являются потери на вихревые токи, которые для листового образца пропорциональны квадрату частоты перемагничивания. Это явление связано с магнитным поверхностным эффектом, суть которого состоит в следующем. В магнитомягком материале магнитное поле вытесняется в поверхностные слои листа и магнитная индукция распределяется в сечении листа так, что центральная часть намагничивается слабее, чем поверхностные слои. При этом магнитная индукция снижается тем больше, чем выше частота перемагничивания.

Для уменьшения потерь на вихревые токи необходимо снижать толщину отдельных листов магнитного материала, так как при уменьшении толщины листа магнитный поверхностный эффект проявляется слабее; применять магнитные материалы с повышенным удельным электрическим сопротивлением ρ, так как чем оно больше, тем на более высоких частотах можно использовать материал.

Исходя из этих особенностей магнитомягкие материалы подразделяют на материалы для постоянных и низкочастотных магнитных полей и материалы для высокочастотных магнитных полей.

6.4.1. Магнитомягкие материалы для постоянных и низкочастотных магнитных полей

В постоянных и низкочастотных магнитных полях (на частотах до единиц килогерц) применяют металлические магнитомягкие материалы: технически чистое, электролитическое, карбонильное железо; низкоуглеродистую электротехническую сталь; кремнистую электротехническую сталь; пермаллои (железоникелевые сплавы).

Магнитомягкие материалы должны обладать следующими свойствами:

- малая коэрцитивная сила H_c;
- высокая магнитная проницаемость μ;
- малые потери на перемагничивание для получения максимальных значений магнитной индукции материала;
- высокая пластичность, обеспечивающая качественную вырубку пластин для магнитопроводов;
- малые колебания толщины материала;
- отсутствие окалины, бугров, вмятин, что позволяет повысить коэффициент заполняемости и соответственно уменьшить размеры изделий;
- независимость магнитных свойств от величины механических напряжений, приложенных к магнитопроводу, что позволяет прикладывать большие усилия сжатия, обжимки без ухудшения его параметров.

Технически чистое железо содержит менее 0,05 % примесей при минимальном количестве других примесей. Оно имеет наиболее высокие значения индукции насыщения B_s из всех ферромагнитных материалов, низкое удельное электрическое сопротивление ρ, поэтому его используют для изготовления изделий, работающих в постоянных магнитных полях.

Коэрцитивная сила H_c и магнитная проницаемость μ изменяются в широких пределах. Это железо технологично, хорошо штампуется и обрабатывается на всех металлорежущих станках, имеет низкую стоимость.

Свойства железа, полученного в лабораторных условиях, в 100—200 раз сильнее свойств технически чистого железа, что связано с наличием трудноудаляемых примесей. К самым вредным примесям относятся углерод, кислород и сера.

На магнитные свойства железа кроме химического состава влияет его структура, особенно размеры зерна. На границах зерен происходит искажение кристаллической решетки. Особенно легко выделяются фазы, содержащие углерод, поэтому чем крупнее зерно, тем сильнее магнитные свойства. Для укрупнения зерен железо подвергают специальной термообработке (отжигу).

Технически чистое железо применяют как шихтовый материал для получения почти всех ферромагнитных сплавов.

Электролитическое железо получают в результате электролиза $FeSO_4$ или $FeCl_2$. Осажденное на катоде железо после тщательной промывки и измельчения в шаровых мельницах содержит большое количество водорода, поэтому не обладает высокими магнитными свойствами. После переплавки в вакууме и многократных отжигов его свойства существенно улучшаются. В результате такой обработки получают электролитическое железо, которое содержит меньшее количество примесей, чем чистое железо, поэтому обладает более сильными магнитными свойствами (коэрцитивная сила H_c = 30 А/м; максимальная магнитная проницаемость μ_{max} = 15 000). Из-за высокой стоимости электролитическое железо используют редко.

Карбонильное железо получают в результате разложения пентакарбонила железа ($Fe(CO)_5$). При различных условиях разложения получают порошкообразное или губчатое железо. В результате термической обработки в водороде железо приобретает сильные магнитные свойства.

Применяют карбонильное железо в качестве ферромагнитной фазы магнитодиэлектриков.

Свойства железа улучшают введением присадок, получая различные марки сталей. Применяют две основные разновидности магнитомягких электротехнических сталей: низкоуглеродистые и кремнистые стали.

Низкоуглеродистая электротехническая сталь поставляется в неотожженном состоянии со слабыми магнитными свойствами. Такую сталь подвергают термообработке, в процессе которой ее медленно нагревают до температуры 900 °С, выдерживают в течение 2...4 ч и медленно охлаждают со скоростью не более 30...40 °/ч до температуры 600 °С. Процесс ведут или в защитной среде, предохраняющей металл от окисления, или в активной среде (смесь азота с водородом), обеспечивающей дополнительную очистку стали от примесей. В результате термообработки сокращается число зерен в единице объема (увеличиваются размеры отдельных кристаллических зерен), что улучшает магнитные свойства стали.

Термически обработанные стали обладают коэрцитивной силой H_c = 64...96 А/м; максимальной магнитной проницаемостью μ_{max} = 3500...4500 и содержанием углерода 0,1 %.

Кремнистые электротехнические стали представляют собой твердый раствор кремния в железе. Легирование кремнием используют как один из способов снижения потерь на вихревые токи в листах низкоуглеродистой стали за счет повышения удельного электрического сопротивления ρ.

Удельное электрического сопротивление и плотность кремнистых электротехнических сталей в зависимости от содержания кремния приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1. **Удельное электрическое сопротивление и плотность кремнистых электротехнических сталей**

Параметр	Э1	Э2	Э3	Э4
Степень легирования стали кремнием	Слаболегированная	Среднелегированная	Повышенно-легированная	Высоколегированная
Содержание кремния, %	0,8...1,8	1,8...2,8	2,8...3,8	3,8...4,8
Удельное электрическое сопротивление ρ, мкОм · м	0,25	0,40	0,50	0,60
Плотность D, Мг/м^3	7,80	7,75	7,76	7,55

В результате легирования кремнием улучшается состав низкоуглеродистых сталей вследствие того, что кремний связывает часть растворенных в металле газов и, в первую очередь, кислород; снижается магнитострикция, т.е. зависимость магнитных свойств от механических напряжений; увеличивается магнитная проницаемость μ; снижаются коэрцитивная сила H_c и потери на перемагничивание; при содержании кремния более 5 % снижается индукция насыщения и ухудшаются механические свойства (повышаются твердость и хрупкость).

Для улучшения свойств кремнистых электротехнических сталей необходимо тщательно очищать их от примесей, обезуглероживать и подвергать особой термообработке. Но применение этих методов не позволяет существенно улучшать магнитные свойства этих сталей.

Более существенного улучшения магнитных свойств кремнистых электротехнических сталей добиваются созданием в материале магнитной текстуры. При отсутствии текстуры имеет место хаотичное расположение кристаллов в сплаве, поэтому сплав обладает изотропными свойствами со статистически постоянной средней намагниченностью по любому направлению. Для создания магнитной текстуры сталь подвергают холодной прокатке. В результате большинство зерен сплава ориентируются легким направлением намагничивания вдоль проката, т.е. сплав текстурируется. Такая текстура называется *текстурой прокатки*. Холоднокатанная сталь становится магнитоанизотропной. Кроме того, деформация в холодном состоянии приводит к появлению больших внутренних напряжений, что вызывает рост коэрцитивной силы H_c. Эти напряжения снимают отжигом.

Применение текстурованной стали в трансформаторах различного назначения позволяет снижать их массу и габаритные размеры на 20...40 %.

Горячекатанные стали в отличие от холоднокатанных не имеют магнитной текстуры, т.е. магнитноизотропны. Однако незначительное упорядочение зерен и связанная с этим анизотропия свойств наблюдается и при горячей прокатке.

Термообработку кремнистых сталей ведут аналогично термообработке низкоуглеродистых сталей (технически чистого железа). Однако при изготовлении магнитопроводов из кремнистых текстурированных сталей необходимо учитывать анизотропию магнитных свойств, так как лучшими магнитными свойствами лист обладает в направлении проката, а худшими — под углом 55° к направлению проката.

Марку стали обозначают буквой Э и следующими за ней цифрами. Цифрами обозначают степень легирования и гарантированные электромагнитные свойства стали.

Листы и рулоны стали поставляются заказчику в отожженном виде, однако допускается поставка сталей в нагартованном виде (без отжига). В этом случае к обозначению марки стали добавляют букву Т.

Пермаллои представляют собой сплавы железа с никелем (Fe—Ni) или железа с никелем и кобальтом (Fe—Ni—Co), обычно легированных молибденом, хромом и другими элементами. Специфические особенности пермаллоев:

- высокое значение начальной магнитной проницаемости в слабых полях (в 10—20 выше, чем у стали); изгибание пластины толщиной 0,1...0,3 мм под углом 90° снижает начальную магнитную проницаемость в два раза;
- большая чувствительность к деформациям, особенно если при этом возникает наклеп (пластина, которая подверглась сильному наклепу, теряет свои преимущества в магнитных свойствах по сравнению с другими магнитомягкими материалами);
- без термической обработки магнитная проницаемость μ у пермаллоев меньше, чем у чистого железа;
- при переменном токе магнитная проницаемость μ падает в большей степени, чем у электротехнических сталей.

Все железоникелевые сплавы поставляют в виде горячекатанных листов, прутков и холоднокатанных лент толщиной от 2,5 мм до нескольких микрометров только в неотожженном виде. Термообработку проводят при температуре 1000...1200 °С. При этом гарантированные магнитные свойства получают при строгом контроле температурного режима отжига.

Отожженные изделия должны быть светлыми, свободными от оксидов, темных пятен, цветов побежалости. Кроме того, изделия, прошедшие термообработку, необходимо оберегать от ударов, изгибов, рихтовки, сильного сдавливания обмоткой.

В зависимости от содержания никеля пермаллои подразделяют на низконикелевые и высоконикелевые.

К *низконикелевыми* относятся пермаллои с содержанием никеля 40...50 %. Низконикелевые сплавы в магнитных цепях используют чаще, чем высоконикелевые. Они имеют бóльшую пластичность, чем у низконикелевых пермаллоев.

Низконикелевые пермаллои используют в качестве магнитных материалов для изготовления изделий, которые работают в переменных магнитных полях, особенно при повышенных частотах.

К *высоконикелевым* относятся пермаллои с содержанием никеля 70...80 %.

Высоконикелевые сплавы обладают малой кристаллографической анизотропией; малой магнитострикцией H_c, т.е. зависимостью магнитных свойств от механических напряжений; магнитной проницаемостью μ в несколько раз большей, чем у низконикелевых, и в несколько десятков раз большей, чем у электротехнических сталей; индукцией насыщения B_s приблизительно в два раза меньшей, чем у электротехнических сталей, и в 1,5 раза меньшей, чем у низконикелевых; удельным электрическим сопротивлением ρ приблизительно в два раза меньшим, чем у низконикелевых. Термическая обработка высоконикелевых сплавов сложнее, чем низконикелевых; они дороже низконикелевых из-за большого содержания никеля; магнитные свойства значительно сильнее зависят от механических напряжений, чистоты и состава, чем у низконикелевых сталей.

Высоконикелевые пермаллои применяют в качестве магнитного материала для сердечников мощных силовых трансформаторов и других устройств, для которых важно создание большого магнитного потока.

6.4.2. Магнитомягкие материалы для высокочастотных магнитных полей

При повышении частоты перемагничивания до десятков мегагерц (диапазон высоких частот) потери на вихревые токи у магнитомягких сплавов возрастают настолько, что их использование становится неэффективным. Потери на вихревые токи снижают уменьшением магнитной индукции и повышением удельного электрического сопротивления. Малым значением магнитной индукции B и высоким значением удельного электрического сопротивления ρ обладают неметаллические магнитные материалы: магнитомягкие ферриты и магнитодиэлектрики.

Магнитомягкие ферриты представляют собой магнитную керамику, которую получают спеканием оксида железа (Fe_2O_3) с оксидами металлов.

В качестве магнитомягких материалов наибольшее распространение получили те, которые имеют кубическую структуру, по-

добно минералу шпинели $Mg \cdot Al_2O_3$. В промежутках между ионами кислорода их кристаллической решетки размещаются ионы соответствующего металла. По физической природе они являются полупроводниками с удельным электрическим сопротивлением ρ до 10^{16} Ом · м.

Ферриты имеют низкую индукцию насыщения ($B_s = 0{,}2 \ldots 0{,}5$ Т), поэтому их используют только в области слабых токов.

Основными характеристиками магнитомягких ферритов являются индукция насыщения B_s, магнитная проницаемость μ, тангенс угла магнитных потерь $tg\delta_м$, критическая частота $f_{кр}$, температурный коэффициент магнитной проницаемости α_μ, коэффициент стабильности K_μ.

Индукция насыщения ферритов B_s составляет $0{,}1 \ldots 0{,}4$ Т, что значительно ниже, чем у магнитомягких металлов. Однако в высокочастотных полях индукция насыщения у ферритов выше, чем у сплавов, так как у них малы размагничивающие вихревые токи.

Для магнитомягких ферритов начальная магнитная проницаемость составляет $\mu_н = 20 \ldots 20\,000$, максимальная магнитная проницаемость $\mu_{max} = 45 \ldots 35\,000$. В слабых полях ферриты с магнитной проницаемостью $\mu_н = 400 \ldots 20\,000$ заменяют листовые железоникелевые сплавы и электротехническую сталь. В средних и сильных полях низкой частоты использовать магнитомягкие ферриты неэффективно, так как они имеют в 2—3 раза более низкую индукцию насыщения, чем металлические магнитные материалы.

Магнитные потери, возникающие в ферритных сердечниках при перемагничивании, часто оценивают величиной тангенса угла магнитных потерь $tg\delta_м$, который в общем случае имеет составляющие потерь на гистерезис, вихревые токи и магнитную вязкость.

В слабых полях потери на гистерезис малы, потерями на вихревые токи можно пренебречь, так как вследствие высокого удельного электрического сопротивления ρ они ничтожны. Следовательно, для ферритов в высокочастотном поле потери связаны с магнитной вязкостью материала.

Частота, при которой тангенс угла магнитных потерь резко возрастает и достигает значения $tg\delta_м = 0{,}1$, называется критической частотой $f_{кр}$.

Для ферритов характерна сильная зависимость магнитной проницаемости μ от температуры. Начальная магнитная проницаемость с ростом температуры повышается, а при подходе к температуре Кюри резко снижается в связи с потерей ферромагнитных свойств.

Температурная зависимость магнитной проницаемости оценивается относительным температурным коэффициентом магнитной проницаемости α_μ, $К^{-1}$:

$$\alpha_{\mu} = \frac{\mathrm{TK}\mu}{\mu_{T_2}} = \frac{\mu_{T_2} - \mu_{T_1}}{\mu_{T_1}^2 (T_2 - T_1)},$$

где ТКμ — температурный коэффициент магнитной проницаемости, $К^{-1}$; T_1, T_2 — температуры, при которых проводились измерения магнитной проницаемости.

Стабильность магнитной проницаемости ферритов во времени оценивается коэффициентом стабильности, который определяется в процентах по формуле

$$K_{\mu} \approx \left(\frac{\mu_{t_2} - \mu_{t_1}}{\mu_{t_1}} \right) \frac{1}{\lg t_2 / t_1},$$

где K_{μ} — коэффициент стабильности, показывающий изменение параметра в течение года, %; μ_{t_1}, μ_{t_2} — значения начальной магнитной проницаемости в моменты времени t_1 и t_2.

В первый год после изготовления ферритов $K_{\mu} \leq 3\,\%$, в дальнейшем изменения начальной магнитной проницаемости $\mu_н$ незначительны.

По составу ферриты могут быть одинарными (монoферриты), двойными (биферриты) и многокомпонентными (полиферриты). Наибольшее распространение получили бифферриты: марганцево-никелевые, никелево-цинковые и литиево-цинковые.

Марганецево-никелевые ферриты обладают следующими свойствами:

- высокие значения начальной магнитной проницаемости $\mu_н$ (для лабораторных образцов до 40 000), которые получают только в случае применения очень чистого сырья и при обжиге феррита в вакууме или азоте (для промышленных образцов $\mu_н < 600$);
- малые потери на перемагничивание до частот 10^8 Гц;
- низкая остаточная и относительно большая максимальная индукция;
- более высокая индукция B, значительно бóльшая температура Кюри и меньшее значение температурного коэффициента магнитной проницаемости α_{μ} по сравнению с марганцево-цинковыми ферритами.

Марганцево-никелевые ферриты применяют для изготовления сердечников импульсных трансформаторов с узким фронтом импульса и для сердечников аппаратуры дальней связи.

Никелево-цинковые ферриты обладают следующими свойствами:

- малые потери и низкие значения начальной магнитной проницаемости $\mu_н$ в широком интервале температур;
- высокая временная стабильность начальной магнитной проницаемости $\mu_н$ (составляет десятые доли процента в год);

• магнитная проницаемость зависит от температуры, частоты, величины подмагничивающего поля;

• магнитная проницаемость не зависит от механических воздействий;

• свойства зависят от состава и технологии изготовления.

Предназначены никелево-цинковые ферриты для использования в слабых полях при частотах до 100 МГц.

По величине магнитной проницаемости никелево-цинковые ферриты подразделяют на четыре группы.

Ферриты первой группы с высоким значением магнитной проницаемости ($\mu_{max} \geq 1000$) характеризуются высокой магнитной проницаемостью, наиболее низкой граничной частотой, невысокой температурой Кюри, узким диапазоном рабочих температур. Материалы этой группы применяют для изготовления сердечников, работающих при частотах до нескольких сот килогерц.

Ферриты второй группы со средним значением магнитной проницаемости ($\mu_{max} = 200...600$) отличаются от ферритов первой группы составом, повышенным значением температуры Кюри, меньшими потерями при перемагничивании, более высоким электрическим сопротивлением. Их используют для изготовления сердечников катушек постоянной и переменной индуктивности (вариометров) и магнитных антенн. Материалы этой группы можно использовать на частотах до нескольких мегагерц.

Ферриты третьей группы с низким значением магнитной проницаемости ($\mu_{max} = 100...150$) имеют высокое значение точки Кюри ($T_к = 400$ °С), более широкий диапазон рабочих частот и температур. Их используют для получения изделий, работающих на частотах нескольких десятков мегагерц.

Ферриты четвертой группы со сверхнизкими значениями магнитной проницаемости ($\mu_{max} = 10...50$) обладают граничными частотами до 200 МГц, большим электрическим сопротивлением, высокой термостабильностью, незначительными потерями на перемагничивание. Материалы этой группы применяют для изготовления сердечников высокочастотных катушек индуктивности.

Литиево-цинковые ферриты обладают самым низким температурным коэффициентом магнитной проницаемости ТКμ; малыми потерями на вихревые токи до частот $2 \cdot 10^8$ Гц; гистерезисными потерями, которые выше, чем у других ферритов.

Сердечники контурных катушек из литиево-цинковых ферритов в диапазоне частот $(1...2) \cdot 10^8$ Гц имеют более высокую добротность по сравнению с катушками, у которых сердечники выполнены из других магнитных материалов.

Магнитодиэлектрики представляют собой прессованный магнитный материал, состоящий из частиц ферромагнита, изолированных друг от друга диэлектриком. Диэлектрик должен об-

ладать достаточной эластичностью; хорошей цементирующей способностью и химической инертностью по отношению к ферромагниту.

Характерной особенностью магнитодиэлектриков является высокая стабильность магнитной проницаемости μ при изменении внешнего поля. При увеличении напряженности внешнего магнитного поля в несколько раз магнитная проницаемость магнитодиэлектрика изменяется на 15...20 %, в ферромагните при этих условиях она возрастает в сотни раз.

Технология изготовления магнитодиэлектриков состоит из операций получения ферромагнитного порошка, смешивания ферромагнитных порошков и диэлектрика, прессования, термообработки.

Ферромагнитный порошок получают механическим дроблением или разложением соответствующих химических соединений. Он должен обладать требуемыми магнитными свойствами; определенным размером и формой частиц; достаточной механической прочностью; химической инертностью к диэлектрику.

Изоляционный материал должен иметь достаточную эластичность, хорошую цементирующую способность по отношению к ферромагниту и химическую инертность к ферромагниту. Далее выполняется смешивание ферромагнитного порошка (альсифер, карбонильное железо) с диэлектриком (бокелит, полистирол, каучуки и др.) в сухом (порошкообразном) состоянии или путем осаждения пленки предварительно растворенного диэлектрика на частицы ферромагнита.

Прессовочное давление при прессовании зависит от типа магнитодиэлектрика и соотношения компонентов.

С помощью термообработки стабилизируют параметры магнитодиэлектриков, для чего их выдерживают при повышенных температурах в течение определенного времени. В результате получают изделия значительно более высоких классов точности, чем изделия из ферритов, с меньшими затратами. Однако по ряду параметров магнитодиэлектрики уступают ферритам.

Наибольшее применение находят магнитодиэлектрики на основе альсифера, легированных железоникелевых сплавов (пермаллоев) и карбонильного железа.

Альсифер представляет собой сплав алюминия (аль-), кремния (-си-) и железа (-фер). Он нековок, хрупок, тверд; при оптимальном составе (9,5 % Si; 5,5 % Al; 85 % Fe) имеет наиболее высокое значение начальной магнитной проницаемости $\mu_н$, которая резко снижается при небольшом отклонении состава от оптимального; не содержит дефицитных металлов; имеет низкую стоимость. Изделия получают только методом фасонного литья, так как он механически не обрабатывается. Изменением содержания кремния и алюминия можно регулировать величину температурного коэф-

фициента магнитной проницаемости ТКμ и добиться практически нулевого его значения.

Альсифер применяют для изготовления деталей, работающих в постоянных магнитных полях (экраны, детали магнитопроводов).

Для магнитодиэлетриков применяют сплавы альсифера с содержанием 9...11 % кремния и 7,4 % алюминия. Они обладают начальной магнитной проницаемостью $\mu_н$ = 30 000...35 000; максимальной магнитной проницаемостью $\mu_{max} \approx$ 120 000; коэрцитивной силой $H_c \approx 1{,}8$ А/м при удельном электрическом сопротивлении $\rho \approx 0{,}8$ мкОм · м. Требования к точности поддержания состава сплава невысоки, так как свойства магнитодиэлектрика определяются в основном размерами, формой и взаимным расположением частиц альсифера и не зависят от его исходных свойств.

Магнитодиэлектрики на основе *легированных железоникелевых сплавов* (*пермаллоев*) обладают более высокими значениями магнитной проницаемости $\mu_н$ = 200...250 по сравнению с магнитодиэлектриками на основе альсифера; пониженными значениями температурного коэффициента магнитной проницаемости $ТК\mu_н$.

Для производства магнитодиэлектриков на основе железоникелевых сплавов в основном используют порошки из молибденового пермаллоя.

Из-за высокой пластичности использование пермаллоев обычного состава невозможно. Поэтому для придания этим сплавам хрупкости их легируют, вводя в процессе плавки небольшое количество серы. Легированный сплав относительно просто измельчается в мелкодисперсный порошок с размерами частиц порядка десятка микрометров.

Магнитоникелевые сплавы на основе *карбонильного железа* применяют для изготовления сердечников катушек индуктивности фильтров, контуров.

Сердечники из магнитоникелевых сплавов на основе карбонильного железа имеют широкий рабочий диапазон частот; минимальную величину магнитных потерь; высокую временную стабильность; высокую влагопоглощаемость, поэтому сердечники из магнитоникелевых сплавов на основе карбонильного железа должны герметизироваться.

Исходным сырьем для получения карбонильного железа является пентакарбонил железа ($Fe(CO)_5$), который разлагают в среде аммиака. В результате получают порошки с размером частиц до 1...5 мкм с магнитной проницаемостью насыщения $\mu_н$ до 3000.

Промышленность выпускает карбонильные порошки двух классов: Р — для радиоаппаратуры; П — для проводной связи. Их применяют для изготовления сердечников катушек индуктивности фильтров, контуров.

6.5. Магнитные материалы специального назначения

К материалам специального назначения, как правило, относятся магнитомягкие материалы, которые разработаны для частного применения в устройствах, когда требуется использование одного или двух параметров с максимальными значениями. Группу этих материалов составляют материалы с прямоугольной петлей гистерезиса (ППГ), СВЧ-ферриты, термомагнитные и магнитострикционные материалы.

Материалы с прямоугольной петлей гистерезиса. Степень прямоугольности петли гистерезиса оценивается коэффициентом прямоугольности

$$a = B_c / B_{max},$$

где B_c — остаточная (спонтанная) магнитная индукция, соответствующая максимальному значению магнитной индукции B_{max}.

Для петли гистерезиса с идеальной прямоугольностью $a = 1{,}0$; для применяемых на практике материалов $a = 0{,}85 \ldots 0{,}98$.

Магнитный сердечник с идеальной петлей гистерезиса имеет два устойчивых магнитных состояния, соответствующих положительному ($+B_c$) и отрицательному ($-B_c$) значениям остаточной магнитной индукции (см. рис. 6.3), и представляет собой магнитный элемент для хранения и переработки двоичной информации. Условно принимают состояние намагниченности материала $+B_c$ за 1, а состояние $-B_c$ за 0.

Важной характеристикой материалов с ППГ является зависимость их свойств от температуры. При повышении температуры площадь петли гистерезиса и ее прямоугольность у таких материалов уменьшается, т. е. происходит уменьшение коэрцитивной силы H_c, остаточной индукции B_c и коэффициента прямоугольности a. При охлаждении происходит обратный процесс. Степень уменьшения этих параметров оценивается температурным коэффициентом остаточной индукции ТКB_c и коэрцитивной силы ТКH_c.

Для характеристики скорости перемагничивания материала используют коэффициент переключения K_g, который характеризует минимальный импульс магнитного поля, необходимый для полного переключения сердечника, т. е. для его перемагничивания из состояния остаточной индукции в противоположное состояние максимальной индукции.

Ферриты производят по прецизионной технологии методом оксидов или методом совместного осаждения гидрооксидов. Особенностью технологического процесса является высокая температура окончательного отжига (примерно 1400 °С) и «воздушная закалка», состоящая в резком охлаждении на воздухе. Такая закалка фиксирует требуемый фазовый состав феррита, полученный при максимальной температуре.

Ферриты с ППГ подразделяют на ферриты со спонтанной и индуцированной (наведенной) прямоугольной петлей гистерезиса.

Ферриты с ППГ со спонтанной петлей гистерезиса получают из материалов определенного состава при определенных режимах обжига, при которых появление спонтанной прямоугольности петли гистерезиса обусловлено преобладанием процесса необратимого смещения доменных стенок.

Ферриты с ППГ с индуцированной петлей гистерезиса получают после их термомагнитной обработки.

Литиевые ферриты с ППГ приобретают необходимые свойства при введении в состав феррита натрия, магния, марганца и др. Они обладают коэффициентом прямоугольности $a_{пр} = 0{,}9$ при малых значениях коэффициента переключения $K_g = 48...52$ А · мкс/с; повышенной коэрцитивной силой $H_c = 140...1200$ А/м; хорошей термостабильностью электромагнитных параметров.

Процесс получения литиевых ферритов с ППГ протекает при строгом соблюдении состава и определенной концентрации кислорода при спекании.

Марганец-магниевые ферриты с ППГ благодаря большому разнообразию свойств получили наибольшее распространение. Они обладают повышенной индукцией B и пониженной коэрцитивной силой H_c в ферритах с добавками оксидов цинка и кальция; по термостабильности они уступают литиевым; просты в изготовлении.

Магнитомягкие сплавы с ППГ состоят из железоникелевых и железо-никель-кобальтовых сплавов, легированных молибденом, медью или другими металлами. Их выпускают в виде лент проката толщиной 20...500 мкм, лент микронного проката толщиной 3 мкм, сердечников с частотой перемагничивания порядка десятков килогерц и сердечников микронного проката с минимальным коэффициентом переключения K_g.

СВЧ-ферриты (ферриты для сверхвысоких частот). Диапазон сверхвысоких частот соответствует частотам от сотен до десятков тысяч мегагерц, т.е. длинам волн от одного метра до нескольких миллиметров.

Ферриты, применяемые в диапазоне СВЧ, представляют собой среду, прозрачную для электромагнитных волн. Они обладают низким значением тангенса угла диэлектрических потерь tgδ; высокой температурной стабильностью в рабочем интервале температур; высоким удельным электрическим сопротивлением ρ (примерно $10^6...10^9$ Ом · м); высокой плотностью и однородностью структуры СВЧ-ферритов за счет применения монокристаллического материала; зависимостью предельной рабочей температуры ферритового элемента от температуры Кюри; зависимостью частоты ферромагнитного резонанса от свойств СВЧ-феррита; высо-

ким значением намагниченности насыщения (при спонтанной намагниченности) M_c, позволяющие уменьшить объем ферритовых СВЧ-элементов. Эффекты, вызванные взаимодействием электромагнитной волны с магнитными моментами электронов феррита, используют для управления потоком электромагнитной энергии.

Все СВЧ-ферриты относятся к магнитомягким материалам (H_c = 80...700 А/м).

Никелевые СВЧ-ферриты предназначены для изготовления изделий, которые работают в миллиметровом диапазоне длин волн и в коротковолновой части сантиметрового диапазона. Они обладают следующими свойствами: высокие значения намагниченности насыщения M_s, относительно небольшие значения ширины резонансной кривой ΔH; высокая термостабильность.

Магниевые СВЧ-ферриты применяют для изготовления изделий, работающих в средней части сантиметрового диапазона. Они обладают следующими свойствами: значения намагниченности насыщения меньше, чем у никелевых СВЧ-ферритов; температура Кюри меньше, чем у никелевых СВЧ-ферритов.

Магниевые ферроалюминаты, магниевые и никелевые феррохромиты применяют для изготовления ферромагнитных изделий, работающих в длинноволновой части СВЧ-диапазона. Они обладают следующими свойствами: малые значения намагниченности насыщения; малые магнитные потери, что позволяет применять их в ферритных приборах, работающих в малых подмагничивающих полях; низкие значения температуры Кюри, что ограничивает область их применения.

Иттриевые ферриты-гранаты применяют для изготовления различных СВЧ-устройств, работающих в низкочастотной части СВЧ-диапазона. Они обладают следующими свойствами: наименьшая ширина резонансной кривой ΔH; малые значения магнитных потерь; относительно высокая намагниченность; высокая термостабильность.

Для изготовления СВЧ-ферритов используют метод оксидов, с помощью которого получают пластины, стержни, диски. Процесс сопровождается тщательным контролем параметров исходного сырья и технологических операций.

Термомагнитные материалы. Они характеризуются сильной зависимостью намагниченности от температуры в полях, близких к полю насыщения материала. Термомагнитные материалы работают обычно в режиме насыщения в интервале рабочих температур от –60 до +60 °С.

К термомагнитным материалам предъявляются следующие требования:

• низкие значения температуры Кюри, близкие к рабочему интервалу температур, так как наибольшая зависимость магнитной

индукции от температуры наблюдается в области, близкой к точке Кюри;

- высокие значения температурных коэффициентов индукции насыщения ТКB_s и магнитной проницаемости ТКμ_s;
- определенная форма термомагнитной характеристики (кривой зависимости магнитной индукции B от температуры при постоянном значении напряженности магнитного поля H): чем более крутой ход термомагнитной характеристики, т. е. чем чувствительнее термомагнитный материал к изменению температуры, тем меньше потери магнитного потока;
- устойчивая работа в интервале температур от –60 до +80... 100 °С;
- малые поля, необходимые для насыщения;
- высокая воспроизводимость характеристик.

Этими свойствами обладают термомагнитные сплавы и многослойные магнитные материалы, а также некоторые магнитомягкие материалы с низкой температурой Кюри.

К термомагнитным сплавам относятся компенсаторы (термомагнитные сплавы системы железо — никель — хром), кальмаллои (сплавы системы никель — медь), термаллои (сплавы системы никель — железо).

Наиболее широко применяют *компенсаторы*, которые обладают полной обратимостью магнитных свойств в широком диапазоне температур (от –65 до +180 °С); большими значениями намагниченности насыщения M_s; высокими значениями температурных коэффициентов намагниченности насыщения ТКM_s и индукции насыщения ТКB_s; высокой линейностью магнитных характеристик; высокой воспроизводимостью параметров; хорошей механической обрабатываемостью.

Кальмаллои обладают сравнительно малой магнитной индукцией, поэтому магнитные стержни из этих материалов имеют большие сечения.

Термаллои обладают необратимым изменением свойств под действием отрицательных температур; сильной зависимостью точки Кюри от состава (изменение содержания никеля на 0,25 % смещает точку Кюри на 10 К); плохой воспроизводимостью характеристик.

Многослойные термомагнитные материалы получают совместной прокаткой листов или полос из термомагнитных сплавов с различными свойствами. Требуемые характеристики многослойных материалов получают за счет подбора исходных полос с необходимыми свойствами и толщины. Они имеют слабую зависимость намагниченности насыщения M_s от напряженности магнитного поля H; малые параметры полей насыщения; возможность заранее рассчитать требуемые свойства материалов; разнообразие получаемых характеристик; однотипность технологии изготовления.

Магнитомягкие материалы с низкой температурой Кюри применяют в устройствах, которые работают в диапазоне температур с расширенной положительной областью.

Термомагнитные материалы используют в качестве магнитных шунтов и добавочных сопротивлений для компенсации температурной погрешности или обеспечения изменения магнитной индукции в воздушном зазоре по заданному закону; в индукционных печах для поддержки заданной температуры или в реле, момент срабатывания которых зависит от температуры.

Магнитострикционные материалы. Эти материалы характеризуются остаточной индукцией B_c, коэрцитивной силой H_c, магнитострикционной деформацией насыщения (коэффициентом магнитострикции насыщения) λ_s:

$$\lambda_s = \Delta l / l,$$

где Δl — изменение длины пластины под действием поля; l — длина пластины до воздействия поля.

В качестве магнитострикционных материалов применяют никель, пермендюры (сплавы системы кобальт — железо), альферы (сплавы системы железо — алюминий), никель-кобальтовые ферриты.

Никель применяют в виде пластин, вырубленных из жесткой неотожженной ленты толщиной 0,1 мм и оксидированных при нагревании на воздухе до температуры 800 °С в течение 15...25 мин. Из пластин набирают пакеты, которые устойчивы к коррозии как в атмосфере, так и морской воде.

Никель обладает высокими антикоррозионными свойствами; малым температурным коэффициентом модуля упругости; большим абсолютным значением коэффициента магнитострикции насыщения $\lambda_s = -35 \cdot 10^{-6}$ (знак «минус» означает уменьшение длины).

Пермендюры относятся к сплавам с высокой индукцией насыщения. Из элементов наивысшей индукцией насыщения обладает железо (B_s = 2,1 Т), однако для уменьшения массы изделий используют сплавы железа с кобальтом и ванадием.

Из пермендюров наиболее известен железоникелевый сплав, легированный ванадием, введение которого улучшает обрабатываемость сплава в холодном состоянии.

Он обладает следующими свойствами: самое высокое значение индукции насыщения из всех выпускаемых материалов (B_s = 2,4 Т), что позволяет получить экономию в массе и объеме по сравнению с железом на 15...20 %; высокие магнитострикционные характеристики в широком диапазоне температур ($\lambda_s = (60...70) \cdot 10^{-6}$); большое значение магнитной проницаемости (М = 500).

Недостатками пермендюров являются малое удельное электрическое сопротивление ρ; высокая стоимость; деффицитность

кобальта и ванадия; неустойчивость к коррозии; плохая механическая обрабатываемость.

Пермендюры применяют для изготовления телефонных мембран и изделий, работающих в постоянных или слабых переменных магнитных полях с сильным подмагничиванием постоянным полем.

Никель-кобальтовые ферриты обладают лучшими высокочастотными свойствами по сравнению с другими магнитострикционными материалами, конструктивно-технологическими преимуществами, низкой прочностью, низкой теплопроводностью.

С учетом низкой прочности и теплопроводности магнитострикционные ферриты применяют в прецизионных преобразователях электромеханических и магнитострикционных фильтров, акустических приемниках и излучателях малой и средней мощности.

Контрольные вопросы

1. Какими свойствами обладают магнитомягкие и магнитотвердые магнитные материалы?
2. Что представляют собой материалы для магнитных носителей информации?
3. Как получают магнитодиэлектрики?
4. Каковы магнитные свойства железа?
5. Какие стали применяют в качестве магнитотвердых материалов?
6. В чем состоят особенности пермаллоев?
7. Какова технология получения магнитодиэлектриков?

Глава 7

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Изделия электронной техники характеризуются не только небольшими габаритными размерами, но и сложностью протекающих в них физико-химических процессов. Для их изготовления используют процессы эпитаксии, диффузии, фотолитографии, термовакуумного напыления и др. Эти процессы проводят в специальных производственных помещениях — гермозонах. Они требуют применения разнообразных материалов (проводников, полупроводников, диэлектриков) высокой степени очистки, так как размеры их элементов соизмеримы с включениями примесей. В результате получают полупроводниковые интегральные схемы, гибридно-пленочные и многокристалльные большие интегральные схемы, устройства с печатным монтажом. Кроме того, в качестве вспомогательных материалов (газы — носители, газы — рабочие среды, фоторезисты, проявители, моющие растворы и др.) используют чистые или особо чистые материалы. Некоторые материалы приобретают за рубежом (например, фоторезисты), некоторые — подвергают дополнительной очистке непосредственно на рабочих местах.

7.1. Материалы для полупроводниковых интегральных схем

По конструктивно-технологическому исполнению интегральные схемы (ИС) подразделяют на полупроводниковые, гибридно-пленочные и др.

Полупроводниковыми называются такие интегральные микросхемы, у которых все элементы и межэлементные соединения выполнены в объеме и (или) на поверхности полупроводникового материала.

Получение и очистка монокристаллических слитков. Большинство полупроводниковых приборов изготавливают из полупроводниковых пластин или кристаллов, которые получают из монокристаллических слитков. Для получения монокристаллических слитков применяют методы бестигельной зонной плавки, вытягивания из расплава (метод Чохральского) и гарниссажной плавки.

С целью уменьшения потерь при получении пластин из слитков в производстве интегральных микросхем применяют полупроводниковые материалы в виде монокристаллических эпитаксиаль-

ных тонких пленок, которые наносят на монокристаллические подложки кремния, сапфира, корунда и др.

Методы получения монокристаллов и эпитаксиальных слоев описаны в подразд. 4.2.2.

Получение полупроводниковых пластин. Полупроводниковые материалы отличаются высокой твердостью и хрупкостью, поэтому для их обработки применяют специальные методы. Резку слитков на пластины осуществляют стальными полотнами, проволокой с применением абразивов, дисками с алмазосодержащей внутренней режущей кромкой.

Перед резкой слиток закрепляется на оправке специальными мастиками. Для удаления продуктов резания и отвода теплоты в зону резания подается охлаждающая жидкость (обычно 5%-й раствор кальцинированной соды).

После резки пластины подвергают шлифовке и полировке.

Шлифование полупроводниковой пластины используют для получения требуемой толщины и параллельности плоскостей. При этом с пластины удаляется поверхностный слой, нарушенный при резке слитка.

Пластину закрепляют на оправке специальными составами и шлифуют сначала с одной стороны, а затем переклеивают ее на оправку отшлифованной стороной и шлифуют другую сторону. В процессе шлифовки осуществляют непрерывную подачу шлифовальной суспензии.

Для шлифования используют абразивные порошки и пасты.

Шлифовальные абразивные порошки отличаются высокой твердостью по сравнению с другими материалами и минералами. Абразивным может быть любой природный или искусственный материал, зерна которого обладают твердостью, абразивной способностью, механической и химической стойкостью, т.е. способностью резать и шлифовать другие материалы.

Между собой абразивные материалы отличаются размерами (крупностью) зерен. Размер зерна оказывает существенное влияние на глубину залегания механически нарушенного слоя на поверхности полупроводниковых материалов при резке, шлифовке и полировке.

Электрокорунд представляет собой оксид алюминия (Al_2O_3), который получают в результате плавки химически чистого оксида алюминия (глинозема). При переходе из расплавленного состояния в твердое оксид алюминия кристаллизуется в α-корунд, который представляет собой чрезвычайно твердое вещество белого цвета, уступающее по твердости только алмазу и карбиду кремния (микротвердость находится в пределах $(1{,}8 \ldots 2{,}4) \cdot 10^{10}$ Н/м^2); твердость по шкале Мооса 9. Электрокорунд имеет плотность $D = 4$ г/см^3, температуру размягчения $T_р = 1750$ °С, температуру плавления $T_{пл} = 2050$ °С; модуль упругости $\omega = 7{,}6 \cdot 10^{11}$ Н/м^2.

В зависимости от содержания Al_2O_3 различают:

• электрокорунд белый, получаемый плавлением чистого глинозема (от 98,5 до 99,5 % Al_2O_3);

• электрокорунд нормальный, получаемый плавлением боксита с углем (от 91,0 до 96,0 % Al_2O_3);

• электрокорунд черный, получаемый плавлением железистого боксита без добавки угля (от 65,0 до 75,0 % Al_2O_3).

Выплавляют корунд в открытых дуговых электропечах мощностью до 10 000 кВт. Исходным сырьем является боксит без примесей оксидов кальция, кремния, магния, серы и др.

Карбид кремния (SiC) представляет собой хрупкое химическое соединение кремния с углеродом, которое обладает микротвердостью $3{,}4 \cdot 10^{10}$ Н/м^2; твердостью по шкале Мооса 9,2; плотностью $D = 3{,}16 \ldots 3{,}39$ г/см^3; пределом прочности при сжатии $\sigma_c = 2{,}5 \cdot 10^9$ Н/м^2.

Химически чистый карбид кремния бесцветен, а технический в зависимости от примесей приобретает оттенки от светло-зеленого до черного.

Кристаллизуется карбид кремния главным образом в виде тонких шестиугольных пластинок размером от 2 до 15 мм, слабо связанных друг с другом по плоскостям спайности.

Карбид кремния — хороший абразивный материал с высокими режущими свойствами, превышающими абразивную способность электрокорунда почти в два раза.

Получают карбид кремния при нагревании смеси кремния с углеродом в электрических печах при температуре выше 2000 °С. Шихту сплавляют, после остывания разбивают гидромониторами[1] и сортируют.

Выпускают карбид кремния двух разновидностей:

• зеленый, при производстве которого в шихту вводят до 6 % (по массе) поваренной соли (NaCl) и аморфный карбид кремния, содержащий до 85 % SiC;

• черный, отличающийся от зеленого процентным содержанием SiC, большей хрупкостью и меньшей твердостью.

Карбид бора (BC) представляет собой тугоплавкое соединение бора с углеродом, которое по твердости превосходит все абразивные материалы, уступая лишь алмазу. Он обладает плотностью $D = 2{,}5$ г/см^3; термостойкостью 500...600 °С; температурой разложения $T_р = 2350$ °С; пределом прочности при сжатии $\sigma_c = 1{,}9 \cdot 10^9$ Н/м^2; чрезвычайной хрупкостью по сравнению с другими абразивами. При длительном нахождении на воздухе при повышенной температуре карбид бора окисляется и обезуглероживается, поэтому для

---

[1] Гидромонитор (от *гр.* hydor вода, влага + монитор) — устройство для создания плотной, летящей с большой скоростью струи воды и управления ею; одно из основных средств гидромеханизации.

шлифования его применяют в виде порошка на режимах без большого теплообразования.

Исходным сырьем для производства карбида бора служат борная кислота и нефтяной кокс. Шихту плавят, полученный после плавки продукт дробят, сортируют и классифицируют по группам зернистости.

Алмазные шлифовальные порошки представляют собой смеси алмазных зерен, которые имеют правильную кристаллическую форму. За размер зерен принимают половину суммы длины и ширины проекции зерна на предметном столе микроскопа. Основной фракцией алмазного порошка принято называть совокупность зерен определенного размера, преобладающих по количеству в составе данного порошка.

По размеру зерен, методу получения и контроля алмазные порошки подразделяют на шлифпорошки, получаемые рассевом на ситах, и микропорошки, получаемые классификацией[1] с использованием жидкости.

Качество алмазных порошков характеризуется зерновым составом, прочностью, абразивной способностью и шероховатостью обработанной поверхности. Абразивная способность микропорошков определяется отношением массы сошлифованного корунда к массе израсходованного алмазного микропорошка.

Для механической обработки полупроводниковых материалов используют алмазные шлифовальные порошки из синтетических алмазов; шлифовальные порошки из природных алмазов, прочность на сжатие которых зависит от их зернистости и возрастает с увеличением алмазных зерен; алмазные микропорошки, которые обладают по сравнению с алмазными шлифовальными порошками меньшими размерами зерен.

Шлифовальные пасты состоят из алмазных микропорошков различной зернистости и высокомолекулярных поверхностно-активных веществ.

В зависимости от процентного содержания алмазного микропорошка выпускаются алмазные пасты высокой концентрации (В), средней концентрации (С), низкой концентрации (Н) и пониженной концентрации (П).

В зависимости от зернистости пасты подразделяют по консистенции на твердую (Т), густую (Г), мазеобразную (М) и жидкую (Ж).

После шлифования на поверхности пластины остается нарушенный поверхностный слой, который удаляют полированием.

---

[1] Классификация (от *лат.* classis — разряд + facere — делать) — обогащение полезного ископаемого разделением мелких материалов на отдельные классы крупности с использованием различия разделяемых частиц в размерах, форме и др.; осуществляется на специальных аппаратах — классификаторах.

Полирование проводят в два этапа:

• предварительное полирование на тканых материалах (батист и др.) с использованием суспензий на основе алмазного порошка с размером зерен не более 3 мкм (толщина удаляемого слоя составляет 2,5 мкм);

• окончательное полирование на замше или коже с использованием алмазных микропорошков с размером гранул 1 мкм.

При механической обработке полупроводниковых материалов применяют различные полировочные пасты и полировочные составы.

Полировочная паста представляет собой массу зеленого цвета, которая имеет температуру каплепадения органической основы 44 °С и максимальную глубину микронеровностей (рисок), не превосходящую 0,5 мкм.

В состав пасты входят 62...65 % оксида хрома; 10...12 % нефтяного парафина марок А и В; 35...38 % олеиновой кислоты, стеарина, серы, натриевого и калиевого хромпика.

Применяют полировочную пасту для полировки изделий на хлопчатобумажных, фетровых и кожаных кругах — полировальниках.

Оксид хрома (Cr_2O_3) представляет собой порошок зеленого цвета с содержанием чистого продукта в пересчете на Cr_2O_3 не менее 98...99 % и влаги не более 0,15 %.

Получают оксид хрома восстановлением двухромовокислого аммония серой. Полученный сплав измельчают, отмывают водой от ионов SO_4 и других водорастворимых солей и берут из отмытого оксида хрома фракцию с соответствующим размером зерен. Оксид хрома широко используют для полирования пластин германия, кремния, арсенида галлия и карбида кремния.

Аммоний двухромовокислый представляет собой кристаллическое вещество оранжево-красного цвета, которое растворяется в воде и применяется для приготовления порошка тонкого оксида хрома.

Полирит представляет собой порошок коричневого цвета разных оттенков, содержащий 97 % оксидов редкоземельных металлов, в том числе до 45 % оксида церия. Применяют полирит для полирования стекла и полупроводниковых материалов.

Полировочные составы представляют собой смеси аэросила, глицерина, диэтилдиамина, этиленгликоля и деионизованной воды.

Для полирования полупроводниковых материалов наиболее часто применяют три состава:

1) 1000 мл деионизованной воды; 120 мл аэросила-380; 50...70 мл глицерина; 100...200 мл водного раствора этилендиамина;

2) 1000 мл деионизованной воды; 100...150 мл аэросила-300; 50...70 мл этиленгликоля; 50...150 мл диэтламина;

3) 1000 мл деионизованной воды; 40...80 мл аэросила-380; 20...40 мл аэросила-300; 50...70 мл глицерина; 100...200 мл этилендиамина; 50...150 мл 30%-ой перекиси водорода.

Аэросил представляет собой рыхлый голубовато-белый порошок чистого диоксида кремния, который обладает молекулярной массой m = 60,08; пожаро- и взрывобезопасен; токсичен, вдыхание пыли вызывает болезнь легких (предельно допустимая концентрация пыли аэросила в воздухе производственных помещений — 1 мг/м^3).

Содержание примесей в аэросиле не должно превышать 0,003 % оксида железа; 0,05 % оксида алюминия; 0,02 % диоксида титана; 0,025 % соляной кислоты; 2,3...4,0 % влаги для трех марок

Порошок полировальный «Элплаз» представляет собой смесь белого цвета со слабым зеленоватым оттенком. Размер частиц — не более 0,5 мкм. Его применяют для финишной полировки полупроводниковых пластин перед эпитаксиальным наращиванием. Выпускают такой порошок трех марок: А, Б и В. Шлифовку и полировку ведут с помощью шлифовальников и полировальников, для которых используют различные материалы.

Материалы для изготовления шлифовальников и полировальников. В качестве шлифовальников используют диски с плоской поверхностью из чугуна, стали, сплавов меди, стекла, дерева, текстолита, текстовинита. На плоской поверхности диска, которая называется рабочей, закрепляют полупроводниковые пластины или кристаллы и заливают их абразивной суспензией.

Для полировальников используют шлифовальные диски, которые обтягивают различными тканями или синтетическими пленками. Выбор материала зависит от совместимости ткани и пленки с абразивной суспензией, срока службы и требуемой чистоты обработки поверхности. Для изготовления полировальников чаще всего используют фетр, фетр с пластиковым наполнителем, велюр, ворсит, замшу, войлок, фланель и др.

Чугун относится к группе черных металлов и представляет собой сплав железа с углеродом.

По назначению выплавляемый в доменных печах чугун подразделяют на литейный и предельный (для выплавки стали).

По содержанию углерода и формы графитных включений чугуны подразделяют на белые, серые, ковкие и высокопрочные.

Сталь представляет собой сплав железа с углеродом, который отличается от чугуна меньшим содержанием углерода. Углеродистые стали обладают хорошими механическими свойствами; достаточной прочностью; восприимчивостью к механическим нагрузкам; удовлетворительной коррозионной стойкостью в условиях влажной работы.

Для изготовления шлифовальников используют *латуни* (сплавы меди с цинком) и *бронзы* (сплавы меди, в которых основным

легирующим компонентом является любой металл, кроме цинка) (см. гл. 3).

Стекло разных марок используют для изготовления шлифовальников методом горячего литья в формы и соответствующей механической обработкой полученного полуфабриката.

Древесину прессованную получают уплотнением предварительно распаренной или нагретой натуральной древесины с последующей ее сушкой и тепловой обработкой. В зависимости от вида уплотнения получают древесину двух видов:

- древесина одноосного поперечного уплотнения в виде брусков (влагостойкая) марок ДПО и ДПО-В, для изготовления которой используют березу, бук и осину;
- древесина двухосного поперечного уплотнения с повышенными показателями раскалывания и скалывания марки ДПД, для изготовления которой используют березу, бук, осину, граб и ольху.

Текстолит получают пропиткой различных тканей горячей смолой и последующим прессованием (см. гл. 5). Из текстолита изготавливают диски шлифовальников различной толщины и диаметра.

Стеклопластик представляет собой материал, в котором основой является стеклоткань, а пропиточным составом — эпоксидная смола. Стеклопластик обладает плотностью $D = 1{,}85$ г/см^3; низкой водопоглощающей способностью; высокой нагревостойкостью; высокой механической прочностью.

Стеклопластик используют для изготовления шлифовальных дисков.

Текстовинит представляет собой хлопчатобумажную ткань с поливинилхлоридным пористым и непористым покрытием. Он обладает эластичностью; устойчивостью к действию воды, керосина, бензина и различных масел; имеет низкую истираемость и термостойкость 70 °С. Текстовит используют в качестве полировального материала при обтягивании шлифовальных кругов.

Пласкожа представляет собой пластины размером $600 \times 600 \times 5$ мм, изготовленные проклейкой кожевенного хромового волокна каучуковым клеем. Она обладает пределом прочности $\sigma = 10^7$ Н/м^2; относительным удлинением при разрыве 40 %; намокаемостью в бензине 30 %. Применяют ее в качестве подложки при шлифовании и полировании.

Винилискожа Т представляет собой материал, состоящий из тканевой основы, покрытой виниполимерной смолой и клеящим веществом с нанесенным на него ворсом из искусственного волокна. Прочность окраски ворса при мокрой обработке трением — не менее 4 баллов.

Кирза представляет собой хлопчатобумажную ткань, пропитанную каучуковым раствором, которая обладает пределом проч-

ности на растяжение $\sigma_р = 2 \cdot 10^6$ Н/м^2; стойкостью к истиранию 0,35 Н/м^2 после 10 000 оборотов. Применяют кирзу в качестве подложки при шлифовании изделий.

Ворсит представляет собой вельветон, на ворсистую сторону которого последовательно наносят несколько слоев каучуковой смеси. Он имеет удлинение при разрыве 20 %; стойкость к истиранию $5 \cdot 10^{-3}$ Н/м^2 за 1 000 оборотов. Применяют ворсит в качестве подложки при шлифовании изделий.

Замша представляет собой кожу с низким и густым ворсом, выделанную из шкур оленя, лося, овец с жировым дублением.

Войлок представляет собой тонкошерстный материал, изготовленный в виде листов толщиной от 2,5 до 20 мм. Удлинение при разрыве не превышает 135 %; предел прочности на разрыв при толщине 2 мм $\sigma_р = 1{,}5 \cdot 10^6$ Н/м^2; предел прочности на разрыв при толщине 5 мм $\sigma_р = 3{,}5 \cdot 10^6$ Н/м^2. Из листового войлока изготавливают диски для полировальников.

В процессе механической обработки полупроводниковых материалов выполняют крепление слитков при резании на пластины, крепление пластин при шлифовании, полировании и разделении на кристаллы. Для крепления слитков используют эпоксидные смолы, клей БФ, полистирол. Пластины и кристаллы крепят с помощью воска, парафина, шеллака, пицеина, глифталевого лака.

Материалы для наклейки слитков, пластин и кристаллов. К таким материалам относятся эпоксидные смолы, клеи, полистирол, воск, *парафин*, *канифоль и др.*

Эпоксидные смолы ЭД-5 и ЭД-6 представляют собой прозрачные вязкие жидкости от светло-желтого до светло-коричневого цвета. Для приготовления клеящего состава в эпоксидные смолы вводят отвердители (амиды, амины или ангидриды), пластификаторы, наполнители и разбавители.

Клей БФ (БФ2, БФ4, БФ6) представляет собой прозрачную или мутную жидкость от желтого до красно-бурого цвета, которую получают смешиванием фенолформальдегидной и поливинилбутиральной смол. Он имеет высокую клеящую способность по отношению к различным материалам; прочность клеевого соединения для различных материалов колеблется от $2 \cdot 10^6$ до $3{,}5 \cdot 10^7$ Н/м^2; нагревостойкость — 180 °С. Для крепления полупроводниковых слитков используют смесь клея БФ с абразивным микропорошком (в соотношении 30 % клея и 70 % микропорошка).

Полистирол представляет собой порошок белого цвета, который растворяется в толуоле с образованием однородной вязкой жидкости; имеет температуру размягчения $T_{раз} = 80 \ldots 85$ °С, температуру плавления $T_{пл} = 140 \ldots 160$ °С.

Для крепления слитков и подложек полистирол используют в виде эмульсии, которую наносят на склеиваемую поверхность и сушат при температуре 850 °С в течение нескольких часов, или в

виде пленки толщиной 0,2...0,3 мм, которой обматывают слитки и нагревают при температуре 85 °С в течение 5 ч.

Воск представляет собой термопластичный материал животного (пчелиный) и растительного происхождения желтого цвета. Он нерастворим в воде и устойчив ко многим веществам; растворяется в бензине; имеет температуру размягчения $T_{раз} = 60...70$ °С; при температуре выше 70 °С расплывается по поверхности подложки, а при охлаждении застывает и образует твердую пленку. Используют воск для приклейки полупроводниковых пластин к шлифовальным и полировальным планшайбам.

Парафин представляет собой термопластичный материал белого цвета, который имеет крупнокристаллическую рыхлую структуру, что обусловливает большую усадку при застывании (10...12 %); температуру плавления $T_{пл} = 50...55$ °С.

Парафин получают из дистилляторов, выделяемых при разгонке парафиновой нефти. При охлаждении парафин выкристаллизовывается. При быстром охлаждении в парафине образуются многочисленные воздушные пузыри. Полученный продукт очищают серной кислотой и отбеливают глиной.

Для крепления полупроводниковых пластин шлифовальные и полировальные планшайбы нагревают до температуры 60...70 °С, покрывают парафином, укладывают на них пластины, а сверху на пластины помещают специальный груз. После остывания планшайб парафин застывает, образуя жесткое соединение планшайбы с пластиной.

Канифоль представляет собой хрупкую, прозрачную, стекловидную массу желтого цвета, которую выпускают четырех марок: А, Б, В и Г. Она обладает температурой размягчения соответственно для всех марок: $T_{раз1} = 68$ °С, $T_{раз2} = 66$ °С, $T_{раз3} = 54$ °С, $T_{раз4} = 73$ °С; зольность не превышает 0,07 %; механические примеси составляют от 0,03 до 0,1 %; растворима в нефтяных и растительных маслах, жидких углеводородах, спирте, скипидаре и др. Получают канифоль из смолы хвойных деревьев отгонкой жидких составных частей (скипидара).

Пицеин представляет собой термопластичное вещество, полученное смешиванием 25 частей канифоли и 75 частей пчелиного воска. Смесь расплавляют, варят в течение нескольких часов, фильтруют и разливают в формы. Время варки оказывает влияние на свойства пицеина и подбирается опытным путем. С помощью пицеина крепят полупроводниковые пластины и кристаллы на планшайбы.

Шеллак представляет собой органическое слоистое вещество чешуйчатого строения желто-коричневого цвета различных оттенков. Он обладает температурой размягчения $T_{раз} = 80...90$ °С; температурой плавления $T_{пл} = 110...120$ °С; плотностью $D = 1{,}04$ г/см^3; коэффициентом усадки 3,6 %; водонепроницаемостью, не превы-

шающей 5 %; высокой механической прочностью; растворяется в спирте и щелочах. Шеллак используют в чистом виде и в виде шеллачно-бакелитовой мастики, которую хранят вдали от открытого огня.

Церезин представляет собой термопластичное кристаллическое вещество желтоватого цвета, которое получают из некоторых сортов нефти, а также из горного воска. Он обладает мелкокристаллической структурой; температурой плавления выше, чем у парафина ($T_{пл}$ = 60...80 °С); усадкой при охлаждении 7...8 %.

Глифталевый лак представляет собой прозрачную жидкость. По составу — это синтетическая алкидная смола, модифицированная канифолью и растительным маслом. Он обладает высокой клеящей способностью; температурой размягчения $T_{раз}$ = 100... 110 °С; высокой прочностью пленок и слоев. Применяют глифталевый лак для наклейки полупроводниковых пластин на подложки.

Очистка пластин. Для удаления загрязнений, полученных при механической обработке пластин и кристаллов, используют жидкую или сухую очистку. Промывку полупроводниковых пластин и кристаллов осуществляют с помощью кислот, растворителей, дистиллированной и деионизованной воды.

К органическим растворителям относят бензин авиационный, толуол (C_7H_8), спирт этиловый ректификованный (C_2H_5OH), спирт метиловый (CH_3OH), ацетон технический, этиленгликоль ($CH_2OH—CH_2OH$).

Фотолитография. Фотолитография является важнейшим технологическим процессом, который позволяет получать микроизображения любой сложной формы. Для фотолитографии применяют фотографические (фотоэмульсии для получения на поверхности полупроводниковой пластины светочувствительных слоев), химические (растворители, проявители, закрепители) и электроизоляционные (оптическое стекло, краски, эмали, лаки) материалы.

Диффузия. Для получения полупроводникового материала определенного типа проводимости, создания в нем областей с требуемой концентрацией носителей заряда определенного знака, образования в монокристалле $p—n$-переходов и областей под омические контакты используют диффузию примесей (диффузантов).

В качестве примесей в диффузионных процессах на германии и кремнии используют элементы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева III группы (бор, алюминий, галлий, индий); V группы (фосфор, мышьяк, сурьма); I группы (серебро, золото); II группы (кадмий, цинк); VI группы (кислород, селен, теллур).

Диффузанты применяют как в элементарном, так и в виде соединений — оксидов и сплавов. Для проведения процессов диффузии используют различные тигли, кассеты, лодочки, которые изготавливают из графита или кварца.

Разделение пластин на кристаллы. Этот процесс осуществляют в два этапа. Перед разделением каждую схему на пластине проверяют на функционирование и бракованные маркируют специальной краской. После разделения пластины бракованные кристаллы отбраковывают.

На первом этапе на пластине со сформированными полупроводниковыми структурами производят скрайбирование, нанося алмазным резцом неглубокие риски по линии разделения кристаллов. Бесконтактное скрайбирование выполняют лазером, испаряя материал пластин кремния в виде канавок по линии разделения кристаллов.

На втором этапе пластину разламывают на кристаллы вдоль нанесенных рисок роликом, гибкой лентой или на сферической опоре. При ломке роликом пластину укладывают на мягкую гибкую опору рисками вниз и прокатывают стальным, резиновым или фторопластовым роликом в двух взаимно-перпендикулярных направлениях.

При ломке с помощью гибкой ленты на обратную сторону пластины наносят быстро высыхающую эмульсию, которая, высыхая, образует пленку, удерживающую кристаллы после ломки. Пластину помещают на резиновую ленту, которая находится на гибкой опоре из пружинной стали, рисками вверх.

При использовании сферической опоры пластину укладывают в пакет из тонкой пленки, который помещают на сферическую опору и прижимают диафрагмой. Пластина обжимается упругой резиновой диафрагмой на сферической опоре и разламывается на отдельные кристаллы сразу в двух направлениях.

Если толщина пластин не позволяет применять скрайбирование, то их разделяют на кристаллы алмазным диском.

Монтаж кристаллов в корпус. После разделения и химической обработки кристаллы монтируют на основание корпуса с помощью клеев, пайкой или посадкой на эвтектику.

Клей должен иметь:

- термический коэффициент расширения, близкий к термическому коэффициенту расширения склеиваемых материалов;
- хорошую прочность соединения и сохранение своих физико-химических свойств в диапазоне рабочих температур прибора;
- высокую химическую стойкость;
- высокие электроизоляционные и оптические свойства;
- вязкость и срок жизни, обеспечивающие технологичность процесса.

Полярные материалы склеивают полярными клеями, а неполярные — неполярными (см. гл. 5). Основания корпусов изготавливают из металлов и их сплавов (ковар, никель) и диэлектриков для изоляции выводов (стекло, керамика, пластмассы). Для креп-

ления кристаллов на основания корпусов чаще всего используют клеи ВК-9, К-400.

Для пайки кристаллов мягкими припоями на обратной (непланарной) стороне кристалла заранее получают омический контакт диффузией бора или фосфора либо образованием силицида. Пайку кристалла выполняют легкоплавкими припоями через прокладку или индиевыми пастами. Кристалл через прокладку прижимают к основанию корпуса и нагревают в атмосфере водорода до сплавления.

Для пайки кристаллов больших размеров применяют прокладки толщиной 100...200 мкм из сплава, состоящего из 25 % серебра; 25 % германия, 50 % свинца.

При креплении кристалла на основание корпуса из золоченного ковара на обратную сторону кристалла напыляют пленку олова толщиной 1,0 мкм с подслоем хрома толщиной 0,015 мкм. В процессе пайки при температуре 240...260 °С образуется эвтектика, состоящая из 20 % золота; 80 % олова.

Для приборов с невысокой рабочей температурой монтаж кристаллов осуществляют низкотемпературными припоями на основе индия (например, 50 % индия, 50 % олова).

Для крепления кристаллов на основание корпуса используют также галлиевые или индиевые пасты. Галлиевые пасты нетехнологичны из-за быстрого окисления и требуют строгого соблюдения правил техники безопасности. На основе индия используют дозированное нанесение пасты следующего состава: 36,4 % индия; 33,6 % олова; 30 % меди.

Для крепления кристалла на основание корпуса с помощью эвтектики на посадочную площадку на основании корпуса или на все основание корпуса наносят золотое покрытие. При больших размерах кристалла используют золотую прокладку из сплава ЗлСу-01 для кремния *р*-типа (электронного), для кремния *n*-типа (дырочного) из сплава ЗлГл-01.

Эвтектика образуется между материалом кристалла и золотом в процессе их взаимного растворения при пайке, которая выполняется при температуре примерно 430 °С.

В состав эвтектики входят 94 % золота и 6 % кремния (весовых) или 70 % золота и 30 % кремния (атомных). Кристаллы присоединяют к внутренним выводам корпуса пайкой или микросваркой.

Полупроводниковые интегральные микросхемы изготавливают в миниатюрных корпусах или в бескорпусном исполнении. Бескорпусные полупроводниковые микросхемы применяют в гибридно-пленочных интегральных схемах, многокристальных больших интегральных схемах и микросборках.

Бескорпусные активные элементы поставляют на полупроводниковой пластине, в виде дискретных безвыводных кристаллов, а

также с проволочными мягкими выводами и объемными жесткими выводами.

Для мягких проволочных проводников используют золото, алюминий, никель. Жесткие выводы выполняют в виде столбиков, шариков и балок или лепестков.

Герметизация. Корпусной герметизации подвергают в основном кристаллы с мягкими проволочными или лепестковыми выводами. Для монтажа на подложку используют все виды кристаллов.

Корпуса служат для защиты микросхем от климатических и механических воздействий. Корпус состоит из основания, содержащего выводы, и крышки.

По расположению выводов корпуса бывают со штырьковыми и планарными выводами. По применяемым материалам корпуса подразделяют на металлостеклянные (рис. 7.1), металлокерамические (рис. 7.2) и металлопластмассовые (рис. 7.3).

Металлостеклянные корпуса состоят из металлического основания, в котором штырьковые металлические выводы изолируются стеклом, и металлической крышки. Корпуса с планарными (плоскими) выводами комплектуются основаниями в виде рамки и двумя крышками. На нижнюю крышку монтируют подложку, а верхней крышкой герметизируют корпус. Для изготовления таких корпусов используют никель и железоникелевые сплавы.

Никель представляет собой металл серебристо-серого цвета с сильным металлическим блеском. В природе он более распространен, чем медь, и встречается в сернистых, силикатных и сернистомышьяковых рудах.

При комнатной температуре никель химически малоактивен, а при температуре выше 400 °С окисляется в присутствии кислорода.

Никель легко протягивается и механически обрабатывается. В атмосфере водорода он поддается пайке твердыми (обычно серебряными) и мягкими припоями, хорошо сваривается методa-

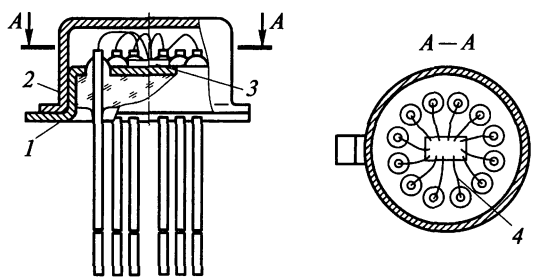


Рис. 7.1. Микросхема в металлостеклянном корпусе:

1 — основание корпуса; *2* — крышка корпуса; *3* — кристалл микросхемы; *4* — контактный вывод

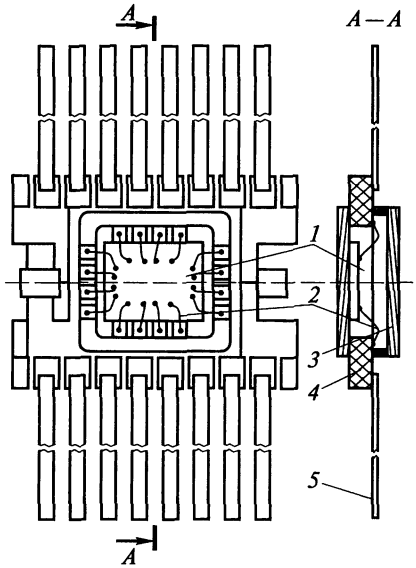


Рис. 7.2. Микросхема в металлокерамическом корпусе:

1 — кристалл микросхемы; *2* — контактный вывод; *3* — крышка корпуса; *4* — основание корпуса; *5* — плоский вывод корпуса

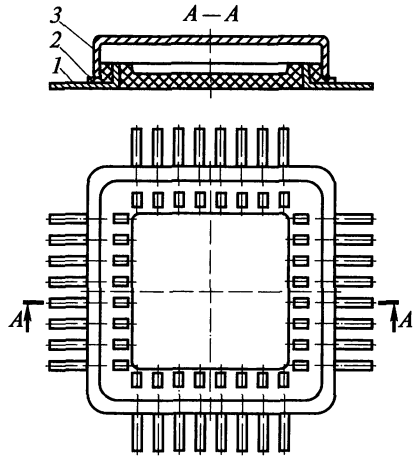


Рис. 7.3. Плоский металлопластмассовый корпус для интегральных схем:

1 — плоский вывод корпуса; *2* — крышка корпуса; 3 — основание корпуса

ми контактной сварки. Водород по мере повышения температуры хорошо растворяется в никеле, диффундирует с высокой скоростью и легко выделяется из него при нагревании в вакууме.

Для изготовления деталей корпусов используют никель марки НП2 в виде холоднокатанной ленты толщиной от 0,1 до 2 мм и шириной до 300 мм, а также проволоки.

Никелевая проволока используется для изготовления выводов корпусов. Она выпускается отожженной (мягкой) и неотожженной (твердой) диаметром от 0,03 до 12 мм с относительным удлинением 25 %. Проволока имеет гладкую поверхность, без забоин, трещин, пузырей, раковин, что позволяет получать вакуум-плотные металлостеклянные спаи.

Ковар состоит из 28,7...29,2 % никеля, 17,3...17,8 % кобальта и железа (остальное). Этот сплав обладает малой теплопроводностью, сравнительно близкой к теплопроводности стекла, поэтому достаточно хорошо согласуется по термическому коэффициенту линейного расширения с кремнием и стеклом; удовлетворительной коррозионной стойкостью; высокой технологичностью; высоким удельным электрическим сопротивлением, что позволяет применять электросварку для соединения деталей из ковара, ни-

келя и стали. Ковар хорошо покрывается различными металлами (никель, золото) гальваническим и химическим способами. В процессе шовной контактной роликовой сварки образует вакуум-плотные (герметичные) сварные швы.

Для изоляции выводов металлостекляных корпусов используют тугоплавкое *боросиликатное стекло* (например, марки С52-1) в виде стеклотаблеток, стеклопорошков или стеклянных трубок (капилляров).

Металлокерамические корпуса состоят из керамического основания с металлическими выводами и металлической крышки.

Выводы металлокерамических корпусов изолируются керамикой, которая представляет собой твердый плотный материал, получаемый спеканием неорганических солей с минералами и оксидами металлов. Исходные материалы делят на непластичные (кристаллообразующие) и пластичные. К непластичным относятся неорганические соли (хлористый алюминий, хлористое железо, хлористый магний), минералы (кварц, глинозем, тальк), оксиды металлов (циркония, бария, кальция, магния, титана) и карбонаты. Пластичными являются глинистые материалы, облегчающие оформление заготовок и деталей.

Керамические материалы состоят из кристаллической, стекловидной и газовой фаз.

Для металлизации керамики, которая позволяет спаивать керамические детали, применяют чистые порошки тугоплавких металлов (молибдена, вольфрама) или смеси порошков этих металлов с порошками железа, марганца, меди, а также порошки карбидов.

В зависимости от применяемых для металлизации материалов различают молибденовую, молибдено-марганцевую и карбидную технологии.

При молибденовой технологии применяют молибденовую пасту с небольшой добавкой железа.

При молибдено-марганцевой технологии применяют пасту, состоящую из 55 % металлического молибдена, 17,5 % марганца, 23 % оксида молибдена, 4,5 % порошкового стекла, 20 мл связующего вещества и 22,5 мл амилацетата на 100 г шихты.

При карбидной металлизации применяют пасты из смесей порошков монокарбидов титана, вольфрама, молибдена, а также боридов тугоплавких металлов с порошками карбонального железа, никеля и кобальта.

Металлопластмассовый корпус состоит из пластмассового основания с металлическими выводами и металлической крышки. Он имеет низкую герметичность, так как при резком перепаде температур в местах сопряжения пластмассы с металлом образуются трещины.

Корпуса герметизируют пайкой, лазерной или шовной контактной роликовой сваркой. Для контроля герметичности микросхем на малые течи используют гелий, элегаз, на большие — этиленгликоль, уайт-спирит.

7.2. Материалы для гибридно-пленочных и многокристалльных больших интегральных схем

Гибридно-пленочные интегральные схемы (ГПС) представляют собой микросхемы, у которых пассивные элементы выполняют в виде тонких или толстых пленок, а активные — в виде навесных дискретных элементов. Они состоят из подложек, на которые наносятся проводники и контактные площадки методами тонко- или толстопленочной технологий. Подложки монтируют на основания корпусов приклейкой. На подложки монтируются бескорпусные навесные элементы (микроконденсаторы, резисторы и полупроводниковые кристаллы: диоды, транзисторы, интегральные микросхемы) приклейкой или пайкой. Выводы навесных элементов и внутренние выводы оснований корпусов присоединяют к контактным площадкам платы микросваркой или пайкой. Интегральные схемы герметизируют лазерной сваркой, шовной контактной роликовой сваркой или пайкой.

Тонкопленочные интегральные схемы. К тонкопленочным относятся такие интегральные схемы, монтажные провода и пассивные элементы которых выполняются в виде тонких пленок, толщина которых не превышает 10 мкм.

Подложки тонкопленочных интегральных микросхем должны обладать следующими свойствами:

- доступность и низкая стоимость материала;
- большое поверхностное и объемное электрическое сопротивление, в том числе в присутствии влаги и электролитов;
- малая (а в ряде случаев большая) диэлектрическая проницаемость;
- высокая теплопроводность;
- высокая механическая прочность;
- термостойкость;
- устойчивость к воздействиям перепада температур;
- химическая стойкость.

Этим требованиям не может удовлетворить ни один из известных материалов. Наиболее часто используемыми материалами для подложек являются стекла, стеклокерамические материалы (ситалл, поликор), керамика и синтетический сапфир.

Тонкие пленки (резисторы, конденсаторы, соединительные проводники, контактные площадки) получают методами терми-

ческого напыления; катодного, ионно-плазменного или магнетронного распыления.

Для резистивных пленок используют металлы (хром, тантал, вольфрам), оксиды металлов (оксид олова) и металлокерамические соединения (многокомпонентный металлосилицидный сплав).

Конденсаторы представляют собой трехслойную структуру проводник — диэлектрик — проводник. Хорошим материалом для обкладок конденсаторов является алюминий, который по сравнению с другими металлами образует наименьшее число коротких замыканий.

В качестве материала для диэлектрической прослойки конденсаторов применяют диоксид кремния (SiO_2), оксид германия (GeO), халькогенидное стекло (ХГ-44), оксиды алюминия (Al_2O_3), тантала (Ta_2O_5), титана (TiO_2) и др.

Материалы для соединительных проводников и контактных площадок толщиной 0,5...5 мкм должны иметь:

- низкое электрическое сопротивление ρ;
- высокую коррозионную стойкость;
- хорошую адгезию к подложке и другим материалам пленок.

Этим требованиям удовлетворяют двухслойные пленки, в которых один слой обладает хорошей адгезией к подложкам (хром, марганец, титан), а другой обеспечивает пайку или сварку (медь, золото, алюминий).

Подложки монтируют на основание корпусов с помощью клеев или пайкой. Для повышения теплопроводности клеев в них вводят порошкообразный наполнитель. В качестве наполнителя часто используют нитрид бора (NB), который представляет собой диэлектрический материал белого или слегка желтоватого цвета. В его состав входят 43,6 % бора и 56,2 % азота; суммарное содержание примесей (железа, кремния, меди, кальция, магния) не превышает 0,05 %. Нитрид бора имеет монолитную столбчатую структуру и высокую плотность $D = 2{,}24$ г/см^3. Он устойчив к большинству химических соединений при комнатной температуре, а при температуре 100 °С взаимодействует с расплавленными металлами и газами (кроме фтора); удельное электрическое сопротивление зависит от температуры.

Получают нитрид бора методом химического пиролитического осаждения. Кроме порошков с высокой теплопроводностью нитрид бора используют в качестве тигельного материала, а также для изготовления высокотемпературных изоляторов и защитных покрытий.

С помощью клеящих составов или пайкой низкотемпературными мягкими припоями на плате закрепляют также бескорпусные навесные элементы.

Присоединение выводов навесных элементов и внутренних выводов корпусов к контактным площадкам платы осуществляют

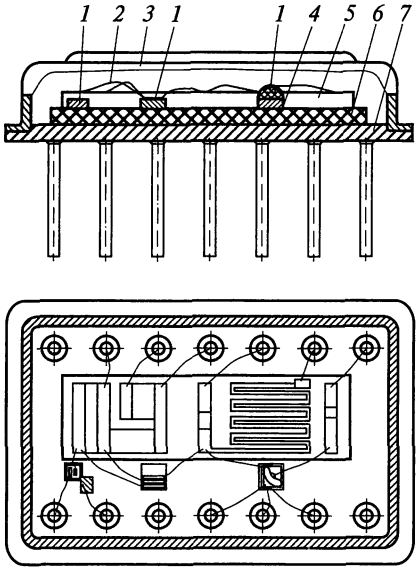


Рис. 7.4. Гибридная микросхема:

1 — активные компоненты; *2* — контактный вывод; *3* — крышка корпуса; *4* — припой; *5* — ситалловая подложка с пассивной частью схемы; *6* — керамическое основание; *7* — основание корпуса

гибкими проводниками из золота, никеля пайкой или термокомпрессионной сваркой, а также гибкими проводниками или лепестками из алюминия ультразвуковой сваркой.

Гибридно-пленочные интегральные схемы герметизируют в металлостеклянные или металлокерамические корпуса пайкой или сваркой (рис. 7.4).

Для проводящих частей корпусов (оснований, крышек, выводов, выводных рамок) применяют чистые металлы или сплавы на основе никеля и железа (см. подразд. 7.1).

Толстопленочные микросхемы. В толстопленочных микросхемах соединительные проводники, контактные площадки и пассивные элементы толщиной более 10 мкм получают путем вжигания проводящих паст.

Материалом для подложек является высокоглиноземная керамика (чаще всего марки 22ХС), которую получают литьем под давлением или прессованием с последующим обжигом.

В мощных гибридно-пленочных микросхемах применяют подложки из оксида бериллия, теплопроводность которого в девять раз выше, чем у глиноземной керамики. Такая керамика имеет низкую прочность, высокую стоимость и высокую токсичность бериллия, что затрудняет ее обработку.

Подложки имеют прямоугольную форму с минимальной толщиной 0,6 мм. Минимальная площадь подложки составляет 6 мм^2, максимальная — 500 мм^2.

Для получения толстых пленок, требующих рассеяния большой мощности, используют проводящие, резистивные, диэлектрические и лудящие пасты, которые наносятся ракелем через трафарет. *Проводящие* и *резистивные* пасты описаны в подразд. 3.7.2.

Диэлектрические пасты применяют для создания изоляционных слоев и конденсаторов. Они состоят из стекла с керамическим наполнителем. Такие пасты выдерживают многократные термообработки, но полученные из них слои благодаря керамическому наполнителю обладают значительной пористостью. Пористость изоляционных слоев устраняют применением паст, содер-

жащих 20...30 % стекла с использованием в качестве наполнителя титаната бария.

Для защиты резисторов и конденсаторов от воздействия влаги применяют специальные покрытия (глазури). В качестве глазурей используют легкоплавкие стекла, которые не влияют на величину электрического сопротивления резисторов.

Лудящие пасты состоят из низкотемпературного припоя и органического связующего. В состав органического связующего вещества входит флюс на основе канифоли. Наносят лудящие пасты на контактные площадки трафаретной печатью. В процессе оплавления пасты основная часть связующего испаряется и выгорает.

К трафаретам предъявляются специальные требования, что определяется условиями их эксплуатации:

- жесткость и упругость;
- высокая чистота обработки поверхности для плотного прилегания к подложке;
- химическая стойкость.

Применяют сетчатые и фольгированные трафареты.

Сетчатые трафареты изготавливают из нейлона или нержавеющей проволоки диаметром 0,04...0,07 мм.

Фольгированные трафареты (металлические маски) изготавливают из биметаллов[1] (бронза—никель) толщиной, равной толщине слоя пасты. После нанесения паста вжигается в конвеерных печах с кварцевым муфелем[2].

Монтажные операции, герметизацию и контроль герметичности микросхем ведут с использованием тех же процессов, что и для тонкопленочных интегральных микросхем (ИМС).

Многокристалльные большие интегральные схемы. Конструктивной основой многокристалльных больших интегральных схем (МБИС) является коммутационная плата с многоуровневой разводкой, пленочными пассивными элементами и навесными активными элементами. В качестве активных элементов применяют бескорпусные интегральные микросхемы, которые в 70 раз легче и занимают в 30 раз меньшую площадь, чем их корпусированные аналоги.

Коммутационные платы могут быть выполнены на основе пленочной технологии (поликор, ситалл), многослойной керамики, полиимидной пленки.

С использованием тонкопленочной технологии получают коммутационные платы, которые имеют 1...2 уровня коммутации.

---

[1] Биметалл (от *лат.* bi — дву (х)... + ...металлы) — металлический материал, состоящий из двух слоев разнородных металлов и сплавов.

[2] Муфель (от *нем.* Muffel — печь) — замкнутая камера или сосуд из огнеупорного материала или жароупорной стали, в котором помещаются нагреваемые или обжигаемые изделия с целью предохранения их от воздействия продуктов горения.

В качестве проводящего материала используют, как правило, алюминий, а для межслойной изоляции в местах пересечения пленочных проводников — полиамидный лак ПАК-1, который наносят на плату в жидком состоянии, и после полимеризации и высокотемпературного отжига (имидизации) образуется полиимидная пленка.

В качестве навесных элементов используют бескорпусные интегральные схемы с проволочными или лепестковыми алюминиевыми выводами. Монтаж кристаллов осуществляют пайкой в инертной среде на предварительно облуженные места посадки.

Монтажные операции, герметизация и контроль герметичности микросхем аналогичны тем, которые используют для производства гибридно-пленочных ИМС.

7.3. Материалы для устройств с печатным монтажом

Печатные платы являются одним из монтажных элементов электронных приборов, который обладает определенными преимуществами по сравнению с объемным монтажом.

Печатной платой называется материал основания, вырезанный по размеру и содержащий необходимые отверстия и по меньшей мере один проводящий рисунок. Печатная плата с навесными элементами представлена на рис. 7.5.

Основными видами печатных плат являются односторонние (ОПП), двухсторонние (ДПП), многослойные (МПП), гибкие печатные платы (ГПП) и гибкие печатные кабели (ГПК).

Основания печатных плат изготавливают из нефольгированных или фольгированных слоистых пластиков, которые по типу материала наполнителя подразделяют на гетинакс (бумага), текстолит (хлопчатобумажная ткань), стеклотекстолит (стеклоткань) и стекломат (стекловолокно) (см. подразд. 5.2.4.).

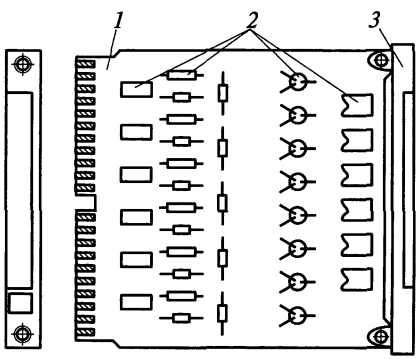


Рис. 7.5. Печатная плата с навесными элементами:

1 — лицевая сторона; *2* — радиоэлементы; *3* — лицевая планка

Печатные платы изготавливают прямоугольной формы. Максимальный размер любой из сторон не должен превышать 470 мм. При увеличении размеров плат снижается их жесткость и виброустойчивость. Заготовки печатных плат отрезают по контуру с припуском дисковой фрезой на дисковых или гильотинных ножницах. В процессе резки

инструмент охлаждают сжатым воздухом, а пыль отсасывают. Окончательный контур платы получают вырубкой или фрезерованием после изготовления печатных проводников.

Заготовки фиксируют с помощью фиксирующих отверстий, которые получают сверлением или пробивкой. Пробивку обычно применяют при толщине материала до 0,5 мм. Выполняют пробивку на кривошипных прессах или специальных приспособлениях. Монтажные отверстия получают сверлением с помощью кондуктора из твердого сплава без применения охлаждающей жидкости. Для этого заготовки собирают в пакет толщиной не более 4,5 мм и сверлят на станках с числовым управлением.

В качестве проводящего материала для печатных проводников главным образом используют электролитическую медь с содержанием примесей не более 0,05 %, предельным удлинением 5...6 % и толщиной 5...105 мкм. Электролитическую медь дополнительно обрабатывают с помощью зачистки щетками, шлифовки или полировки.

При изготовлении многослойных печатных плат поверхность меди, которая должна быть связана изоляционным материалом, часто оксидируют для улучшения сцепления между медной фольгой и материалом основы.

Реже используют катанную фольгу с более высоким удлинением, что необходимо для гибких печатных плат. Качество катанной фольги часто ухудшается из-за влияния механических включений.

Для получения требуемого рисунка проводников применяют фотопечать с использованием фотошаблонов, которая представляет собой способ нанесения рисунка печатных проводников и контактных площадок на материал основания, который покрывают фоторезистом, экспонируют через фотошаблон, задубливают, проявляют и травят.

Фоторезисты представляют собой тонкие пленки органических растворов, которые обладают свойством полимеризоваться после экспонирования и переходить в нерастворимое состояние. По способу образования рисунка фоторезисты подразделяют на негативные и позитивные.

Жидкие фоторезисты наносят погружением (окунанием), поливом с центрофугированием, накатыванием ребристым роликом.

Металлизацию монтажных отверстий осуществляют химическим или гальваническим способами. Процесс металлизации состоит из следующих основных операций:

• сенсибилизация, которая проводится в растворе двухлористого олова, соляной кислоты и металлического олова в течение 5...7 мин с последующей промывкой в дистиллированной воде; в результате на поверхности стенок отверстий образуется пленка ионов двухлористого олова, который является восстановителем для палладия;

• активация, которая проводится в водном растворе двухлористого палладия и аммиака в течение 5...7 мин; в результате образуется металлический палладий, который служит центром кристаллизации при химическом меднении;

• химическое меднение, которое состоит в восстановлении меди на активированных поверхностях из раствора, в который входят соли меди, формалина, соды и др.; гальваническое меднение требует замкнутого контура проводящих покрытий, которые образуют с помощью технологических проводников, прошивки отверстий медной проволокой или применением специальных рамок; медь наращивают в сернокислом, борофтористо-водородном и других электролитах;

• гальваническое осаждение сплава олово — свинец, которое осуществляется с целью предохранения проводящего рисунка при травлении и обеспечения хорошей паяемости;

• травление, которое включает в себя предварительную очистку, собственно травление металла, очистку после травления и удаление фоторезиста; применяют травление печатных плат с рисунком, травление набрызгиванием, струйное травление.

Перед установкой на печатную плату выводы навесных дискретных элементов облуживают, обрезают и формуют. Детали или

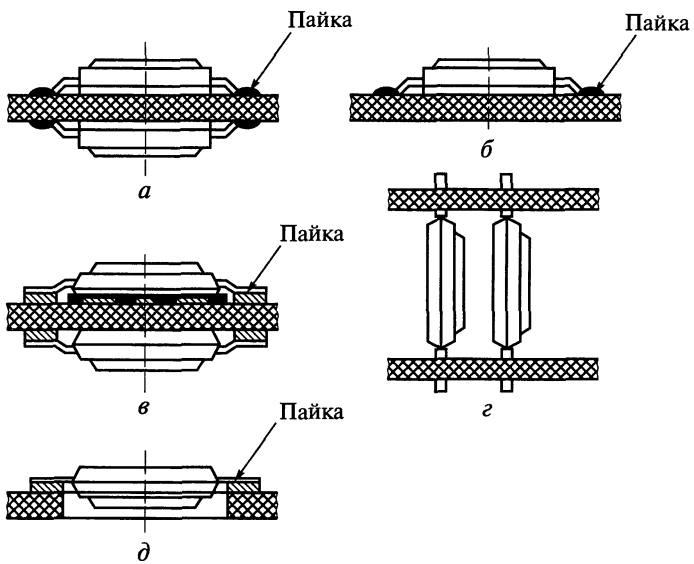


Рис. 7.6. Способы установки интегральных схем с планарными выводами на печатную плату:

а — с двух сторон платы; *б* — с одной стороны платы; *в* — на прокладку; *г* — между платами; *д* — в отверстия платы

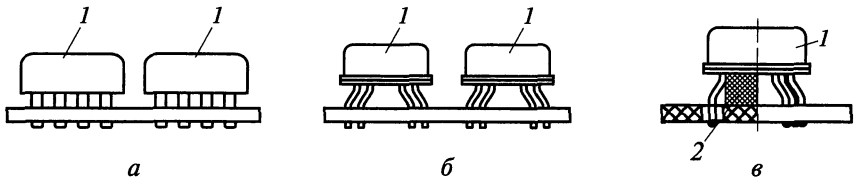


Рис. 7.7. Способы установки интегральных схем со штырьковыми выводами на печатную плату:

а — без формовки выводов; *б* — с формовкой выводов; *в* — на прокладку; *1* — интегральная схема; *2* — диэлектрическая подставка

корпусированные микросхемы с планарными выводами устанавливают с фиксацией на клей или без фиксации с последующим присоединением выводов к контактным площадкам платы пайкой (рис. 7.6). Микросхемы со штырьковыми выводами устанавливают в монтажные отверстия с последующей пайкой волной или вручную (рис. 7.7).

Контрольные вопросы

1. Какие материалы называются абразивными, каковы их свойства?
2. Из каких материалов изготавливают шлифовальники и полировальники?
3. Какие материалы используют для удаления загрязнений с подложек?
4. Какие требования предъявляют к материалам для подложек гибридно-пленочных и многокристалльных интегральных схем?
5. Каковы основные свойства материалов, применяемых для изготовления корпусов микросхем?
6. Какие материалы используют для изготовления печатных плат?
7. Какими материалами металлизируют монтажные отверстия?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бер А. Ю.* Сборка полупроводниковых приборов и интегральных микросхем : учебник / А. Ю. Бер, Ф. Е. Минскер. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Высш. шк., 1981. — 284 с.

2. *Гимпельсон В. Д.* Тонкопленочные микросхемы для приборостроения и вычислительной техники / В. Д. Гимпельсон, Ю. А. Радионов. — М. : Машиностроение, 1976. — 328 с.

3. *Калинин Н. Н.* Электрорадиоматериалы : учебник / Н. Н. Калинин, Г. Л. Скибинский, П. П. Новиков ; под ред. Н. Н. Калинина. — М. : Высш. шк., 1981. — 293 с.

4. *Курносов А. И.* Материалы для полупроводниковых приборов и интегральных микросхем : учеб. пособ. / А. И. Курносов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Высш. шк., 1980. — 327 с.

5. *Никулин В. Н.* Справочник молодого электрика по электрическим материалам и изделиям / В. Н. Никулин. — М. : Высш. шк., 1982. — 216 с.

6. *Никулин В. Н.* Электроматериаловедение / В. Н. Никулин — М. : Высш. шк., 1984. — 75 с.

7. *Петров К. С.* Радиоматериалы, радиокомпоненты и электроника : учеб. пособ. / К. С. Петров. — СПб. : Питер, 2004. — 522 с.

8. *Ростовиков В. И.* Электрорадиоматериалы : учеб. пособие / В. И. Ростовиков, Б. Е. Черток. — Киев : Выща шк., 1975. — 283 с.

9. *Сена Л. А.* Единицы физических величин и их размерности / Л. А. Сена. — М. : Наука, 1977. — 336 с.

10. *Ушаков Н. Н.* Технология производства ЭВМ : учебник / Н. Н. Ушаков. — 3-е изд., перераб. и доп. — М. : Высш. шк., 1991. — 416 с.

11. Электрорадиоматериалы : учеб. пособ. / [Б. М. Тареев, Н. В. Короткова, В. М. Петров, А. А. Преображенский] ; под ред. Б. М. Тареева. — М. : Высш. шк., 1978. — 336 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3

Глава 1. Общие сведения о строении материалов 4

1.1. Виды связи 4
1.2. Кристаллические материалы 8
1.3. Аморфные и аморфно-кристаллические материалы 13
1.4. Нанокристаллические материалы 14
1.5. Фазовый состав материалов 16

Глава 2. Классификация электрорадиоматериалов 19

2.1. Классификация материалов по электрическим свойствам 20
2.2. Классификация материалов по магнитным свойствам 23

Глава 3. Проводниковые материалы 29

3.1. Классификация проводниковых материалов 29
3.2. Основные свойства и характеристики проводниковых материалов 33
3.2.1. Электрические свойства 33
3.2.2. Механические свойства 34
3.2.3. Тепловые свойства 40
3.2.4. Физико-химические свойства 41
3.2.5.Технологические свойства 42
3.3. Материалы с высокой проводимостью 43
3.3.1. Медь и ее сплавы 44
3.3.2. Алюминий и его сплавы 48
3.3.3. Железо и его сплавы 50
3.3.4. Натрий 51
3.4. Материалы с высоким сопротивлением 52
3.4.1. Проводниковые резистивные материалы 52
3.4.2. Пленочные резистивные материалы 55
3.4.3. Материалы для термопар 59
3.5. Проводниковые материалы и сплавы различного применения 60
3.5.1. Благородные металлы 60
3.5.2. Тугоплавкие металлы 62
3.5.3. Металлы различного применения 67
3.6. Сверхпроводники и криопроводники 71
3.6.1. Сверхпроводники 71
3.6.2. Криопроводники 74
3.7. Неметаллические проводниковые материалы 74
3.7.1. Материалы для электроугольных изделий 74
3.7.2. Проводящие и резистивные композиционные материалы 78

3.7.3. Контактолы ... 83
3.8. Материалы для подвижных контактов ... 85
3.8.1. Материалы для скользящих контактов ... 86
3.8.2. Материалы для размыкающих контактов ... 87
3.9. Припои ... 91
3.10. Металлокерамика ... 96
3.11. Металлические покрытия ... 98
3.12. Проводниковые изделия ... 101

Глава 4. Полупроводниковые материалы ... 116

4.1. Свойства полупроводников ... 117
4.2. Простые полупроводники ... 130
4.2.1. Германий ... 132
4.2.2. Кремний ... 137
4.2.3. Селен ... 145
4.2.4. Теллур ... 148
4.3. Полупроводниковые соединения ... 149
4.3.1. Сложные полупроводники типа $A^{IV}B^{IV}$ ... 149
4.3.2. Сложные полупроводники типа $A^{III}B^{V}$ ... 151
4.3.3. Сложные полупроводники типа $A^{II}B^{VI}$ ... 157
4.3.4. Сложные полупроводники типа $A^{IV}B^{VI}$ (халькогениды свинца) ... 160
4.3.5. Сложные полупроводники типа $A^{V}_{2}B^{VI}_{3}$ ... 161
4.3.6. Оксидные полупроводники ... 161
4.3.7. Стеклообразные полупроводники ... 163
4.3.8. Органические полупроводники ... 164

Глава 5. Диэлектрические материалы ... 167

5.1. Свойства диэлектриков ... 167
5.1.1. Электрические свойства ... 168
5.1.2. Механические свойства ... 177
5.1.3. Тепловые свойства ... 179
5.1.4. Влажностные свойства ... 183
5.1.5. Физико-химические свойства ... 186
5.2. Твердые органические диэлектрики ... 188
5.2.1. Полимеризационные синтетические полимеры ... 190
5.2.2. Поликонденсационные синтетические полимеры ... 199
5.2.3. Электроизоляционные пластмассы ... 205
5.2.4. Слоистые пластики и фольгированные материалы ... 209
5.2.5. Пленочные электроизоляционные материалы ... 213
5.2.6. Электроизоляционные материалы на основе каучуков ... 216
5.2.7. Лаки и эмали ... 220
5.2.8. Компаунды ... 232
5.2.9. Флюсы ... 235
5.3. Твердые неорганические диэлектрики ... 236
5.3.1. Стекло ... 236
5.3.2. Ситаллы ... 241
5.3.3. Керамика ... 243

5.3.4. Неорганические электроизоляционные пленки 249
5.3.5. Слюда и материалы на ее основе 253
5.4. Жидкие диэлектрики 256
5.5. Газообразные диэлектрики 264
5.6. Активные диэлектрики 273
5.6.1. Сегнетоэлектрики 273
5.6.2. Пьезоэлектрики 277
5.6.3. Электреты 281
5.6.4. Диэлектрики для оптической генерации 283
5.6.5. Электрооптические материалы 289

Глава 6. Магнитные материалы 295

6.1. Основные характеристики магнитных материалов 296
6.2. Классификация магнитных материалов 299
6.3. Магнитотвердые материалы 301
6.4. Магнитомягкие материалы 308
6.4.1. Магнитомягкие материалы для постоянных и низкочастотных магнитных полей 309
6.4.2. Магнитомягкие материалы для высокочастотных магнитных полей 313
6.5. Магнитные материалы специального назначения 319

Глава 7. Материалы для изделий электронной техники 325

7.1. Материалы для полупроводниковых интегральных схем 325
7.2. Материалы для гибридно-пленочных и многокристальных больших интегральных схем 340
7.3. Материалы для устройств с печатным монтажом 344

Список литературы 348

Учебное издание

Журавлева Людмила Васильевна

Электроматериаловедение

Учебник

9-е издание, стереотипное

Редактор *И. В. Мочалова*
Технический редактор *О. Н. Крайнова*
Компьютерная верстка: *Р. Ю. Волкова*
Корректоры *И. В. Могилевец, Н. Л. Котелина*

Изд. № 109100493. Подписано в печать 05.07.2013. Формат 60×90/16.
Гарнитура «Таймс». Бумага офс. № 1. Печать офсетная. Усл. печ. л. 22,0.
Тираж 1 000 экз. Заказ № 1418

ООО «Издательский центр «Академия». www.academia-moscow.ru
129085, Москва, пр-т Мира, 101В, стр. 1.
Тел./факс: (495) 648-0507, 616-00-29.
Санитарно-эпидемиологическое заключение № РОСС RU. АЕ51. Н 16476 от 05.04.2013.

Отпечатано в ОАО «Тверской полиграфический комбинат».
170024, г. Тверь, пр-т Ленина, 5. Телефон: (4822) 44-42-15.
Интернет / Home page — www.twerpk.ru. Электронная почта (E-mail) — sales@tverpk.ru.