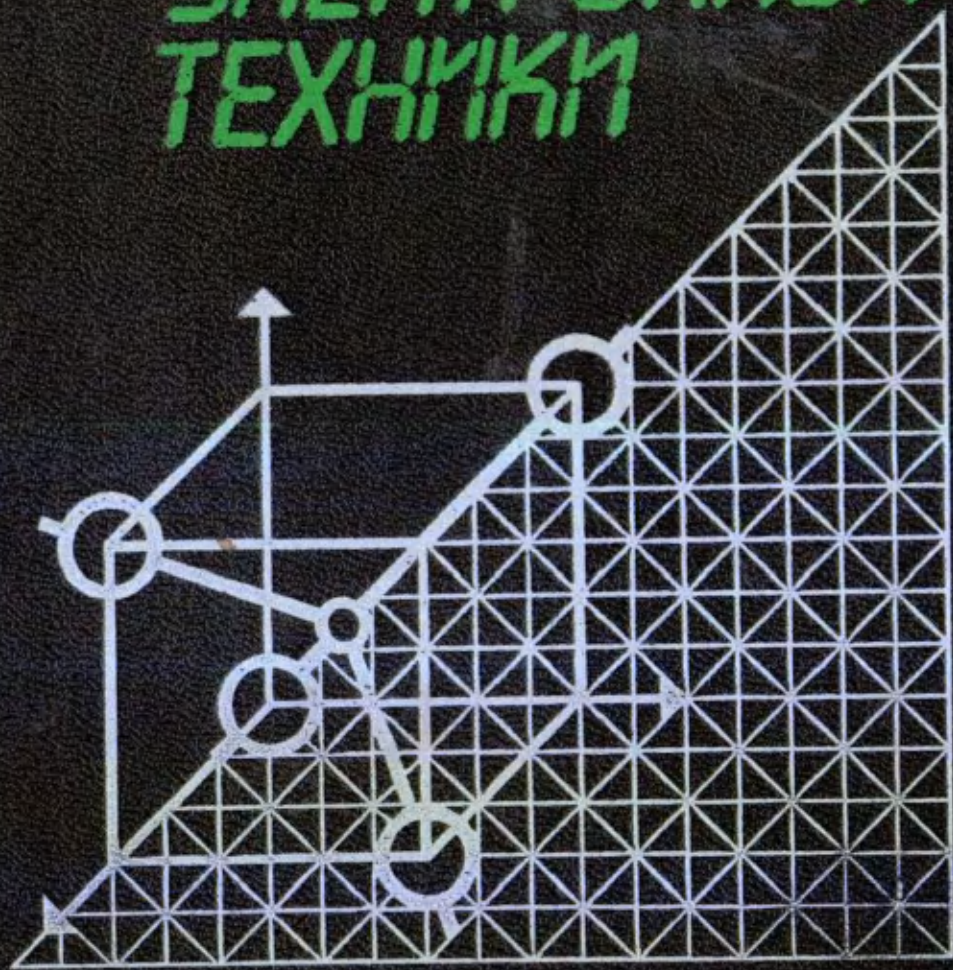


МАТЕРИАЛЫ

ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ

ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ



ПРОФЕССИОНАЛЬНО-
ТЕХНИЧЕСКОЕ
ОБРАЗОВАНИЕ



МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Одобрено Ученым советом
Государственного комитета СССР
по профессионально-техническому
образованию в качестве учебного
пособия для средних профессио-
нально-технических училищ



**Москва
«Высшая школа» 1987**

Рецензенты:

д-р техн. наук, проф. П. А. Арсеньев
(Московский энергетический институт);
д-р техн. наук, проф. Л. М. Летюк
(Московский институт стали и сплавов)

Материалы для производства изделий электронной техни-
М34 ки: Учеб. пособие для СПТУ/Г. Н. Кадыкова, Г. С. Фонарев,
В. Д. Хвостикова и др.— М.: Высш. шк., 1987.— 247 с.: ил.

Приведены классификация, структура, механические и физические свойства конструкционных, проводниковых, полупроводниковых, диэлектрических и магнитных, а также специальных электровакуумных материалов и материалов для химической обработки полупроводников. Уделено внимание особенностям технологии обработки и применения различных материалов, их совместимости, стабильности и др.

М 2403000000(4307000000)—410 3—87
052(01)—87

ББК 32.85
6Ф0.3

© Издательство «Высшая школа», 1987

ПРЕДИСЛОВИЕ

Курс партии на всестороннюю интенсификацию опирается на огромные возможности современного этапа научно-технической революции. Эти возможности позволяют более полно использовать при разработке новой техники и технологии возможности материалов с заранее заданными свойствами, в том числе и материалы для изделий и устройств электронной техники.

Настоящее учебное пособие предназначено для подготовки рабочих по ряду профессий радиотехнической и электронной промышленности, так как многие разделы программ по этой дисциплине являются общими для нескольких профессий.

Особое внимание уделено материалам электровакуумных приборов: нагревателей, электродов, внутренней арматуры и т. д., поскольку эти материалы не описаны полно ни в одном из существующих учебников.

Во всех разделах обращено внимание на особенности технологии изготовления деталей из рассматриваемых материалов, так как качество конечного продукта обеспечивается не только правильным выбором материала, но и правильностью, тщательностью его обработки.

Главы I, II (§ 5, 6, 7, 8) и VI написаны д-ром физ.-мат. наук, проф. Г. Н. Кадыковой, глава II (§ 9—20) — канд. техн. наук Н. В. Афанасьевым, глава III — Г. С. Фонаревым, IV и VIII — канд. техн. наук В. Д. Хвостиковой, глава V — канд. техн. наук И. Н. Бородулиным, глава VII — В. С. Петровым, IX — канд. физ.-мат. наук И. С. Смирновым.

Авторы

Перед советской промышленностью поставлена задача на основе научно-технического прогресса и интенсификации производства в кратчайшие сроки добиться повышения качества изделий. Речь идет не только о достижении мирового уровня, но и о создании в *массовом* масштабе промышленной продукции, превосходящей этот уровень.

Особое место в достижении высокого качества изготовления изделий занимает продукция радиоэлектронной промышленности, являющаяся основой средств автоматизации производства, вычислительной техники и т. д., т. е. являющаяся базой для развития других отраслей народного хозяйства нашей страны.

Повышение параметров и качества продукции электронной и радиотехнической промышленности невозможно без применения высококачественных материалов и без создания специального оборудования для их обработки. Нарушение технологии обработки материалов, дефекты в оборудовании приводят к нарушению физико-химических свойств материалов, к их потерям.

Для правильного выбора материала, способов и методов его обработки необходимо знать строение, физическую природу свойств и их изменения для каждого из обрабатываемых материалов. Кроме того, в различных условиях эксплуатации могут применяться материалы различных классов (например, в качестве проводников могут применяться медь, алюминий, серебро, золото, их многочисленные сплавы).

Материалы, применяемые при производстве изделий электронной техники, делятся по свойствам и назначению на следующие основные группы: *конструкционные* (для изготовления корпусов, стоек, плат и т. д.), *проводниковые* (низкоомные — для проводников, высокоомные — для резисторов), *полупроводниковые* (для создания диодов, транзисторов, выпрямителей и т. п.), *диэлектрики* (используются в качестве изоляторов, корпусов приборов, для изготовления пьезоэлектрических преобразователей, резисторов и т. п.), *магнитные* (применяются в качестве магнитопроводов трансформаторов, дросселей, магнитных головок и носителей записи, ЗУ в вычислительных машинах), *электровакуумные* (для изготовления катодов, нагревателей, оболочек ЭВП).

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

§ 1. СТРОЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА

Твердые тела могут иметь аморфную или кристаллическую структуру. В аморфных телах (стекла и многие неметаллические материалы) атомы расположены хаотично, в кристаллических (металлы и полупроводники) — закономерно (рис. 1).

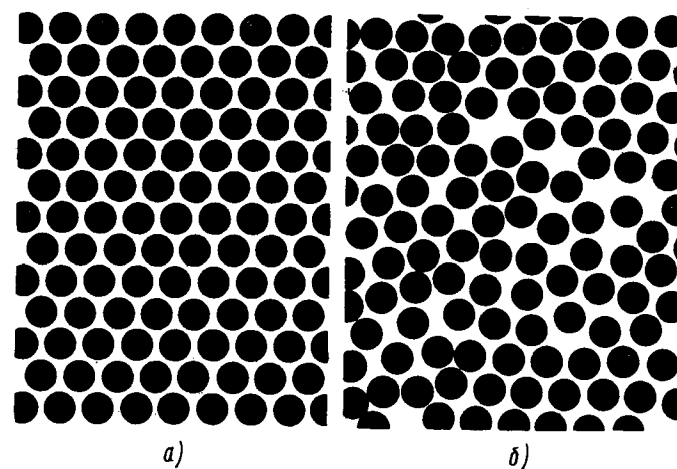


Рис. 1. Расположение атомов в кристаллическом (а) и аморфном (б) теле

Если через атомы кристалла провести линии и плоскости, получим кристаллическую решетку.

В кристалле можно выбрать элементарную ячейку: куб, параллелепипед, шестигранник с ионами в каждой вершине, перемещая которую в пространстве, получаем кристаллическую решетку. Расстояние между ионами по ребру кристаллической ячейки — параметр решетки — имеет порядок 10^{-10} м, т. е. десятых долей нанометра (нм). Металлы имеют в основном решетку (структуру) объемно-центрированную кубическую (ОЦК) (α -Fe, Mo, Nb, W, β -Ti и др.); гранецентрированную кубическую (ГЦК) (Ni, Ag, Cu, Al, γ -Fe и др.) или гексагональную плотную (ГП) (Mg, α -Ti, α -Zr, Zn, Be и др.). Эти элементарные ячейки представлены на рис. 2.

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

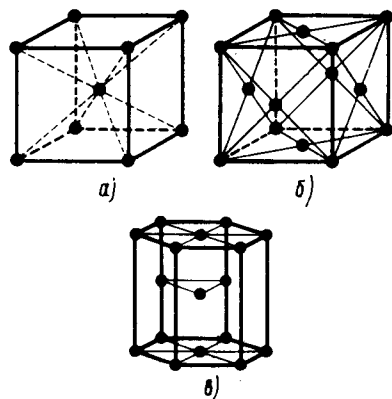


Рис. 2. Элементарные кристаллические ячейки:

а — объемно-центрированная кубическая (ОЦК); б — гранецентрированная кубическая (ГЦК); в — гексагональная плотная (ГП)

ниях. Это часто используется в технике. Кристаллы в изделии ориентируются таким образом, чтобы рабочим было направление с наивысшими свойствами (см. § 64).

Направления и плоскости в кристаллах обозначают сочетанием цифр — индексов. На рис. 3 показаны основные плоскости и направления в кубическом кристалле и их индексы.

Дефекты кристаллов. В реальных кристаллах всегда есть дефекты. Под дефектами кристаллов подразумевают микроскопические дефекты, хотя бы один размер которых соизмерим с межатомным расстоянием. Дефекты делят по геометрическим признакам на точечные, линейные и поверхностные (которые здесь не рассматриваются).

Точечные дефекты — вакансии (рис. 4, а), примесные атомы внедрения (рис. 4, в) и замещения (рис. 4, б) и межузельные ато-

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

У многих веществ при определенной температуре кристаллическая структура изменяется. Например, железо при 910°C переходит из низкотемпературной ОЦК-модификации $\alpha\text{-Fe}$ в ГЦК $\gamma\text{-Fe}$. Это явление называют *поллиморфизмом*. Металлы, претерпевающие такое превращение (железо, титан, цирконий и др.), называют *поллиморфными*.

Кристаллические тела *анизотропны*, т. е. многие их физические и механические свойства неодинаковы в различных кристаллографических направле-

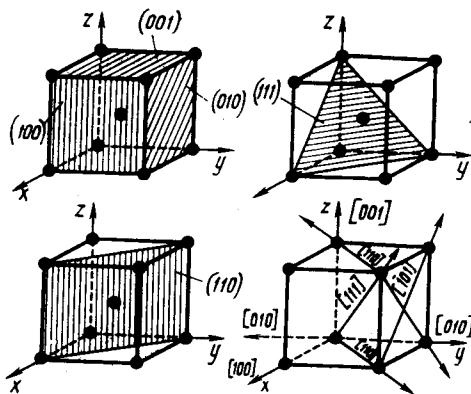


Рис. 3. Обозначения основных плоскостей и направлений в кубическом кристалле

мы. Вакансия представляет собой незаполненный узел в решетке. Если в кристалле много вакансий, легче проходит диффузия. Число вакансий увеличивается с температурой. Между узлами могут располагаться атомы примеси, если они имеют малый размер по сравнению с атомами, составляющими решетку, — это примесные атомы внедрения. Если атом примеси по размеру близок к атому решетки, он замещает атом основного элемента в узлах решетки — это примесный атом замещения. Между узлами могут также

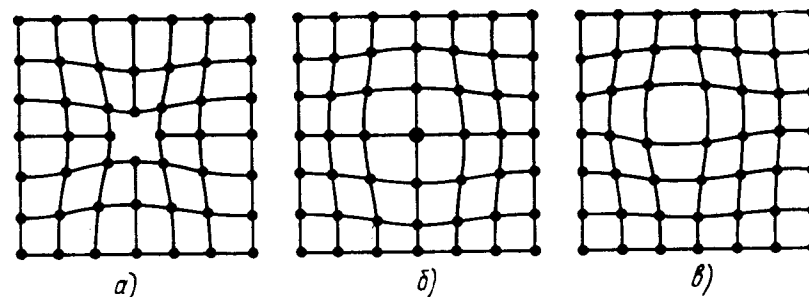


Рис. 4. Схема точечных дефектов кристалла:

а — вакансия; б, в — примесный атом замещения и внедрения соответственно

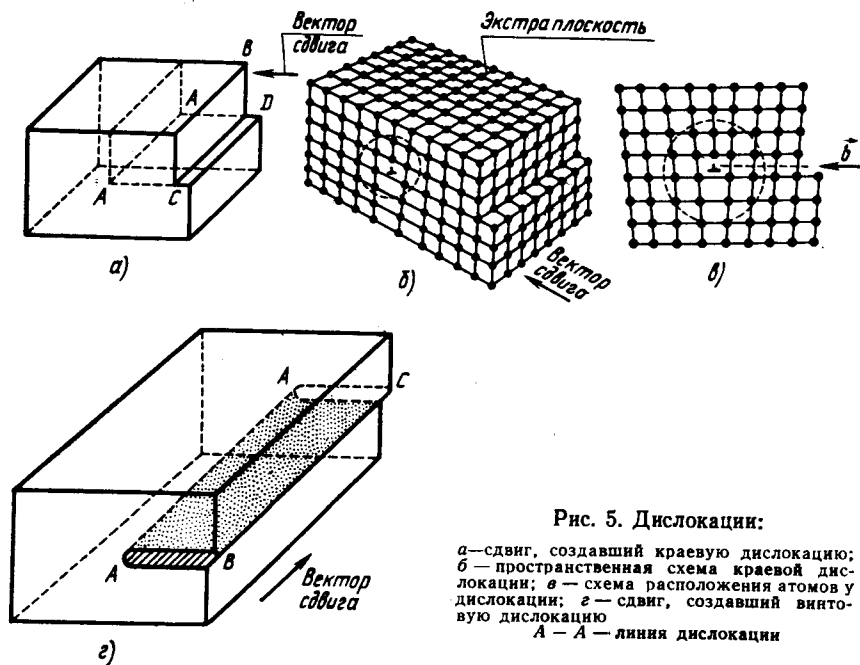
располагаться атомы основного вещества — межузельные атомы. Точечные дефекты есть в кристаллах всегда. Кристалл, в котором есть только точечные дефекты, считается совершенным.

Линейные дефекты — дислокации часто образуются при сдвигах в решетках. Если сдвиг был неполным и не прошел до конца кристалла, дислокацию можно представить как границу сдвинутой и несдвинутой областей. Тогда внутри кристалла образуется лишняя незаконченная плоскость — экстраплоскость, край ее и будет линией краевой дислокации $A-A$ (рис. 5, а, б). Она перпендикулярна плоскости чертежа, рис. 5, а. Для винтовой дислокации линия дислокации показана на рис. 5, в пунктиром. Дислокация простирается от одной границы кристалла до другой или замыкается в кристалле. Дислокации можно видеть под микроскопом, если просматривать на просвет полупроводниковые кристаллы в инфракрасном свете или металлы через электронный микроскоп. Характеристикой количества дислокаций в кристалле является плотность дислокаций $N_d = \Sigma l/v$, длина всех линий дислокаций в единице объема кристалла. В материалах, применяемых в радиоэлектронике, плотность дислокаций (м^{-2}) составляет:

Полупроводниковые монокристаллы	до 10^8
Монокристаллы металлов	до 10^{10}
Отожженные поликристаллы	$10^{10}-10^{12}$
Металл после сильной холодной деформации	до 10^{16}

Дислокации образуются уже при выращивании кристаллов или затвердевании кристаллических материалов. Их число резко возрастает в результате холодной пластической деформации.

Границы зерен. Если материал выращен из одного центра, то его плоскости имеют примерно одинаковую ориентировку во всем объеме, т. е. весь объем такого материала представляет



собой один кристалл и называется *монокристаллом*. Такие монокристаллы можно вырастить, если иметь уже кусок (затравку) монокристалла и вести кристаллизацию при очень медленном отводе теплоты. Большое число полупроводников применяют в технике в виде монокристаллов. Металлы, за редким исключением, представляют собой *поликристаллические* материалы. Они состоят из большого количества кристаллов, которые при охлаждении металла из расплава росли из разных точек и ориентированы произвольно друг относительно друга (рис. 6). Размер их обычно составляет доли миллиметра, форма неправильная, их называют *зернами* или *кристаллитами*. Границы между зернами представляют собой области в кристалле, где атомы (ионы) имеют неправильное расположение. Если взять кусок металла, зачистить на нем плоскую площадку, отшлифовать ее и отполировать, а затем протравить такой *шлиф* каким-либо реактивом (обычно раствором кислот), то границы зерен взаимодействуют с травителем более

активно, чем объем, под микроскопом они хорошо видны в виде темных полосок (рис. 7). Поскольку в поликристаллическом теле

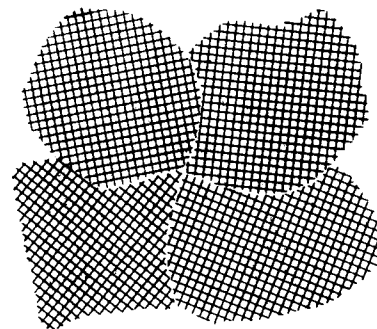


Рис. 6. Схема поликристаллического строения



Рис. 7. Вид протравленного шлифа поликристалла

содержится множество произвольно ориентированных кристаллов, свойства его обычно изотропны.

§ 2. СТРУКТУРА И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

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

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

Диаграммы фазового равновесия (состояния). Фазовый состав в зависимости от химического состава и температуры может быть описан графически диаграммой фазового равновесия (или диа-

граммой состояния). По диаграммам можно определить состав фаз, находящихся в равновесии, и их относительное количество в сплаве данного состава при различных температурах. На основании диаграмм фазового равновесия разрабатывают сплавы с заданными свойствами.

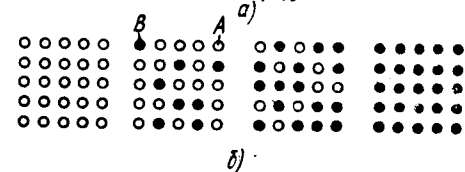
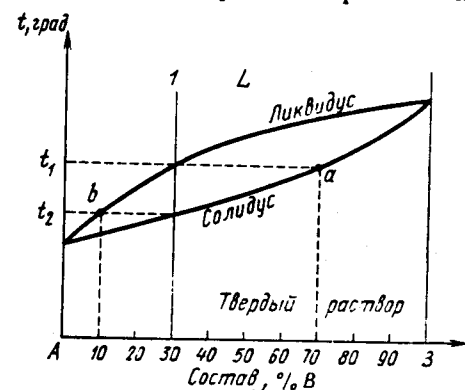


Рис. 8. Диаграмма фазового равновесия сплавов, компоненты которых неограниченно растворимы в твердом состоянии

Из диаграммы следует, что чистые компоненты затвердевают при постоянной температуре, сплавы — в интервале температур. Так, сплав состава 1 затвердевает в интервале температур t_1 — t_2 . С помощью диаграммы можно определить составы жидкой и твердой фаз, которые находятся в равновесии в сплаве данного состава при данной температуре. Для этого через точку, характеризующую состав сплава и температуру, проводят горизонтальную линию до пересечения с линиями диаграммы. Проекция точек пересечения на ось концентраций показывают составы фаз. Отрезки этой линии между заданной точкой и точками, определяющими составы фаз, обратно пропорциональны количествам этих фаз (правило рычага). В соответствии с этим правилом состав первых твердых кристаллов, которые начнут выпадать из жидкого расплава при t_1 , — характеризуется точкой a , что соответствует составу $A + 70\% B$. Следовательно, в начале затвердевания выпадают кристаллы, обогащенные тугоплавким компонентом по сравнению с расплавом. В соответствии с этим же правилом последние капли затвердевшей жидкости будут иметь состав b , т. е. будут обогащены легкоплавким компонентом. Поэтому сплавы после затвердевания могут быть неоднородны по составу. Это явление называют

ликвацией, которая особенно выражена в сплавах, где между температурой ликвидус и солидус большая разница. Для того чтобы выровнять состав таких сплавов, их нужно длительное время выдерживать при высокой температуре (на несколько десятков градусов ниже температуры солидус). Такой процесс называется гомогенизацией. На рис. 8, б схематически изображен вид решетки твердого раствора по мере увеличения содержания в сплаве компонента B . Все большее количество узлов решетки занимают атомы (ионы) компонента B .

Диаграмма фазового равновесия сплавов, компоненты которых ограниченно растворимы в твердом состоянии, представлена на рис. 9. Это часто встречающийся вид диаграммы, где видны области, в которых существуют твердые растворы. Их в отличие от чистых компонентов и химических соединений обычно обозначают греческими буквами. В данном случае твердый раствор на основе компонента A называют α , на основе B — β . Из расплава состава 1 в начале затвердевания будет выделяться не чистый компонент A , а твердый раствор α . При этом расплав будет обедняться компонентом A . Состав расплава при охлаждении будет изменяться от 1 до e . Когда сплав охладится до температуры, характеризуемой точкой E , из него одновременно начнут кристаллизоваться твердые растворы α и β , образуя при этом смесь мелких (дисперсных) кристаллов этих фаз, которую называют *эвтектикой*. Если состав сплава расположен правее точки E , но левее b (сплав 2), то из него вначале начнут выделяться кристаллы β -фазы, а затем эвтектика. Если сплавы расположены левее точки a или правее b (например, сплавы 3 и 4), то при кристаллизации из них образуются полностью α - или β -фазы. Но при переходе через температуру t_3 и t_4 сплавы попадают в область $\alpha + \beta$, т. е. из α -фазы выделяется β , а из β , соответственно, α .

Диаграмма фазового равновесия сплавов, компоненты которого образуют химические соединения, представлена на рис. 10. Ее можно разбить на две простые диаграммы, в которых химическое соединение $АnВm$ играет роль компонента. В этом случае эвтектика E_1 состоит из кристаллов компонента A и твердого раствора на основе химического соединения β , а эвтектика E_2 состоит из твердого раствора β и твердого раствора на основе компонента B — γ .

Связь структуры со свойствами и способы формирования заданной структуры. Свойства сплавов связаны со структурой. Этот закон открыт русским ученым Н. С. Курнаковым. Например, твердый раствор двух металлов всегда имеет большее удельное электросопротивление, чем чистые металлы, из которых он образовался. Если же имеем структуру из смеси двух металлов, нерастворяющихся друг в друге, то объемное удельное электросопротивление таких сплавов изменяется по закону аддитивности (рис. 11). Магнитные материалы с низкой коэрцитивной силой всегда однофазны. Свойства многофазных сплавов зависят также от формы и размера частиц фаз, которые можно изменить обработкой. Кро-

ме того, свойства материалов зависят от числа и вида дефектов кристаллической структуры. Поэтому большинство физико-механических свойств сплавов зависит не только от их химического

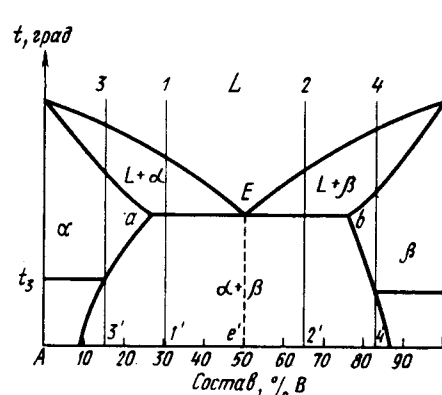


Рис. 9. Диаграмма фазового равновесия сплавов, компоненты которых ограниченно растворимы в твердом состоянии

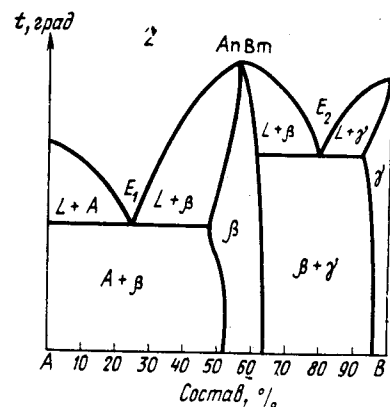


Рис. 10. Диаграмма фазового равновесия сплавов, компоненты которых образуют химическое соединение

состава, но и от структуры, которая, в свою очередь, зависит от обработки. При нагреве и быстром охлаждении можно получить фазы, отличные от тех, которые указаны на диаграмме состояния.

Таким образом, чтобы получить материал с заданными характеристиками, нужно не только выбрать сплав нужной марки, т. е. определенного химического состава, но и правильно его обработать.

Влияние на структуру и свойства холодной пластической деформации и последующего нагрева. Многие металлические материалы применяют в виде пластин, фольги, проволоки, сложных профилей, получаемых штамповкой. Для придания материалам такой формы используют холодную пла-

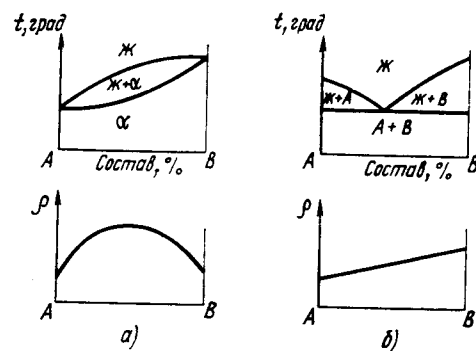


Рис. 11. Зависимость удельного электросопротивления от состава:

а — система с неограниченным твердым раствором; б — с полностью нерастворимыми компонентами

стическую деформацию. Пластины, фольгу получают прокаткой плоских заготовок между валками прокатного стана (рис. 12, а). Проволоку получают волочением (протяжкой) круглой заготовки 1 через отверстие 2 — фильер (рис. 12, б).

Степень деформации при прокатке и протяжке

$$\epsilon_d = (h_0 - h) 100\% / h_0; \epsilon_d = (r_0 - r) 100\% / r_0,$$

где h_0 , r_0 и h , r — начальные и конечные толщины пластины или радиус проволоки.

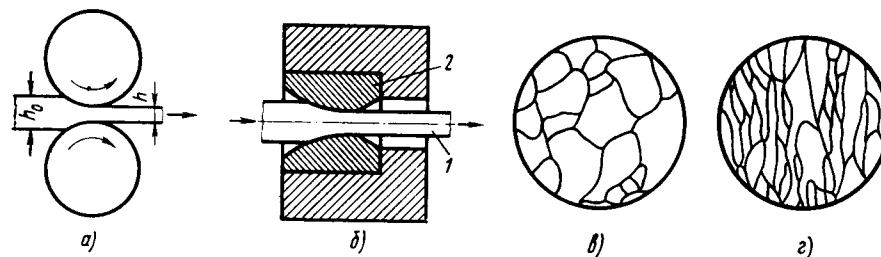


Рис. 12. Схемы:

а — прокатка фольги; б — протяжка проволоки; в — вид зерна до деформации; г — после деформации

При холодной пластической деформации изменяется не только форма изделия, но и структура. Пластическая деформация осуществляется в основном скольжении плоскостей кристаллической решетки под действием касательных напряжений. В результате холодной деформации растет плотность дефектов кристаллической структуры: дислокаций, вакансий. Зерна металла приобретают вытянутую форму (рис. 12, г). Следствием изменения структуры при деформации является изменение физико-механических свойств: растут твердость, прочность и упругость, падает пластичность. Это явление называется *наклепом*, или *нагартовкой*. Кроме того, падает коррозионная стойкость (см. § 4), у чистых металлов удельное электросопротивление возрастает на несколько процентов (у сплавов изменение удельного электросопротивления может быть намного больше), изменяются магнитные свойства, несколько уменьшается плотность. Металл становится анизотропным, т. е. возникает разница в свойствах в разных направлениях, например вдоль и поперек прокатанной фольги. Причиной этого является образование преимущественной ориентировки кристаллической решетки — *текстуры*, т. е. в объеме всего металла кристаллическая решетка в различных зернах ориентирована примерно одинаково (рис. 13). Сравните рис. 13 и 6.

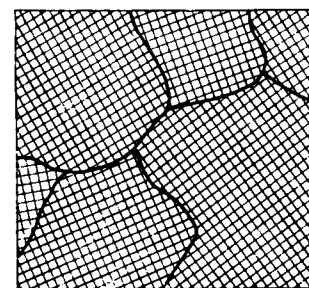


Рис. 13. Схема текстурированного поликристаллического материала

Изменения свойств и структуры, возникающие в результате холодной пластической деформации, можно устранить нагревом. При температурах ниже $0,3$ температуры плавления (в кельвинах) для чистых металлов происходит некоторое уменьшение плотности

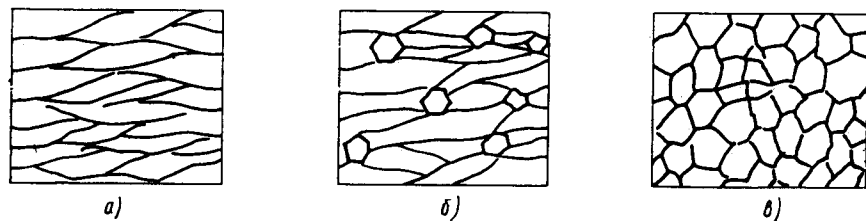


Рис. 14. Схема изменения строения нагартованного материала при рекристаллизации:

а — нагартованный металл; б — начало рекристаллизации; в — конец рекристаллизации

дефектов при сохранении вытянутой формы зерна. Если нагреть металл выше $\approx 0,4 T_{пл}$, то начинается рекристаллизация. На месте вытянутых зерен с большой плотностью дефектов растут новые равноосные зерна с малой плотностью дефектов (рис. 14). В результате рекристаллизации изменяются все физико-механические свойства, возвращаясь к тем, которые были до деформации. После рекристаллизации металл может быть также текстурованным и обладать анизотропией свойств.

§ 3. ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

Термическая обработка заключается в нагреве до определенной температуры, выдержке и последующем охлаждении с регламентированной скоростью; применяется для создания в материалах необходимой структуры и придания им таким образом заданных свойств. Промежуточную термическую обработку используют в основном для умягчения металла перед механической обработкой, например штамповкой. Окончательная термическая обработка нужна для получения в материале готовой детали заданных рабочих характеристик и их стабилизации.

Термическая обработка характеризуется следующими параметрами: температура нагрева, продолжительность выдержки при температуре нагрева, скорость охлаждения, среда обработки. Режим термообработки можно изображать в координатах время — температура.

Отжиг приводит материал в устойчивое состояние с малой плотностью дефектов. Рекристалляционный отжиг заключается в нагреве выше температуры рекристаллизации с последующим медленным охлаждением. (Этот вид отжига уже рассмотрен ранее.) Отжиг применяют для снятия напряжений, уменьшения плот-

ности дефектов в поверхностном слое после механической обработки. Второй вид отжига заключается в нагреве выше температуры фазового превращения с последующим медленным охлаждением, производится для умягчения металла перед механической обработкой. Кроме того, отжиг может применяться (обычно при температуре $T_{пл} = 0,85 - 0,95^\circ\text{C}$) для выравнивания состава, например после кристаллизации твердого раствора — это гомогенизирующий (диффузионный) отжиг.

Закалка заключается в нагреве выше температуры фазового превращения с последующим быстрым охлаждением в воде, масле; приводит металл к неустойчивому, неравновесному состоянию. После закалки обычно происходит отпуск, или старение, которые и придают материалу желаемые свойства.

Отпуск, или старение — это нагрев ниже температуры фазового превращения и, следовательно, ниже температуры закалки. Закалку с последующим отпуском обычно применяют для обработки конструкционных материалов для придания им высокой прочности в сочетании с пластичностью.

Химико-термическая обработка заключается в нагреве материалов в химических реагентах для изменения состава, структуры и свойств поверхностных слоев. После такого нагрева производят необходимую термическую обработку. Например, для увеличения твердости поверхности стали ее нагревают в углеродосодержащих средах (цементация). При этом в поверхностных слоях возрастает содержание углерода. После закалки твердость такого слоя получается очень высокой.

Термомеханическая обработка сочетает в себе деформацию и термическую обработку, например производят закалку, затем холодную деформацию, потом старение. Тогда процессы при старении происходят на фоне высокой плотности дефектов, что приводит к дополнительному повышению твердости и прочности.

Контролируемые атмосферы. Термическую обработку материалов электронной техники производят в большинстве случаев в контролируемой атмосфере. Назначение ее следующее: 1) защита от окисления поверхности обрабатываемой детали (защитная атмосфера), так как на воздухе не окисляется только платина и другие благородные металлы; 2) получение на поверхности оксидных пленок заданной толщины (окислительная); 3) защита материалов электронной техники — оксидов — от переокисления и восстановления. В качестве окислительных атмосфер или атмосфер для обработки оксидов применяют обычно смеси O_2 и N_2 или H_2 и H_2O .

Рассмотрим подробнее защитные атмосферы: вакуум, водород, инертные газы (аргон, гелий).

Вакуум создается откачкой насосами газа из герметичного пространства. Степень разрежения выражается в паскалях (Па). Термическую обработку производят в вакууме с разрежением, достаточным для безокислительного отжига. Если производить обработку в вакууме недостаточно высоком, то материал будет

окислиться; если в слишком высоком — может произойти интенсивное испарение. Кроме того, для создания высокого вакуума (большого разрежения) требуется сложное дорогостоящее оборудование, которое не следует применять без необходимости. Некоторые полупроводниковые химические соединения из-за большой испаряемости получают и обрабатывают в специальных средах, например содержащих пары этих компонентов, или при повышенном давлении.

Безокислительный нагрев в вакууме возможен для Ge, Cu, Ni, Fe, Co, Mo, W.

Безокислительный нагрев Mn, Cr, Ta, V, Si, Ti невозможен даже в вакууме 10^{-8} Па (безокислительный нагрев Cr, Mn, Si возможен в водороде).

Водород получают на предприятиях электролизом воды с последующей очисткой от ее паров и составляющих воздуха. Наиболее совершенную очистку получают при пропускании водорода через перегородки из палладиевого сплава. Содержание влаги в газах обычно указывается не в процентах, а характеризуется температурой точки росы, т. е. температурой, при которой начинается конденсация паров влаги из данного газа. Чем ниже точка росы, тем меньше влаги в газе. Содержание влаги $1 \cdot 10^{-4}\%$ соответствует точке росы -76°C . Для сравнения: точка росы -30°C соответствует содержанию влаги $0,007\%$. Реакцию взаимодействия окисла металла с водородом можно записать для двухвалентного металла следующим образом: $\text{MeO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Me} + \text{H}_2\text{O}$. Чем меньше в водороде влаги, тем интенсивнее реакция восстановления, т. е. сухой водород является средой не только защитной, но и рафинирующей. В водороде получают германий и кремний из GeO_2 , SiH_4 , а также производят технологические процессы, связанные с нагревом этих полупроводниковых материалов, отжиг высококачественных магнитных материалов, спекание некоторых тугоплавких металлов. С водородом не вступают во взаимодействие Fe, Cu, Ni, Al, Mo. Тугоплавкие Ti, Zr, Ta сильно растворяют водород, образуя хрупкие гидриды, и в водороде не обрабатываются.

Инертные газы — аргон, гелий — применяют в тех случаях, когда обработка в вакууме невозможна из-за испарения летучих компонентов, содержащихся в материале; обработка в водороде может привести к образованию соединений компонентов материала с водородом — гидридов. В инертных газах содержатся примеси: кислород, водород, влага, поэтому в ряде случаев требуется их дополнительная очистка.

Осушка и очистка газов производятся пропусканием их через цеолиты — керамические пористые материалы на основе натрия (марка NaA) и кальция (CaA и CaA-5), которые адсорбируют H_2O , CO_2 , H_2S , NH_3 и др. (CaA-5 адсорбирует также CO). Цеолиты выпускают в виде таблеток или гранул, в которые входят 80—85% активных и 15—20% связующих веществ (глины). Перед употреблением их подвергают нагреву при $55\text{--}60^\circ$ в течение 2—6 ч.

§ 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

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

К механическим принадлежат такие важнейшие свойства материалов, как прочность, пластичность, твердость. Сочетание прочности и пластичности позволяет получить высокую надежность конструкций. Многие детали, например пружины, мембраны, требуют, чтобы материал был упругим. Там, где поверхность детали работает на износ, например шестерни, кулачки, головки магнитофонов, необходимо, чтобы она была достаточно твердой. Материалами, сочетающими высокую прочность и твердость с пластичностью, являются металлы; их высокая пластичность обусловлена особенностями металлической связи: решетка металлов состоит из ионов, окруженных электронным «газом». В неметаллических материалах связь между атомами — ионная или ковалентная. Мате-

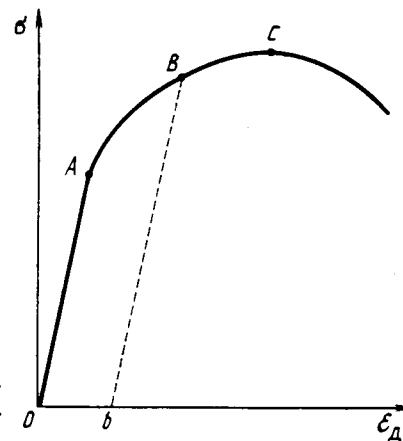


Рис. 15. Кривая зависимости деформации от напряжения

риалы с такой связью: оксиды, соли, большинство других химических соединений, полупроводниковые элементы: кремний, германий — хрупки, т. е. неспособны к пластической деформации. На рис. 15 приведена зависимость деформации ϵ_d от напряжения $\sigma = F/S_0$, где F — нагрузка на образец; S_0 — исходное сечение образца. Такую кривую можно получить, если растягивать образец, одновременно измеряя растягивающую нагрузку и удлинение ϵ_d . Вначале деформация будет упругой, т. е. исчезающей после снятия нагрузки, затем пластической, остающейся после снятия нагрузки. Упругая деформация прямо пропорциональна приложенному напряжению $E_d = \sigma/E$. Здесь E — модуль упругости — константа материала. Деформация будет упругой, если напряжение не превышает определенного значения, соответствующего точке A на рис. 15, называемого *пределом упругости*.

При дальнейшем увеличении напряжения зависимость отклонится от линейной. Если начать уменьшать нагрузку, дойдя на этой кривой, например, до точки B, то зависимость удлинения от напряжения будет характеризоваться отрезком Bb и при полном снятии нагрузки образец окажется длиннее, чем до начала растяжения. Отрезок Ob характеризует величину пластической деформации. Упругая и пластическая деформация имеют различную

природу. При упругой деформации изменяется расстояние между атомами в кристаллической решетке. Так как силы связи между атомами в решетке велики, упругая деформация может быть только очень малой, обычно не превышает 0,01%. При пластической деформации одна часть кристалла смещается — сдвигается относительно другой. Такое смещение необратимо. Сдвиги видны под микроскопом и на поверхности деформированных образцов. В технических измерениях механических свойств принята характеристика, называемая *условным пределом текучести* $\sigma_{0,2}$ — напряжение, соответствующее остаточной деформации 0,2%. Например, образец, который подвергли растяжению, необратимо удлинился на 0,2%. Если растягивающую нагрузку, прикладываемую к пластичному металлу, продолжать увеличивать, то на образце появится местное сужение (точка С на рис. 15) — шейка (рис. 16). Это приведет к увеличению реального напряжения в месте шейки, так как сечение образца S здесь уменьшится, но одновременно и к уменьшению напряжения, если его рассчитать на первоначальное сечение образца $\sigma = F/S_0$. Максимальное напряжение на кривой $\sigma - \epsilon$ называется *временным сопротивлением* σ_b . Спад кривой $\sigma - \epsilon$ будет продолжаться, пока образец не разорвется. Величины напряжения измеряются в паскалях (Па). Для металлов величины $\sigma_{0,2}$ и σ_b составляют $\approx 10^8$ Па, поэтому для их выражения применяют мегапаскалы (МПа = 10^6 Па). В некоторых старых справочниках значения прочностных характеристик указываются в кгс/мм² (1 кгс/мм² = 0,1 МПа). Относительное изменение длины $\delta = (l - l_0)/l_0$ и сечения (в области шейки) до разрушения $\Psi = (S_0 - S)/S_0$ характеризуют пластичность материала. Эти величины называются соответственно *относительное удлинение* и *относительное сужение* и составляют для пластичных материалов десятки процентов.

Кривая растяжения может иметь различный вид. Например, на ней может быть площадка, параллельная оси ϵ_d , т. е. металл удлиняется без увеличения нагрузки (рис. 17, а). Это явление называют текучестью, а соответствующее напряжение пределом текучести σ_t (физическим, а не условным). Образец может разорваться и без образования шейки. В этом случае за σ_b принимают максимально достигнутое напряжение на кривой $\sigma - \epsilon_d$ (рис. 17, б). В аморфных неорганических телах деформация за пределом упругости имеет характер однородного вязкого течения и его скорость определяется напряжением и температурой. Стекло в холодном состоянии разрушается без предварительной пластической деформации — это идеальное хрупкое разрушение. Обычно оно происходит там, где есть какой-то дефект. В металлах при приложении нагрузки, превышающей предел упругости, всегда есть пластическая деформация. Перед разрушением здесь возникает трещина, которая затем развивается и разрушает образец. Металл считается вязким, если для развития трещины нужно приложить работу, и хрупким, если трещина после ее образования развивается без дальнейшего увеличения нагрузки.

Механические характеристики имеют не только большое значение как эксплуатационные, так как, чем выше прочность, тем меньше будет вес конструкции и большая ее надежность, но и как технологические. Так для придания материалу нужной формы применяют процессы пластической и механической обработки: штамповку, обработку режущими инструментами. Для этого материал должен обладать некоторой пластичностью. Пластичные материалы могут работать при динамических нагрузках, ударах, обладая при этом достаточной надежностью.

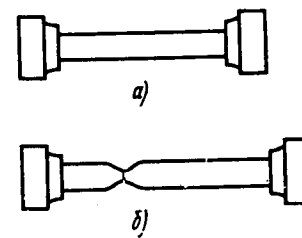


Рис. 16. Образование шейки на образце при растяжении:
а — образец до растяжения; б — после растяжения

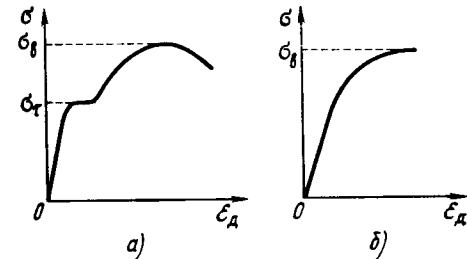


Рис. 17. Некоторые виды кривой растяжения

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

В качестве показателя прочности часто используют твердость. Определение твердости можно производить на готовых деталях. Под *твердостью* понимают сопротивление материала проникновению в него постороннего тела, т. е. сопротивление деформации. Для испытания твердости есть несколько методов. Все они основаны на вдавливании в образец постороннего тела под определенной нагрузкой: шарика, алмазной пирамиды различных размеров. Чем образец мягче, тем глубже проникает в него шарик (пирамида), тем больше получается отпечаток на его поверхности. Измеряя тем или иным способом размер отпечатка на поверхности, получают значение твердости.

При испытании твердости по Бринеллю в поверхность образца под действием силы F внедряется стальной шарик диаметром от 2,5 до 100 мм. Число твердости по Бринеллю, обозначаемое HB, тем больше, чем меньше отпечаток шарика на поверхности образца. При испытании твердости по методу Роквелла в поверхность вдавливаются маленький стальной шарик, твердость обозначается HRB, или алмазная пирамида, твердость обозначается HRC.

Число твердости — величина, обратная глубине вдавливания, определяется по указанию стрелки на шкале прибора. Методы определения твердости HB и HRC применяют для мягких материалов, HRC — для твердых.

Существуют и другие методы определения твердости, более сложные, которые применяются редко. Так как числа твердости, полученные различными методами, различны, то для возможности их сравнения существуют переводные таблицы. Зная значение твердости, полученное одним методом, можно определить по таблице, какому числу твердости другого метода она соответствует.

К физическим свойствам относятся: плотность, термическое расширение, электрические, магнитные, оптические и т. п. свойства.

Плотностью $d=m/v$ называют массу m единицы объема материала v .

Термическое расширение, т. е. увеличение объема и линейных размеров тел с температурой, свойственно практически всем материалам. Технической характеристикой является коэффициент линейного термического расширения.

$$\text{ТКР} = (l_2 - l_1) / [(t_2 - t_1) l_1],$$

где l_1 и l_2 — длины стержня при температуре t_1 и t_2 .

Таким образом, ТКР — изменение длины при изменении температуры на один градус, отнесенное к исходной длине образца.

Материалы с низким ТКР применяют в качестве деталей высокоточных приборов и оборудования, которые не должны изменять размеры при нагреве. При жестком соединении частей прибора, например в спайе металла со стеклом, необходимо выбирать пары материалов с близкими ТКР, иначе при охлаждении от температуры спаивания в месте соединения деталей будут возникать напряжения; в хрупком стекле могут образовываться трещины, и спай не будет вакуумно-плотным.

Близость ТКР необходима также для слоев микросхем, подвергающихся изменению температуры при технологических операциях или в процессе работы, иначе может произойти нарушение слоев схемы. Коэффициент линейного расширения чистых металлов составляет от $4,4 \cdot 10^{-6}$ для тугоплавкого вольфрама до $97 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ у легкоплавкого цезия. У сплава железа с 36% Ni коэффициент линейного расширения близок к нулю, такой сплав называется *инваром*.

Остальные физические свойства изложены в соответствующих разделах книги.

Из химических свойств наиболее важным для применения является коррозионная стойкость — сопротивление поверхностному разрушению материала под воздействием внешней среды. Для большинства материалов внешней средой, в которой они работают, является воздух обычной влажности и температуры. Однако в ряде случаев изделия радиоэлектронной аппаратуры (РЭА) работают во влажной атмосфере, а также при повышенной тем-

пературе и в средах повышенной агрессивности, например в морской воде и т. п. У материалов коррозионно-нестойких на поверхности образуется пленка оксидов, недостаточно плотная для того, чтобы изолировать материал от воздействия среды. На поверхности коррозионно-стойких материалов, например, алюминия, хрома и сплавов, содержащих большое число этих элементов, образуется плотная оксидная пленка, которая и препятствует дальнейшему окислению и разрушению этих материалов. Многие материалы в обычных условиях не вступают в реакцию с кислородом воздуха.

Коррозия измеряется толщиной разрушенного коррозионным слоем за один год. Устойчивыми против коррозии считаются материалы, у которых толщина этого слоя составляет менее 0,1 мм/год, ограничено стойкими — 0,1—1 мм/год. Коррозионную стойкость необходимо учитывать при выборе и обработке материалов, так как окисление поверхности может служить причиной отказа узла и снижать надежность работы всего прибора. Например, окисление контактов приводит к повышению контактного сопротивления, окисление элементов вакуумных конструкций приводит к ухудшению характеристик вакуумной среды, увеличению продолжительности откачки. Для уменьшения коррозии недостаточно коррозионно-стойких материалов применяют различного рода покрытия, например на контакты из бронзы наносят слой серебра, золота; элементы конструкций покрывают лаками и другими коррозионно-стойкими материалами. Поверхность конструкций из железа и меди покрывают цинком, оловом (лужение). Очень важна коррозионная стойкость элементов в микроэлектронике, так как при толщинах слоев микросхемы, составляющих тысячные доли миллиметра, коррозия вообще не допустима и требуется защита различными герметизирующими слоями.

Сопротивление окислению при высокой температуре называется жаростойкостью.

В данной главе не рассмотрены электрические, магнитные, оптические, тепловые свойства материалов, которые ввиду их особой важности будут подробно рассмотрены в гл. III, VI и VII.

Контрольные вопросы

1. Чем отличаются кристаллические материалы от аморфных?
2. Каково отличие монокристаллов от поликристаллов?
3. В каких координатах изображают диаграммы фазового равновесия и для чего их применяют?
4. Что такое наклеп?
5. Для чего применяют термическую обработку и в чем она заключается?
6. В каких защитных средах обрабатывают материалы электронной техники?
7. Что такое предел текучести, временное сопротивление, относительное удлинение?
8. Как определяют твердость материалов?
9. Что такое термическое расширение?
10. Что такое коррозионная стойкость, как можно уменьшить коррозию металлов?

Основное требование к конструкционным материалам, применяемым в машиностроении,—высокая прочность в сочетании с пластичностью. В вакуумной технике к материалам предъявляются дополнительные требования: они должны обладать низкой испаряемостью и высокой коррозионной стойкостью. В материалах, применяемых в устройствах РЭА, высокая прочность часто не является главным требованием, необходимо сочетание прочностных свойств с соответствующими физическими характеристиками, что определяется условиями работы узла или всего изделия. Например, сочетание прочности с малой плотностью при применении материала для бортовой аппаратуры. Если конструкция работает в зоне действия магнитного поля, необходимо сочетание прочности с немагнитностью. Во многих случаях требуется сочетание прочностных свойств с малой электропроводностью. Для ряда деталей приборов высокой точности требуется низкий коэффициент термического расширения, высокая стабильность свойств при изменении температуры и во времени.

Конструкционные материалы делятся по их природе на металлические и неметаллические. Основным преимуществом металлических материалов является сочетание высокой прочности с пластичностью. Однако они, как правило, дороже неметаллических и превосходят их по плотности. Кроме того, металлические материалы отличаются от неметаллических высокой электро- и теплопроводностью и другими физическими свойствами.

Металлические конструкционные материалы делятся по элементам основы на черные (стали, чугуны), цветные (медь, алюминий), тугоплавкие (вольфрам, молибден и другие элементы с температурой плавления выше температуры плавления железа 1540°C), которые применяются в основном в вакуумной технике и рассматриваются ниже. Чистые металлы применяют редко, чаще применяются сплавы, т. е. материалы, полученные сплавлением нескольких элементов, так как сплавы обладают лучшим сочетанием физико-механических свойств. Свойства конструкционных материалов зависят не только от их состава, но и от обработки.

§ 3. СТАЛИ

Сталь — это сплав железа, содержащий до 50% добавок. Наиболее широко применяются углеродистые стали, которые содержат до 1,5% углерода. Они недороги и обладают хорошими технологическими свойствами: хорошо поддаются горячей и холодной деформации, обработке на металлорежущих станках. Их следует применять, когда к материалу для конструкционных деталей аппаратуры не предъявляется особых специфических требований.

В стали всегда содержатся примеси: Mn — 0,1—0,8% и Si до 0,4%, которые вводятся для ее раскисления (удаление оксидов железа) в процессе производства. Кроме того, в ней содержатся вредные примеси: сера, фосфор, кислород, азот, водород. Содержание примесей изменяется в зависимости от способа производства стали: в конвертере, электропечи, с применением вакуума или без него. Сталь обычного качества, выплаваемая в конвертере или мартеновской печи, содержит серы до 0,06% и фосфора до 0,09%. Углеродистые стали обычного качества производятся с содержанием до 0,6% углерода. Качественная сталь содержит $S < 0,04\%$, $P < 0,05\%$. Высококачественная сталь содержит $S < 0,03\%$, $P < 0,035\%$, в конце маркировки имеет букву А. Это в основном легированная сталь ответственного назначения.

Термическая обработка стали. Сталь одного и того же состава после различной термической обработки имеет различные свойства. Наиболее мягкая сталь получается после отжига. После закалки сталь приобретает структуру, которая называется *мартенсит*. Она имеет большую твердость, но очень хрупка. Поэтому закаленную сталь отпускают. Чем выше температура отпуска, тем меньше твердость и прочность и выше пластичность. Поэтому режим термической обработки выбирается в зависимости от назначения стали.

Инструментальную сталь отпускают при низкой температуре $200\text{—}300^{\circ}\text{C}$, пружинную — при высокой — $500\text{—}600^{\circ}\text{C}$. Режим закалки и отпуска для каждой марки стали указывается в ГОСТах и справочниках.

Конструкционная сталь, подвергнутая закалке и высокотемпературному отпуску, называется *улучшенной*, так как имеет лучшее сочетание прочности и пластичности по сравнению со сталью термически необработанной. Некоторые марки конструкционной стали подвергаются *нормализации* — нагреву до температуры закалки с последующим охлаждением на воздухе.

Углеродистая сталь. Сплавы железа с содержанием углерода до 2,14% называются сталями, с большим содержанием углерода — чугунами. Обычно конструкционные углеродистые стали содержат до 0,9% С, инструментальные — до 1,5% С. Углерод придает стали твердость и прочность, при этом уменьшается ее пластичность.

Углеродистая сталь в зависимости от качества и назначения подразделяется на несколько видов.

Сталь обыкновенного качества — наиболее широко применяемый материал для ответственных деталей станков, машин и т. п. Выпускается в горячекатаном состоянии. Если сталь употреблена не подвергается горячей обработке — сварке, ковке, то она поставляется только по механическим свойствам, химический состав не гарантируется (группа А). Чем больше цифра в маркировке, тем выше прочность стали: так Ст0 имеет $\sigma_b \geq 310$ МПа, Ст3 — $370\text{—}500$ МПа, Ст6 ≥ 500 МПа.

Сталь группы Б поставляется по химическому составу. Применяется там, где необходима горячая обработка при производстве изделия. При увеличении цифры в маркировке от 1 до 6 содержание углерода в стали увеличивается. Сталь БСт1 содержит 0,06—0,12% С, БСт6 — 0,38—0,49% С.

Сталь группы В применяется для сварных изделий, имеет механические свойства стали той же марки группы А и химический состав стали группы Б. Маркировка стали: ВСт1, ВСт2 и т. д.

Сталь качественная поставляется в горячекатаном или кованом состоянии, или в состоянии после термической обработки. Она обладает лучшим сочетанием прочности и пластичности, чем сталь обыкновенного качества. В основу маркировки этой стали положено содержание углерода в ней в сотых долях процента. Например, сталь 45 содержит 0,45% С. Стали с низким содержанием углерода предназначены для цементации, например сталь 20. Чем выше содержание в стали углерода, тем выше ее прочность, но ниже пластичность.

Инструментальные углеродистые стали содержат до 1,3% С и маркируются: У7, У8 и т. д. Здесь цифра обозначает содержание в стали углерода в десятых долях процента. Углеродистые стали имеют невысокую прокаливаемость, т. е. структура мартенсита после закалки образуется только в поверхностном слое, середина детали остается недостаточно твердой. Это объясняется тем, что мартенсит в углеродистой стали образуется только при очень больших скоростях охлаждения, которые достигаются лишь на поверхности детали даже при ее охлаждении в воде.

Легированные стали. Легированные стали кроме железа, углерода и неизбежных примесей содержат элементы, специально вводимые в определенных количествах для улучшения свойств, — *легирующие добавки* (марганец, хром, кремний, вольфрам и т. д.). В маркировке стали первые цифры указывают содержание углерода в сотых долях процента (у высокоуглеродистых — в десятых долях), буквы — легирующие добавки, а цифры, идущие после них, их примерное содержание. Приняты следующие обозначения легирующих добавок: Н — никель, Х — хром, К — кобальт, М — молибден, Г — марганец, Д — медь, С — кремний, В — вольфрам, Т — титан, Ю — алюминий, Ф — ванадий, Б — ниобий, Ц — цирконий.

Например, сталь марки 30ХГС содержит: 0,3% С и примерно по 1% хрома, марганца и кремния.

Легирующие добавки удорожают сталь, но их применение позволяет получить материалы с необходимыми свойствами, повысить качество.

Легированные стали по назначению и обработке можно разделить на несколько групп.

Цементуемые стали предназначены для деталей, у которых после цементации поверхность должна быть твердой, а сердцевина пластичной, неразрушающейся при ударных нагрузках. Из таких сталей изготавливают кулачки, валики, шестерни. Сталь

содержит обычно 0,15—0,20% С и небольшое количество легирующих добавок: хрома, никеля. Для неотвержденных цементуемых деталей применяют и низкоуглеродистую качественную сталь 10 или 20. Примером легированных цементуемых сталей являются стали марок 15Х, 20Х, 12Х2Н4 и т. п.

Улучшаемые стали содержат 0,3—0,4% С и легирующие элементы: хром, никель, молибден, вольфрам, марганец, кремний в сумме не более 3—5%. Обычная для них термическая обработка: закалка в масле и высокий отпуск при 550—650°C. При закалке в масле охлаждение происходит с меньшей скоростью, чем при закалке в воде. После закалки в масле детали меньше изменяют форму, на поверхности не образуются трещины. Примером являются стали марок: 30ХГСА, 38ХНЗМФА и т. п.

Пружинные стали должны обладать высоким пределом текучести, так как работают при нагрузках, где еще не происходит пластическая деформация. Пружинные стали содержат 0,5—0,7% С и легированы в основном марганцем и кремнием. Их обрабатывают закалкой с 800—850°C в воде или масле (в зависимости от марки стали) с последующим отпуском при 400—500°C на твердость 35—45 HRC.

Нержавеющие стали (коррозионно-стойкие) широко применяются в вакуумной технике в качестве материала для деталей конструкций, а также в радиоэлектронике в качестве мембран, сильфонов механизмов перестройки СВЧ-приборов и других деталей, где нужно сочетание высокой прочности с коррозионной стойкостью. Нержавеющие стали делятся по составу на два класса: хромистые и хромоникелевые.

Хромистые стали содержат $\geq 13\%$ Cr. Они магнитны. На воздухе стойки до 700—800°C. Кроме того, они стойки в речной и водопроводной воде, азотной кислоте и многих щелочах. Если необходимо получить сталь с высокой твердостью, прочностью и износостойкостью, в нее добавляют углерод и подвергают закалке с температуры 1000—1050°C с последующим отпуском от 200 до 700°C в зависимости от желаемых свойств. Эти стали хорошо свариваются.

Стали с низким содержанием углерода 0,1—0,2% — 10Х13 и 20Х13 — пластичны, детали из них можно изготавливать штамповкой. Из стали с 0,3—0,4% С изготавливают пружинные, режущие инструменты и т. п.

Хромоникелевые стали могут содержать 18% Cr и 8—15% Ni. Наибольшее распространение получили стали с 18% Cr и 10% Ni. Эти стали дороже хромистых, но они более коррозионно-стойкие, имеют очень высокую пластичность, их можно подвергать глубокой вытяжке, они хорошо свариваются. Эти стали немагнитны, что особенно важно для применения в аппаратуре, где проходят пучки заряженных частиц, например электронов.

Для улучшения их коррозионной стойкости вводят титан, ниобий и подвергают сталь закалке с температуры около 1100°C.

Хромоникелевые стали широко применяются для изготовления вакуумных конструкций и деталей волноводных устройств.

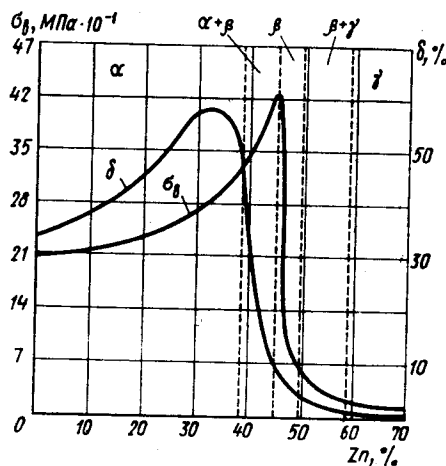
§ 6. МЕДЬ И СПЛАВЫ НА ЕЕ ОСНОВЕ

Медь обладает высокой тепло- и электропроводностью, коррозионной стойкостью. Это пластичный мягкий металл, из которого легко получить фольгу, тонкую проволоку, трубки. В радиоэлектронике чистая медь применяется в основном в качестве проводникового материала и для изготовления прокладок, заклепок, шайб, трубок малого диаметра.

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

Латуни — сплавы меди с цинком. Цинк улучшает механические свойства меди и удешевляет материал. При содержании цинка до 39% образуется α -твердый раствор. Такая латунь хорошо деформируется в холодном состоянии. Если цинка больше 39%, то появляется хрупкая β -фаза. В технике применяется однофазная (α) и двухфазная ($\alpha + \beta$) латунь, содержащая до 45% Zn . Двухфазную латунь получают и обрабатывают либо в горячем состоянии, либо резанием. Латунь, содержащая только медь и цинк, называется *двойной или простой латунью*. Латунь с малым содержанием меди, до 20%, называется *томпак*.

Рис. 18. Зависимость механических свойств латуни от содержания цинка



Латунь — коррозионно-стойка в атмосфере, пресной и морской воде, но без контакта со сталью. Латунь хорошо деформируется, легко обрабатывается резанием, паяется и сваривается точечной сваркой, но быстро изнашивается при сухом трении.

На рис. 18 приведена зависимость механических свойств латуней от содержания в них цинка. Из рис. 18 видно, что наибольшая прочность достигается у двухфазной латуни, наивысшая пластичность — у однофазной, содержащей около 30% Zn .

Кроме двойных имеются латуни, в которые для придания тех или иных свойств вводят дополнительные элементы: алюминий, железо, кремний, марганец, никель, олово, свинец. Это так называемая *специальная латунь*. Алюминий повышает твердость и прочность, но снижает пластичность. Марганец повышает проч-

ность без снижения пластичности. Никель повышает коррозионную стойкость в атмосфере и морской воде, олово повышает коррозионную стойкость особенно в морской воде. Железо улучшает механические и технологические свойства, но при содержании его более 0,03% латунь становится магнитной, поэтому такая латунь не может применяться в магнитных полях.

Применяется латунь для различного рода прокладок, шайб, деталей каркасов приборов и креплений, а также для пружин и других элементов, работающих при температуре $\leq 80-100^\circ C$.

При холодной деформации латунь упрочняется, но в этом состоянии она склонна к образованию трещин. Во избежание этого производится отжиг при $300^\circ C$. Для полного снятия наклепа применяют отжиг при $500-600^\circ C$. Полуфабрикаты из латуни поставляют в твердом (Т), полутвердом (ПТ) и мягком (М) состояниях.

В маркировке специальных латуней вторая и т. д. цифры указывают содержание легирующих добавок.

Латуни маркируют буквой Л, за которой следует цифра, указывающая содержание в сплаве меди. Свойства некоторых марок латуни приведены в § 22.

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

Бронза маркируется буквами Бр, после которых идут буквы, указывающие легирующие элементы, и цифры, показывающие количество этих элементов в целых процентах. Например, бронза БрОФ 6,5—0,15 содержит 6,5% Sn и 0,15% P .

Литейная оловянная бронза обладает хорошими литейными свойствами, дает малую усадку ($\approx 1\%$). Из нее можно изготовлять сложное фасонное литье, в том числе детали, сочетающие тонкие и толстые сечения. Литейные бронзы содержат до 10% олова, а также добавки цинка, свинца, иногда никеля и фосфора. Они хорошо свариваются, паяются, обладают хорошими антифрикционными свойствами. Их применяют как подшипниковый сплав.

Для легирующих добавок в цветной металлургии приняты следующие обозначения: $Mn-Mц$, $Pb-C$, $Sn-O$, $Fe-Ж$, $Ag-Cp$, $Al-A$, $Si-K$, $Ni-H$, $Zn-Ц$, $P-Ф$, $Pt-Пл$, $Cu-M$, $Be-Б$, $Cd-Kд$.

Литейные безоловянные бронзы дают плотную отливку, но большую усадку, чем оловянные. Бронза БрС30, содержащая 30% Pb , широко применяется как антифрикционный сплав.

Механические свойства литейных бронз относительно невысоки из-за дефектов в отливках.

В качестве деформируемых оловянных конструкционных бронз наиболее широко применяются оловянно-фосфористые. Из них изготавливают пружинные и другие упругие элементы, втулки, шестерни, детали арматуры, контактодержатели. Плоские пружины из этой бронзы следует вырубать так, чтобы направление прокатки располагалось вдоль пружины.

Алюминиевая и кремнистая бронзы дешевле оловянной и обладают высокими механическими свойствами. Алюминиевая бронза имеет более высокую коррозионную стойкость в атмосфере и морской воде, чем оловянная, но плохо паяется. Кремнистая бронза хорошо сваривается и паяется. Эти бронзы применяются для изготовления мелких, но ответственных деталей: втулок, шестерен и т. д.

Бронзы отжигают при 600—650°C. Детали из оловянной бронзы, полученные путем холодной деформации (штамповкой, гибкой), подвергают низкотемпературному отжигу при 200—250°C для улучшения упругих характеристик и повышения надежности работы. Свойства бронз приведены в § 22.

§ 7. АЛЮМИНИЙ И СПЛАВЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

Алюминий — это мягкий пластичный металл. Он коррозионно-стойк из-за образования на его поверхности тонкой плотной пленки оксида. Алюминий легко обрабатывается давлением, сваривается всеми видами сварки, но плохо паяется. Чистый алюминий обладает высокой тепло- и электропроводностью.

В качестве конструкционных материалов широко используются литые и деформируемые сплавы на основе алюминия. Они более прочны, чем чистый алюминий.

В качестве литейных алюминиевых сплавов применяются сплавы алюминия с кремнием. Их состав близок к составу эвтектики, содержащей кристаллы кремния и алюминия. Для измельчения хрупких кристаллов кремния в сплав добавляют небольшое количество натрия; этот процесс называется модифицированием, а сам получающийся сплав — модифицированным. Эти сплавы маркируют буквами АЛ (алюминиевый сплав литейный) и следующей за ними цифрой, обозначающей порядковый номер сплава: например, АЛ4, АЛ9, и называют силуминами.

Кроме кремния в некоторые силумины добавляют марганец, магний, медь и другие элементы. Механические свойства таких силуминов выше, чем у обычных силуминов.

Силумины применяются для отливок деталей корпуса и арматуры различных приборов.

Наиболее распространенными деформируемыми сплавами на основе алюминия являются дюралюмины: Д1, Д16. Их подвергают термообработке: закалке и старению.

Закалка дюралюминов производится в воде с температуры для Д1—495—505°C, для Д16—490—500°C. Из диаграммы, изображенной на рис. 19, видно, что при этой температуре дюралюмины

находятся в состоянии α -твердого раствора, который и фиксируется быстрым охлаждением. Температуру закалки необходимо точно соблюдать, так как при ее превышении может произойти оплавление металла, которое начинается по границам зерна. Пересыщенный неустойчивый твердый раствор, получаемый в результате закалки, мягкий ($\sigma_b \approx 250$ МПа). Уже при комнатной температуре он начинает распадаться с выделением очень дисперсных (толщиной от единицы до десятков нм) частиц второй фазы. Количество этих частиц доходит до 10^{22} м⁻³. Благодаря их наличию и происходит упрочнение дюралюминов, поэтому дюралюмин называют дисперсионно-твердеющим сплавом. Старение при комнатной температуре называется *естественным*. Максимальная твердость получается после такого старения в течение четырех суток. *Ускоренное* старение происходит при повышенной температуре 150—200°C (рис. 20). После такого ис-

Рис. 19. Диаграмма фазового равновесия системы Al—Cu

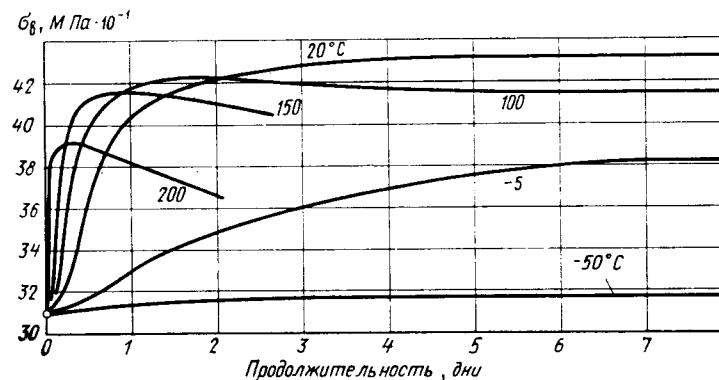


Рис. 20. Зависимость твердости дюралюминия от температуры и продолжительности старения

кусственного старения дюралюмин приобретает меньшую прочность, чем после естественного. При увеличении продолжительности искусственного старения прочность начинает падать. Это так называемое «перестаривание». Происходит это потому, что частицы второй фазы укрупняются и их упрочняющая роль падает.

Из дюралюмина изготовляют различные детали конструкций, где не требуется высокой прочности и коррозионной стойкости. Для ее улучшения листы и прутки из дюралюмина *плакируют*, т. е. покрывают чистым алюминием, или *анодируют*, т. е. подвергают электрохимическому оксидированию.

Пайка и сварка дюралюминов не дает шва равной прочности с основным металлом. Поэтому соединения из дюралюмина делают на заклепках, выполненных также из дюралюмина. Для этой цели можно применять сплав Д18. Если заклепки делают из сплавов Д1 или Д16, то, поскольку эти сплавы уже при комнатной температуре быстро упрочняются, любые операции деформации — гибку, изготовление заклепок — можно делать только в течение небольшого времени после закалки (2 ч для сплава Д1 и 20 мин для сплава Д16).

§ 8. ПРИПОИ И ФЛЮСЫ

Соединение металлических или металлизированных частей изделия с помощью сплавов — припоев — называется пайкой. Паяное соединение во всех случаях должно быть прочным. Если паяют проводники, то оно должно иметь также и малое переходное электросопротивление. Если происходит пайка деталей вакуумных конструкций, то шов должен быть вакуумно-плотным, герметичным, чтобы не пропускать воздух в рабочее пространство. Температура плавления припоя должна быть ниже температуры плавления соединяемых частей. В тех случаях, когда перегрев за счет пайки может приводить к изменению характеристик спаиваемых частей, необходимо, чтобы припой был особенно легкоплавким. Припой должен хорошо смачивать спаиваемые поверхности, растекаться по ним.

Пайка ведется под *флюсами*, которые защищают металл от окисления, растворяют и удаляют образующиеся оксиды, улучшают смачиваемость.

Припои делятся на мягкие, у которых $\sigma_b = 50 \div 70$ МПа, и твердые σ_b — до 500 МПа. Мягкие имеют температуру плавления менее 450°C, твердые — более 450°C.

Многие мягкие припои изготовляют на основе олова. Олово имеет температуру плавления 232°C, для ее снижения добавляют различные элементы: свинец, кадмий и др. Особо легкоплавкие припои изготовляют на основе индия.

Твердые припои изготовляют на основе меди или серебра. Медно-цинковые припои дешевы, но хрупки и имеют плохую растекаемость, применяются для пайки меди и ее сплавов в тех случаях, когда соединение не подвергается изгибу и не нужна высокая плотность шва. Припои на основе серебра дороги. Их применяют для получения вакуумно-плотных соединений, так как они имеют хорошую растекаемость и пластичность. Припои на основе серебра, имеющие низкое удельное электросопротивление, применяются также для пайки токопроводящих деталей.

Припои маркируют буквой П, за которой следуют буквы, указывающие компоненты, входящие в состав припоя, цифры указывают содержание этих компонентов. Например, ПОС-61 — припой оловянно-свинцовый, содержащий 61% Sn; ПОСК-50-18 — содержит 50% Sn, 18% Cd, остальное свинец; ПОССу-40-2 содержит 40% Sn, 2% Sb, остальное свинец и т. п.; ПСр-3Ин содержит 3% Ag и 97% In.

ПМЦ — припой медно-цинковые, цифра указывает содержание меди.

ПСр — припой на основе серебра с добавками меди, цинка; цифра указывает содержание серебра.

В табл. 1 приведены свойства некоторых марок припоев и их основное применение. В § 22 рассмотрены припои для пайки медных и алюминиевых проводников.

Таблица 1. Свойства и применение припоев

Марка	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\rho_0, \text{мкОм} \cdot \text{м}$	$\sigma_b, \text{МПа}$	Применение
Мягкие припои				
ПОС-61	183—190	0,14	43	Лужение и пайка тонких проводов и пружин измерительных приборов, монтажных соединений, обмоточных проводов $\varnothing$ 0,05—0,08 мм, конденсаторов, печатных схем, при производстве полупроводниковых приборов
ПОС-40	183—238	0,16	38	Пайка токопроводящих деталей и проводов при производстве полупроводниковых приборов
ПОСК-50-18	142—145	0,13	40	Пайка деталей, чувствительных к перегреву, металлизированной керамики, конденсаторов; лужение пассивной части интегральных схем с покрытием медью, серебром
ПОС-Су-40-2	185—299	0,17	43	Припой широкого назначения; пайка наружных деталей и сборочных единиц электровакуумных приборов
ПСр-3Ин	141	—	—	Пайка золота и серебра, металлизированных материалов при производстве микросхем
ПОКЦ	—	—	—	Пайка алюминия и его сплавов
Твердые припои				
ПМц-36	825—950	—	—	Пайка меди и ее сплавов
ПМц-54	860—970	—	—	То же
ПСр-15	635—810	—	—	Пайка наружных деталей и сборочных единиц электровакуумных приборов из меди, ее сплавов, стали
ПСр-45	600—725	—	—	То же

Марка	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\rho_0, \text{мкОм} \cdot \text{м}$	$\sigma_в, \text{МПа}$	Применение
ПСр72	779	0,022	360	Пайка меди и ее сплавов, вольфрама, серебра, платины, токопроводящих деталей, контактов, проводов, вакуумных приборов

Флюсы подразделяются на несколько групп:

1. Активные или кислотные флюсы на основе соляной кислоты, хлористых или фтористых металлов хорошо удаляют оксиды со спаиваемых поверхностей, благодаря чему получается хорошая адгезия и механическая прочность соединений. Остаток флюса после пайки вызывает интенсивную коррозию паяного соединения, поэтому остатки флюса необходимо полностью удалить после пайки. При монтажной пайке радиоэлектронных приборов применение их категорически запрещено.

2. Бескислотные флюсы — канифоль, а также флюсы на ее основе с добавками спирта, глицерина.

3. Активированные флюсы на основе канифоли с активными добавками: салициловой кислотой, соляно-кислыми соединениями и т. п. Позволяют производить пайку без предварительного удаления оксидов после обезжиривания.

4. Антикоррозионные флюсы на основе фосфорной или органических кислот. Остатки этих флюсов не вызывают коррозии.

§ 9. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Наряду с металлами и сплавами в производстве изделий электронной техники широко применяют в качестве конструкционных неметаллические материалы.

Неметаллическими называются материалы, состоящие из конденсированных веществ с неметаллической химической связью. Неметаллические материалы обладают двумя основными особенностями: во-первых, это конденсированные вещества, т. е. они могут находиться либо в твердом, либо в жидком агрегатном состоянии. Конструкционные материалы в условиях эксплуатации находятся только в твердом агрегатном состоянии; во-вторых, атомы в молекулах этих веществ связаны друг с другом неметаллической связью (ковалентной, ионной или молекулярной связью).

К неметаллическим относится большая группа материалов, обладающих свойствами, отличающимися от металлов и определяемыми видом структуры:

полимерные материалы (синтетические полимеры и пластические массы на их основе, каучуки и резины, герметики и т. д.); неорганические стекла;

стеклокристаллические материалы (ситаллы); керамические материалы; композиционные материалы.

Атомное строение и молекулярная структура кристалла кварца (а), неорганических стекол, например B_2O_3 , (б), синтетических полимеров (в, г), каучуков и резин (д) схематично представлены для сравнения на рис. 21. Благодаря разнообразию неметаллических

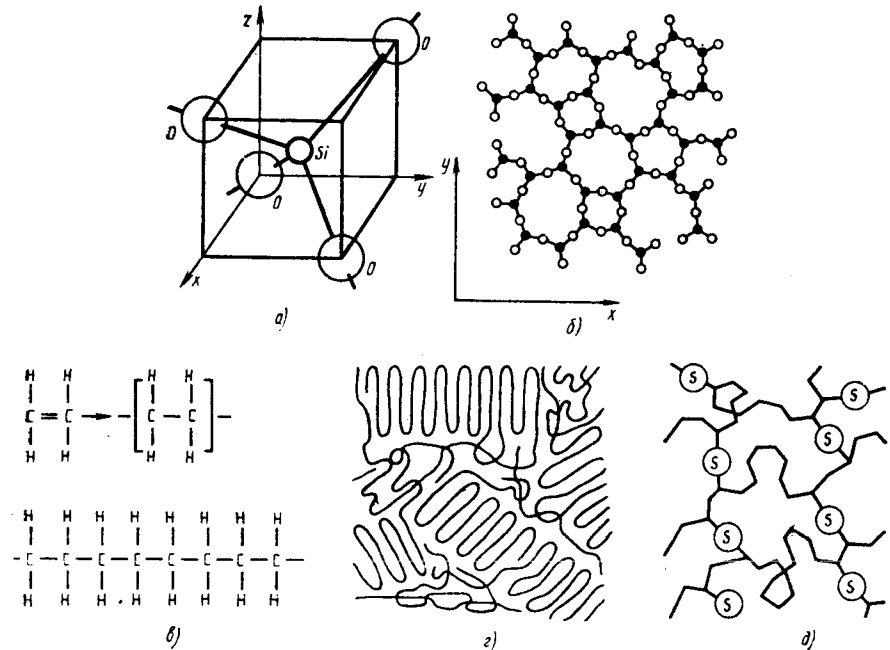


Рис. 21. Атомное и молекулярное строение конструкционных материалов

ских связей, соединяющих различные атомы между собой, удается создать разнообразные материалы с необходимыми эксплуатационными свойствами: от гибких и эластичных (каучуки и резины) до твердых и жестких (ситаллы и керамика), а также высокопрочных композиционных материалов (стеклопластики, борволокниты, металлокерамические сплавы и т. д.).

Различают неметаллические конструкционные материалы органического и неорганического происхождения, а также композиционные. Материалы органического происхождения (полимеры, пластмассы, каучуки и резины) получают на основе химических соединений атомов углерода с водородом, кислородом, азотом и другими элементами. Их применяют в качестве конструкционных материалов для изготовления корпусов микросхем, футляров, ручек управления, декоративных деталей, каркасов трансформаторов, подложек (оснований) печатных плат, колодок, стоек и т. д. К материалам неорганического происхождения относятся главным

образом оксиды металлов и соединения различных оксидов. Они не склонны к взаимодействию с кислородом, негорючи, обладают механической прочностью, значительно превышающей прочность органических материалов. В качестве конструкционных используют в основном ситаллы и техническую керамику для изготовления деталей электронной техники, от которых требуется сохранение высоких диэлектрических характеристик и механической прочности при высоких температурах (оснований микромодулей, высокотемпературных резисторов, подложек микросхем и т. д.).

К числу достоинств неметаллических материалов следует отнести также то, что для их получения имеется широкая, практически неисчерпаемая, сырьевая база. Применение неметаллических материалов позволяет сократить расход дефицитных металлов и сплавов, обеспечивает экономию трудовых затрат и энергии, т. е. способствует решению поставленных задач по ускорению темпов научно-технического прогресса и перевода экономики на интенсивный путь развития.

§ 10. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ОРГАНИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

К неметаллическим конструкционным материалам органического происхождения относятся материалы на основе полимеров. Полимерами называют высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся мономерных звеньев с характерным цепным строением. Термин «полимер» образуется из двух греческих слов «поли», что означает много (соответственно «моно» означает единичная) и «мерос», что означает часть, доля. Таким образом, макромолекулы таких веществ состоят из повторяющихся одинаковых группировок (мономерных звеньев).

Полимеры обладают двумя основными особенностями:

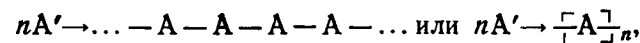
во-первых, это вещества высокомолекулярные. Высокомолекулярными соединениями называют химические вещества, молекулярная масса которых составляет величину от нескольких тысяч до нескольких миллионов углеродных единиц;

во-вторых, это вещества с цепочечным строением макромолекул, построенных из сотен и тысяч атомов, что является достаточным условием отнесения того или иного вещества к полимерам.

Таким образом, высокомолекулярные соединения построены из многочисленных одинаковых или однотипных элементарных звеньев (структурных элементов из атомов и атомных групп), соединенных между собой ковалентными связями.

Исходными веществами для синтеза высокомолекулярных соединений служат низкомолекулярные вещества (мономеры). Для получения полимера молекула мономера должна иметь возможность взаимодействовать по крайней мере с двумя другими молекулами, т. е. исходное вещество должно быть бифункционально.

Функциональность вещества определяется числом активных или функциональных групп, содержащихся в одной молекуле, а также наличием в ней двойных или тройных связей. Если через A' обозначить молекулу мономера, то схематично получение полимера $[A]_n$ может быть представлено уравнением:



где A' — молекула мономера; A — элементарное звено макромолекулы полимера; n — число молекул мономера, называемое степенью полимеризации.

Указанная реакция протекает обычно при определенных давлении, температуре и в присутствии катализатора. Степень полимеризации n связана с молекулярной массой полимера M и мономера (элементарного звена) m следующим соотношением: $n = M/m$.

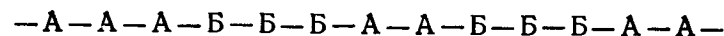
Определим степень полимеризации реакции получения полиэтилена (см. рис. 21, в) — продукта полимеризации (реакции присоединения молекул мономера друг к другу) газообразного мономера — этилена $H_2C=CH_2$. Указанная реакция протекает за счет раскрытия при определенных условиях двойной связи в молекуле мономера с последующим их присоединением друг к другу с образованием макромолекулы. Молекулярная масса этилена $m = 12 + 12 + 4 = 28$ угл. ед. Молекулярная масса полиэтилена равна сотням тысяч углеродных единиц (пусть, например, $M = 280\,000$ угл. ед.). Тогда степень полимеризации $n = M/m = 280\,000/28 = 10\,000$.

Вот какое число молекул этилена должно вступить в реакцию полимеризации для получения макромолекул полиэтилена.

Название большинства синтетических полимеров образуется от названия соответствующего мономера с добавкой приставки «поли». Например, если мономер — пропилен, то полученный полимер называется полипропиленом, если мономер — тетрафторэтилен, то полимер — политетрафторэтилен (или фторопласт-4) и т. д. (табл. 2).

В реакцию полимеризации могут вступать мономеры различных типов, тогда в полимерной цепи будут находиться звенья различной природы, например звенья типа А и Б. Такие полимеры называются *совмещенными* или *сополимерами*: $nA' + mB' \rightarrow \left[A_n B_m \right]$ или $-A-A-B-A-B-A-A-B-$. Различают:

блоксополимеры



привитые сополимеры

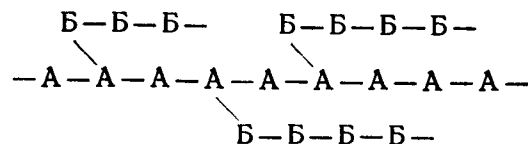
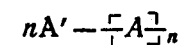


Таблица 2. Исходные мономеры
и повторяющиеся звенья некоторых высокомолекулярных соединений

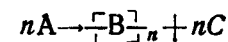
Наименование полимера	Исходный мономер	Повторяющееся элементарное звено полимера
Полиэтилен	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ этилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
Поливинилхлорид	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ Cl хлористый винил	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ Cl
Полистирол	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ C ₆ H ₅ стирол	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ C ₆ H ₅
Политетрафторэтилен (фторопласт-4)	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ тетрафторэтилен	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$
Полиакрилонитрил	$\text{CH}_2=\text{CH}$ CN акрилонитрил	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ CN
Полиизобутилен	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$ CH ₃ изобутилен	$-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3$ CH ₃
Полибутадиен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ бутадиен	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ или $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ CH=CH ₂
Натуральный каучук	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ CH ₃	$-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ CH ₃
Поликапролактam (ка- прол)	OC(CH ₂) ₅ NH капролактam	$-\text{C}-\text{(CH}_2\text{)}_5-\text{N}-$ O H

Подбирая соответствующим образом мономеры А' и Б', в сополимере удастся реализовать необходимый комплекс свойств, используя достоинства того или иного полимера.

По методам получения полимеры подразделяют на:
полимеризационные, полученные методом полимеризации, т. е. вступлением мономеров в реакцию присоединения, протекающую без выделения побочных продуктов,

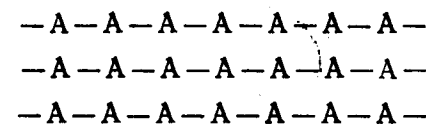


поликонденсационные, полученные методом поликонденсации, при котором молекулы мономеров образуют молекулу полимера с выделением побочных продуктов реакции (воды и других низкомолекулярных соединений),

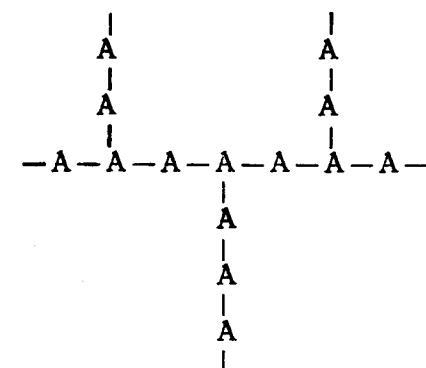


По строению макромолекул полимеры подразделяют на:

линейные

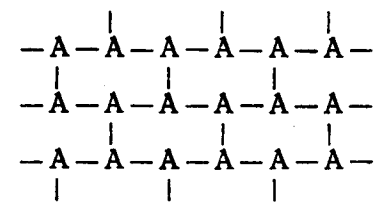


разветвленные



термопластичные
полимеры

сетчатые



термореактивные
полимеры

Схематическое изображение линейных (а), разветвленных (б) и сетчатых (в) полимеров приведено на рис. 22.

По отношению к воздействию температуры полимеры подразделяют на:

термопластичные — это полимеры линейного или разветвленного строения, которые обратимо изменяют свойства при изменении температуры, т. е. их можно многократно переводить из жидкого состояния в твердое, и наоборот, таким образом многократно использовать для изготовления различных изделий;

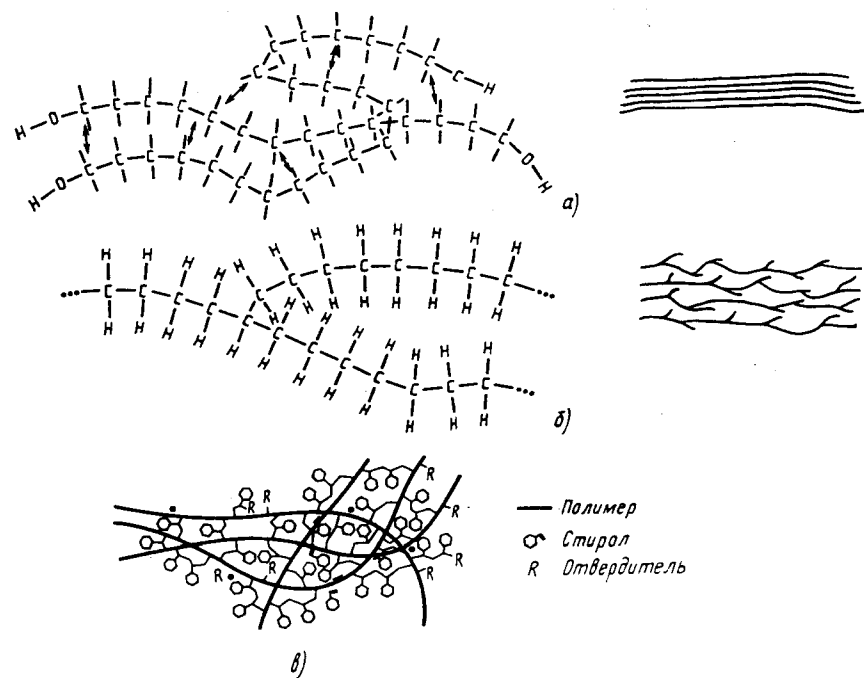


Рис. 22. Структуры линейных (а), разветвленных (б) и сетчатых (в) полимеров

термореактивные — это полимеры сетчатого строения, которые необратимо изменяют свойства при изменении температуры. После отверждения таких синтетических смол путем внешних воздействий их невозможно вновь перевести в исходное состояние (рис. 22, в). В этом случае весь объем полимера пронизан ковалентными химическими связями между атомами (сравнить с полимерами линейного строения макромолекул (рис. 22, а и б), макромолекулы которых связаны слабыми молекулярными связями). Из неотвержденных термореактивных смол изделие может быть получено только один раз, т. е. при их отверждении.

Связь макромолекул линейных и разветвленных полимеров друг с другом осуществляется слабыми межмолекулярными силами. Поэтому полимеры с линейной и разветвленной структурой, как правило, эластичны, при нагревании размягчаются или плавятся, растворяются в различных растворителях.

В полимерах с пространственной структурой макромолекулярные цепи наряду с межмолекулярными связями соединены между собой химическими межатомными связями, т. е. «поперечными мостиками», состоящими из атомов или групп атомов. Наличие более сильных химических поперечных связей между цепями приводит к тому, что полимеры с пространственной структурой менее пластичны и более упруги, нерастворимы в обычных растворителях, обладают более высокой термостойкостью и при нагревании не размягчаются и не плавятся.

По полярности молекул термопластичные полимеры делятся на: нейтральные, или неполярные, полимеры с симметричным строением макромолекул (например, полиэтилен, фторопласт-4 и др.); полярные полимеры с несимметричным строением макромолекул, которое имеет место при введении в полимерную цепь полярных заместителей (например, поливинилхлорид, капрон и др.).

§ 11. СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ И ПУТИ ИХ РЕГУЛИРОВАНИЯ

В зависимости от условий синтеза (например, температуры полимеризации) из одного и того же мономера могут быть получены полимеры с различной средней молекулярной массой и вследствие этого с различными свойствами. Негорючесть, устойчивость к действию кислот, щелочей и других химических реагентов, хорошие диэлектрические свойства полимеров достигаются изменениями их химического состава и структуры. Так, при синтезе химически стойких и негорючих материалов используют мономеры, содержащие хлор или фтор (например, тетрафторэтилен).

Таким образом, разнообразие полимерных веществ обусловлено природой повторяющихся звеньев и способом их соединения в макромолекулу. При этом надо еще учитывать размеры и форму этих молекул, а также их полярность. При объединении макромолекул друг с другом с образованием твердой или жидкой фазы существенную роль играют межмолекулярные связи.

Роль межмолекулярных взаимодействий в полимерах легко проследить при сравнении механических свойств полиэтилена (неполярного гибкоцепного полимера с очень слабыми межмолекулярными ван-дер-ваальсовыми связями), поливинилхлорида (полярного полимера, полученного замещением в звене полиэтилена одного атома водорода на хлор, с более сильным межмолекулярным взаимодействием) и алмаза, который можно рассматривать как предельно «сшитый» химическими связями полиэтилен. В данном ряду с ростом энергии межмолекулярных взаимодействий происходит увеличение плотности, температуры плавления, прочности при растяжении и модуля упругости, т. е. подавляется гибкость макромолекул и повышается жесткость материала. Таким образом, путем изменения химической природы полимерного звена можно в широком диапазоне изменять свойства конструктивных полимеров.

Полимерное состояние вещества также правомерно, как и металлическое. Обычно вещества конденсируются за счет уменьшения кинетической энергии молекул. Практически это осуществляется снижением температуры. Конденсированное состояние полимера достигается путем наращивания молекулярной массы. При этом газообразный мономер превращается в твердый полимер в условиях постоянной температуры. Такой способ конденсации определяет специфические свойства линейных цепных макромолекул.

Любой процесс деформации полимера можно рассматривать как переход из равновесного состояния в неравновесное. Все явления, обусловленные переходом от неравновесных состояний к равновесным под действием теплового движения, называются *релаксационными*. Сам процесс перехода из одного состояния к другому совершается не мгновенно, а требует определенного промежутка времени тем большего, чем ниже температура окружающей среды, чем выше молекулярная масса сегмента и чем больше силы межмолекулярного взаимодействия. Скорость релаксационных процессов характеризуют временем релаксации — это время, в течение которого начальное значение параметра уменьшается в e раз. Например, если образец растянуть на величину 27,2% и разгрузить, то время релаксации будет соответствовать тому моменту, когда остаточная деформация составит 10%, т. е. уменьшится в $e = (27,2:10)$ раза (e — это основание натурального логарифма). Выбор такой характеристики обусловлен длительностью полного возвращения системы в равновесное состояние, трудностью зафиксировать точно момент полного возвращения, а также тем, что процесс описывается экспоненциальной зависимостью.

В разных системах время релаксации различно: в низкомолекулярных жидкостях составляет примерно 10^{-9} с, для полимеров — до нескольких суток и более. Релаксационные явления имеют место при воздействии на полимер механических и электрических полей, при растворении, набухании и кристаллизации.

Деструкция полимеров представляет собой разрушение основной цепи макромолекулы. Факторами, вызывающими деструкцию, кроме теплоты являются свет, кислород, механические воздействия, радиация и др. При деструкции полимеров уменьшается молекулярная масса полимера, ухудшаются его физико-механические свойства, т. е. имеет место *старение полимеров*. В отличие от реакций распада низкомолекулярных соединений при деструкции полимеров в большинстве случаев не образуются новые соединения, а лишь уменьшается их молекулярная масса.

§ 12. ПЛАСТМАССЫ. ИХ СОСТАВ И КЛАССИФИКАЦИЯ

Неметаллические материалы на основе природных или синтетических полимеров и целевых добавок (наполнителей, стабили-

заторов, красителей и т. д.), которые способны при определенных условиях переходить в пластичное состояние и принимать заданную форму изделия, называются *пластическими массами* или *пластмассами*.

Пластические массы подразделяют на простые (ненаполненные) и сложные (композиционные). Простые пластмассы представляют собой в основном термопластичные полимерные материалы (полиэтилен, полистирол и др.). Сложные пластмассы состоят из полимера и ряда специальных добавок, с помощью которых обеспечивается повышение прочности, жесткости, термостойкости и др.

Полимеры в композиционных пластмассах выполняют функции связующих веществ, главным образом это термореактивные синтетические смолы (фенолоформальдегидные, эпоксидные, кремнийорганические).

Для обеспечения требуемых физико-механических свойств в состав пластмасс вводят твердые наполнители, которые могут быть порошковыми, волокнистыми и листовыми. Твердые наполнители применяют как металлические, так и минеральные и органические. Из минеральных веществ используют оксид цинка, диоксид титана, каолин, литопон, слюду, кварцевую муку, тальк, коротковолокнистый асбест, белую сажу, мел, известь, асбестовую бумагу и картон, асбестовую ткань, стеклоткань и стекловолокно, минеральную вату и др. Из органических наполнителей применяют древесную муку, хлопковый линтер, сульфитную и сульфатную целлюлозную массу и бумагу, лигнин, хлопковые ткани, древесный шпон и т. д.

Для повышения пластичности в состав пластмасс вводят пластификаторы. Действие их основано на способности снижать силы межмолекулярного взаимодействия между макромолекулами. В качестве пластификаторов хороши низкомолекулярные высококипящие жидкости, а также высокомолекулярные вещества. Пластификация полимера позволяет осуществлять его переработку при пониженных температурах, а также расширить температурный диапазон эксплуатации изделий.

Для замедления термической деструкции и защиты от воздействия света в полимерные композиции вводят термостабилизаторы и светостабилизаторы: стеараты кальция, свинца и бария, основной углекислый свинец и др.

Иногда в состав различных полимерных композиций вводят смазывающие вещества (стеарин, олеиновая кислота, парафин), которые при изготовлении пластмассовых изделий способствуют отделению их от металлических пресс-форм.

Большинство полимерных материалов окрашивают в различные цвета. Для этого необходимы красители и пигменты органического и неорганического происхождения. В табл. 3 приведены основные свойства некоторых пластмасс конструкционного назначения, применяемых для изготовления деталей электронной техники.

Таблица 3. Эксплуатационные свойства некоторых пластмасс

Полимерный материал	Плотность $\times 10^{-3}$, г/см ³	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Термостойкость, °C	ТКР $\times 10^{-4}$, °C ⁻¹
Полиэтилен	0,95	12	500	110	18
Фторопласт-4	2,3	25	250	260	10
Полипропилен	0,90	35	350	150	—
Полиизобутилен	1,0	0,2	900—2000	—	—
Полистирол	1,5	40	1	80	7
Поливинилхлорид	1,5	40	10	70	7
Органическое стекло	1,2	60	2	65	9
Полиамиды (капрон, нейлон и др.)	1,1—1,4	80	50—90	100	10
Полиуретаны	1,25	7	600	120	—
Полиформальдегид	1,43	100	25	170	—
Гетинакс	1,3—1,4	80—100	—	150	2,0
Текстолит	1,3—1,4	65—100	—	125	2,4
Стеклотекстолит	1,6—1,85	100—300	1,5—3,0	210—250	0,8—8
Стекловолокнит	1,7—1,8	80,0—500	—	140—280	5,0—8,0
Поликарбонаты	1,2	63—73	60—100	140	—
Кремнийорганические	1,7	35	—	180	10

По отношению к нагреванию и растворителям и в прямой зависимости от типа и природы полимера, составляющего основу пластмасс, последние разделяют на две группы — термопласты и реактопласты.

Термопласты — материалы на основе термопластичных полимеров, при нагревании переходят в вязкотекучее состояние, обладают хорошей растворимостью. При повторных нагревах сохраняют способность вновь переходить в пластичное состояние, а после затвердевания могут вновь растворяться в органических растворителях. Указанные свойства полимерам придают молекулы линейного или разветвленного строения.

Реактопласты — материалы на основе термореактивных полимеров, при нагревании до определенной температуры расплавляются и в результате химических превращений затем переходят в нерастворимое и неплавкое состояние. Для термореактивных полимеров характерна сетчатая структура молекул.

К термопластам чаще всего относятся полимеры без наполнителей, а к реактопластам — полимеры с наполнителями (композиционные). Полярность звеньев молекул полимера, а следовательно, и пластмасс оказывает большое влияние на электроизоляционные, механические и технологические свойства материала. Чем выше полярность мономерных звеньев, тем прочнее электростатические силы между звеньями соседних молекул. Из двух полимеров, имеющих одинаковую молекулярную массу, но различную полярность звеньев, полимер с большей полярностью имеет более вы-

сокую температуру перехода в вязкотекучее состояние, меньшую растворимость и худшую свариваемость. Нейтральным молекулам свойственна наибольшая гибкость.

Для рассмотрения пластмасс как конструкционных материалов удобна их классификация по убывающему влиянию наполнителя, согласно которой пластмассы делятся на следующие виды: с листовым наполнителем (текстолит, асботекстолит, гетинакс, древесно-слоистый пластик, стеклотекстолит, а также фольгированные материалы); с волокнистым наполнителем (волокнит, асболокниты, стекловолокниты); с порошковым наполнителем (фенопласты и аминопласты различных марок, представляющие собой смеси древесной, керамической, слюдяной, кварцевой «муки» с молотой смолой); без наполнителя (поливинилхлорид, полистирол, фторопласты, полиэтилен и др.); с газообразным наполнителем (поро- и пенопласты).

Листовые слоистые пластмассы. Особую группу листовых слоистых пластмасс составляют фольгированные диэлектрики на основе гетинакса, стеклотекстолита и некоторых других листовых материалов, предназначенных для изготовления плат печатного монтажа. Наполнителями листовых слоистых пластмасс являются: бумаги для гетинакса, ткани (хлопчатобумажные, реже льняные из-за их повышенной стоимости) для текстолита.

Листовые слоистые пластики имеют единую форму наполнителя и единую схему технологического процесса: пропитка рулонного материала, сушка и резка на заготовки, сборка пакетов из заготовок, прессование пакетов, обрезка кромок готового листа, контроль размеров листов и их электрических параметров.

Текстолит отличается от гетинакса повышенной влажостойкостью, высокой прочностью при сжатии и повышенной ударной вязкостью.

Листовые фольгированные пластмассы имеют специальное назначение и применяются при изготовлении плат с печатным монтажом, кодовых дисков, роторов электродвигателей и некоторых других деталей. Листовые фольгированные гетинакс и стеклотекстолит представляют собой слоистые пластмассы, облицованные с одной или двух сторон медной электролитической фольгой, изготавливаются из прессованных бумаги (гетинакс) или стеклоткани (стеклотекстолит), пропитанных синтетическими смолами.

Для изготовления фольгированных гетинакса и стеклотекстолита применяют те же виды и типы наполнителей, что и для обычных сортов этих материалов. В качестве связующего используют фенолоформальдегидные и совмещенные фенолоформальдегидные и эпоксидные смолы.

Технологические процессы изготовления фольгированных пластмасс аналогичны процессам получения обычных нефольгированных материалов. Отличие состоит в том, что для фольгированных пластмасс необходимы дополнительные процессы, связанные с получением медной фольги и ее нанесением на диэлектрик.

Медную фольгу, предназначенную для фольгирования (облицовки) материала, изготавливают электролитическим осаждением. Поэтому она имеет однородный состав и шероховатую поверхность с одной стороны, что обеспечивает хорошее сцепление ее с диэлектриком при приклеивании.

Древесно-слоистые пластики (ДСП) также относятся к листовым слоистым пластмассам. Их используют в качестве конструкционного электроизоляционного материала. Древесно-слоистые пластики изготавливают из лущеного шпона, склеенного между собой синтетическими смолами резольного типа под давлением и при соответствующей температуре. Вследствие высоких механических и электрофизических характеристик ДСП нашли широкое применение для деталей машин, приборов и аппаратов, работающих на трение и испытывающих большие нагрузки.

Пластмассы с волокнистым наполнителем. Для пластмасс этого типа используют длиноволокнистые органические или неорганические наполнители. Композиции различных синтетических смол с такими наполнителями представляют очень большую группу прессовочных материалов — волокнитов, асбоволокнитов и стекловолоконитов.

Пресс-порошки. Из порошкообразных смесей компонентов в определенных соотношениях получают различные композиционные термореактивные пластмассы. В зависимости от типа связующего пресс-порошков (смолы) они разделяются на фенопласты (на основе фенолоформальдегидных смол); аминопласты (на основе карбамидных смол); кремнийорганические пресс-материалы; эпоксидные пресс-материалы и др.

Фенопласты (фенолоформальдегидные пластмассы) являются наиболее распространенными конструкционными материалами, что обусловливается хорошим сочетанием физико-механических, диэлектрических и технологических свойств этих материалов. Они имеют следующий примерный состав (%): связующее — 43—50, наполнитель — 41—49, красители — до 5,0, пластификатор — до 5,0.

Аминопласты (ГОСТ 9359—80) выпускают двух марок: А и Б (на основе мочевиноформальдегидной смолы) и мелалит (на основе меламинаформальдегидной смолы). Аминопласты обладают дугостойкостью, но по сравнению с фенопластами имеют более высокое водопоглощение, меньшую нагревостойкость (рабочая температура 65—95°C). Приготовление пресс-порошков аминопластов производят путем пропитки целлюлозы мочевино- или меламинаформальдегидным связующим с последующим размолом подсушенного полуфабриката.

Кремнийорганические пресс-материалы готовят суховальцовым методом. Примерный состав этих материалов (%): связующее — 30—40, наполнитель — 60—70, смазка — 0,5—1,0, катализатор — до 0,5. Кремнийорганические пресс-порошки, например КМК-9, обладают дугостойкостью, хорошими элек-

троизоляционными свойствами (предназначены для работы при повышенных температурах 180—200°C), но имеют несколько пониженные физико-механические показатели (прочность на изгиб 30—32 МПа, на сжатие 70—90 МПа). Детали с арматурой, изготовленные из материалов этого типа, имеют склонность к растрескиванию.

Эпоксидные пресс-материалы — это композиции, составленные на основе эпоксидной смолы, отвердителя (например, полиэтиленполиамина) и минерального наполнителя — пылевидного кварца, фарфоровой или слюдяной муки. Соотношения смолы и наполнителя (в массовых частях) примерно следующие: для компаундов горячего отверждения — от 1:1,5 до 1:2,0; для компаундов холодного отверждения — 1:0,5. Композицию готовят в смесителях.

§ 13. КАУЧУКИ И РЕЗИНЫ. КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГРАФИТА

Резина относится к важнейшим конструкционным материалам, применяемым в современном приборостроении. Для получения резин используют каучуки.

Каучуки — это высокомолекулярные соединения, отличающиеся способностью к большим обратимым деформациям при обычных и пониженных температурах. Высокая эластичность каучука объясняется свернутым строением молекул полимера, которые при растяжении распрямляются, а при снятии нагрузки вновь сворачиваются. Натуральный и синтетические каучуки (бутадиеновые, бутадиен-стирольные, изопреновые, бутилкаучуки, хлоропреновые и др.) служат основным сырьем для получения резин, резинотехнических изделий, изделий специального назначения и др.

Резина — материал, способный к большим (до 1000%) обратимым высокоэластическим деформациям. Высокая эластичность резины определяется свойствами каучуков, содержание которых в резине колеблется от 10 до 98%. В состав резиновой смеси кроме каучуков вводят различные вещества органического и минерального происхождения: вулканизирующие вещества, наполнители, пластификаторы (мягчители), красители, противостарители и т. д.

Вулканизирующие вещества (сера, оксиды металлов, органические перекиси) добавляют в состав смеси с целью преобразования линейной структуры каучука в пространственную (сетчатую) во время процесса вулканизации. Для увеличения скорости процесса вулканизации необходимы специальные вещества — ускорители вулканизации.

Наполнители («белая» сажа, оксиды титана, сажа, ткани) вводят в состав резины для придания или улучшения некоторых свойств материала, а также снижения себестоимости резинотехнических изделий.

Пластификаторы (мягчители) вводят в смесь для равномерного смешения компонентов смеси и облегчения процесса формования изделий. Это мазут, парафин, нефтяные и каменноугольные смолы. Устойчивость резины против старения может быть повышена введением в состав исходной резиновой смеси противостарителей: фенолов, воска, которые реагируют с кислородом воздуха интенсивнее каучука, предохраняя последний от окисления.

Процесс получения резиновых изделий включает ряд операций, но основная и самая сложная из них — это вулканизация, операция, которой подвергаются все изделия, полученные из резиновой смеси, для фиксации приданной им формы. В зависимости от количества вулканизатора получают мягкую резину или твердую (эбонит). Вулканизацию осуществляют при температуре 125—180°C в прессах и других аппаратах в атмосфере горячего воздуха, насыщенного пара или токами высокой частоты без давления. В процессе вулканизации происходит сшивание молекулярных цепей эластомера, т. е. образование поперечных связей между линейными макромолекулами (см. рис. 21, д).

Конструкционные материалы на основе графита. Применение конструкционных материалов на основе графита связано с присутствием этим материалам комплексом ценных физико-химических и механических свойств, в частности с жаропрочностью, высокой электро- и теплопроводностью, химической стойкостью, малым коэффициентом трения. Наряду с природным графитом широко используют искусственные разновидности, получаемые в электропечах из нефтяного кокса и каменноугольного пека. Процесс изготовления графитовых изделий сложен, требует больших затрат электроэнергии и длителен во времени. Графитовые материалы имеют низкий модуль упругости, т. е. повышенную хрупкость, поэтому конструкции из графита обязательно должны быть защищены от ударных воздействий. Высокая пористость графита делает его проницаемым для жидкостей и газов, поэтому изделия из него требуют пропитки фенолоформальдегидными, кремнийорганическими, эпоксидными смолами, а также полиамидами. Искусственные материалы, полученные таким путем, относятся к пластическим массам и называются *графитопластами*.

В качестве конструкционных химически стойких теплопроводных материалов распространены антегмиты, которые получают на основе искусственного графита и фенолоформальдегидных смол. Для повышения химической стойкости или теплостойкости изделия из антегмита подвергают термической обработке. Антегмиты химически инертны в большинстве агрессивных сред, нечувствительны к тепловым ударам, но сохраняют хрупкость, присущую графиту. Графитопласты могут применяться как футеровочный и конструкционный материал. Кроме того, из них изготавливают различные фильтры, поршневые кольца, уплотнители, электроды в электрофильтрах, литевые формы, вкладыши подшипников и др.

Заданная при переработке полимерных материалов форма изделия хорошо сохраняется тогда, когда деформация расплава

или раствора полимера необратима. Поэтому распространенные методы переработки пластмасс в изделия основаны на переводе их в вязкотекучее состояние и придании им именно в этом состоянии определенной конфигурации. Если полимер из-за термодеструкции нельзя перевести в вязкотекучее состояние, то для переработки его предварительно растворяют, а затем после придания формы удаляют растворитель. Так наносят лаковые покрытия, получают различные пленки.

§ 14. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПЛАСТМАСС

Основными методами изготовления конструкционных пластмассовых деталей являются экструзия, компрессионное и литевое прессование, литье под давлением, пневматическое и вакуумное формование. Для получения неразъемных соединений используют методы сварки и склеивания. Отделку и доводку деталей, нарезание резьб, изготовление отверстий малых диаметров выполняют механической обработкой резанием.

Метод экструзии (непрерывного выдавливания) заключается в получении из полимерного материала изделия с поперечным сечением нужной геометрической формы путем продавливания расплава через профилирующий инструмент (фильеру) с последующим калиброванием и охлаждением готового изделия. Данным методом наносят защитные оболочки на провода, получают пленки, листы, трубы, прутки, профильно-погонажные и объемные изделия из термопластов.

Компрессионное прессование. Сущность этого метода заключается в том, что исходный материал в виде порошка, гранул, таблеток, крошки или волокнистой массы загружают в пресс-форму и при повышенной температуре сдавливают пуансоном, который одновременно придает форму части поверхности изделия.

Литье под давлением. Для литья под давлением используют специальные литевые машины. Полимерный материал в виде гранул предварительно размягчают в специальном нагревательном цилиндре (пластикаторе) до вязкотекучего состояния, после чего расплав впрыскивают в полость литевой формы. В современных литевых машинах совмещены узлы пластикации и впрыска расплава. Охлаждаясь под определенным давлением, термопласт приобретает конфигурацию изделия. Поскольку усадка полимера при остывании в девять-десять раз превышает усадку металла формы, изделие легко из нее извлекается.

Пневматическое и вакуумное формование. Этими методами получают детали пространственной формы из листовых термопластов. Формуют изделия в нагретом состоянии в специальных формах. Полученное изделие охлаждают без снятия внешнего усилия. При пневматическом формовании предварительно нагретый до высокоэластического состояния лист термопласта под действием сжатого воздуха деформируется и прижимается к

формообразующим поверхностям матрицы, приобретая их форму.

Армирование пластмассовых деталей. Часто детали РЭА изготавливают из пластмасс с металлической арматурой в виде гаек, винтов, втулок, колец, штырей, что улучшает качество сборки и монтажа. Арматуру используют также в качестве проводящих элементов. В этом случае металлические детали устанавливают в заданном положении и закрепляют в пресс-форме перед прессованием пластмасс.

Указанными методами могут быть получены конструкционные крупногабаритные изделия электронной техники с повышенной жесткостью; износостойкие антифрикционные детали, работающие без смазки по стали (шестерни, шкивы, пальцы и др.); высокочастотные электроизоляционные и конструкционные детали (разъемы, втулки, шайбы); электроизоляционные влагостойкие детали (каркасы, колодки и др.) и детали, выдерживающие многократную перепайку контактов (36- и 50-контактные колодки, гребенки, рамки и др.), а также светопрозрачные детали с повышенной прочностью (таблы, фильтры, световоды и др.).

Требования, предъявляемые к деталям радиоэлектронной аппаратуры, могут быть удовлетворены путем разработки и внедрения новых видов пластмасс с улучшенными свойствами (с повышенной влагостойкостью, нагревостойкостью, жесткостью и радиационной стойкостью, а также со стабильностью физико-механических свойств в различных климатических условиях). В последнее время для изготовления деталей электронной техники широко используют термопласты, применение которых позволяет снизить трудоемкость изготовления деталей, повысить производительность труда, увеличить съем деталей с единицы производственной площади, уменьшить потребление традиционных материалов (металлов, сплавов и т. д.).

§ 15. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СТЕКЛА

В производстве изделий электронной техники широко применяют неорганические материалы (стекла, ситаллы, керамику), получаемые на основе различных минеральных веществ.

Стеклами называют аморфные вещества, получаемые путем переохлаждения жидких расплавов (независимо от их химического состава и температурной области затвердевания) и обладающие в результате постепенного увеличения вязкости механическими свойствами твердых тел, причем процесс перехода из жидкого состояния в стеклообразное должен быть обратимым.

Неорганические стекла получают путем переохлаждения жидких расплавов неорганических соединений и их смесей, представляющих собой высоковязкие расплавы, которые состоят из ионов и химических соединений кислых и основных оксидов со свойст-

венным жидкости хаотическим их взаимным расположением. При охлаждении расплава вязкость стекла быстро увеличивается, вследствие чего упорядочения расположения атомов и ионов не происходит и в твердом агрегатном состоянии стекло состоит из микрообластей с различной пространственной структурой и химически неоднородным строением (рис. 23, б).

Стекловидную структуру, представляющую собой беспорядочную, пространственную трехмерную сетку (сравнить а и б на

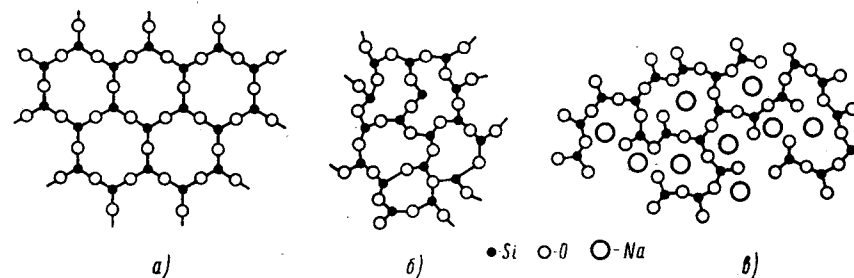


Рис. 23. Структуры кристаллических силикатных веществ (а), аморфных неорганических (б) и щелочных (в) стекол

рис. 23), в узлах которой расположены ионизированные оксиды соответствующих металлов, образуют в чистом виде стеклообразующие оксиды, главными из которых являются SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , а также оксиды германия и мышьяка. В любом неорганическом стекле обязательно должен присутствовать хотя бы один стеклообразующий оксид. Оксиды алюминия, железа и других металлов не дают стабильной стеклообразной структуры, но способны замещать часть стеклообразующих оксидов в структурной сетке стекла. Оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов (Na_2O , K_2O , CaO и др.) также не могут образовывать структурной сетки стекла. Более того, их присутствие приводит к появлению дефектов на молекулярном уровне в структуре стекла (рис. 23, в). Однако их вводят для повышения технологичности получения изделий за счет снижения вязкости расплава стекла. При сплавлении этих оксидов со стеклообразующими происходит их взаимодействие друг с другом с образованием силикатов и других соединений.

По содержанию оксидов щелочных и щелочно-земельных (тяжелых) металлов стекла подразделяют на:

бесщелочные, в которых содержание указанных оксидов менее 2% (например, кварцевое стекло, Е-стекло и др.);

щелочные без тяжелых оксидов или с незначительным их содержанием (натриевые; калиевые и калиево-натриевые стекла); щелочные с высоким содержанием тяжелых оксидов (например, силикатно-свинцовые и бариевые).

Свойства некоторых промышленных неорганических стекол приведены в табл. 4. Из таблицы видно, что наивысшую термо-

Таблица 4. Свойства некоторых промышленных неорганических стекол

Показатели	Листовое силикатное	Пено- стекло	Стекло № 31	«Масдан»	МКР-1 «Линекс»	Стекло № 13-B	Кварцевое	Боросиликатное «Симакс»
Плотность $\times 10^{-3}$, кг/м ³	2,1—2,6	0,18—0,8	2,52	2,56	2,29	2,6	2,1—2,3	—
Прочность $\times 10^{-1}$, МН/м ² :								
при сжатии	60—70	15—25	40	—	7,8	—	До 210	80
при растяжении	3—7	5—10	—	—	—	—	4—6	—
при изгибе	5—10	5—10	7—8,5	37,5	4,5—5	6,5	4,5—10	9,3
Температурный коэффициент линей- ного расширения $\times 10^7$, град. ⁻¹	6—150	—	42	—	35	50	3,5—5,8	29,2
Температура размягчения, °С	—	300—400	790	806	650	700	1200	600
Температура варки, °С	1450—1600	700—800	1500	1560	1600	1500	1700—2000	—
Термостойкость, °С	40—80	110—170	150	185	180	130	До 1000	350
Светопропускаемость, %	82—90	—	86,5	—	90	—	90	—

стойкость (700—1000°С) и наименьший ТКР (до $5,8 \times 10^{-7}$ град.⁻¹) имеет кварцевое стекло.

Кроме оксидных стекол в электронной технике применяют стекла, состоящие из атомов одного химического элемента (например, серы, селена, мышьяка, фосфора и т. д.), — элементарные стекла; стекла, образованные из галогенидов металлов (например, фторида бериллия BeF₂, хлорида цинка ZnCl₂ и др.), — галогенидные стекла; стекла, образованные из сульфидов, селенидов и теллуридов металлов (стеклообразователями в таких системах считают соединения элементов шестой группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева: серы, селена и теллура), — халькогенидные стекла, а также смешанные стекла, которые синтезируют из смесей стеклообразующих соединений различных типов — оксидов и галогенидов, оксидов и халькогенидов, халькогенидов и галогенидов. Однако из всех классов стекол наиболее широкое применение в электронной технике нашли силикатные стекла, основную часть которых составляет диоксид кремния SiO₂.

К основным достоинствам силикатных стекол следует отнести их достаточно высокие электрофизические характеристики, нагревостойкость, химическую стойкость, твердость, прозрач-

ность, низкую плотность (2000—2500 кг/м³), дешевизну и доступность, простоту технологии промышленного производства.

Формование изделий из стекла осуществляется выдуванием (электроламповые баллоны и т. д.), вытяжкой через фильеру, погруженной в стекломассу (листовое стекло, трубки и т. д.), прессованием, прокатом и литьем. В настоящее время почти вся выпускаемая из стекла продукция электронной техники формируется на быстродействующих автоматических машинах, работающих по принципу выдувания в форме и прессования в форме или по принципу вытягивания и проката. Важное значение имеет метод вытягивания непрерывного стеклянного волокна, используемого для изготовления световодов, а также стеклотканей и стеклопластиков. Чтобы предупредить появление или устранить имеющиеся остаточные напряжения, возникающие при охлаждении изделий из стекла, производят их отжиг, после чего изделия охлаждают по заданному режиму.

Основным недостатком силикатных стекол является их высокая хрупкость, связанная с наличием в изделиях из стекла микроскопических дефектов (трещин, разрывов, включений, нарушений плотности и состава материала и т. д.), вызванных различными причинами (кристаллизацией, особенностями технологии получения и обработки изделий). Механическая прочность стекол в большей степени зависит от термической и химической обработки изделий, нежели от химического состава стекол. Поэтому в технике используют различные методы упрочнения стекол заданного химического состава, которые могут быть объединены в две группы:

первая группа — это методы обработки поверхности изделий из стекла, при которых осуществляется модификация (изменение) структуры их поверхности или просто снятие дефектного поверхностного слоя;

вторая группа — это методы регулирования внутренней структуры стекол за счет создания стеклокристаллических материалов (ситаллов) и искусственной ориентации структуры аморфного или кристаллического материала при получении волокон (например, волокон из кварцевого стекла) или «усов» (например, усов кварца), прочность которых на несколько порядков превышает прочность исходных материалов (например, кварцевого стекла и кварца).

Из методов упрочнения стекол, относящихся ко второй группе, остановимся на создании стеклокристаллических материалов.

§ 16. СТЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Стеклокристаллические материалы, получаемые методом направленной (регулируемой) кристаллизации стекол при введении в расплавленное стекло, специально подобранного состава, катализаторов кристаллизации, в результате чего в объеме стекла возникают центры кристаллизации, на которых и происходит рост

кристаллов основной фазы (силикатов) — называются ситаллами. Термин «ситалл» получил свое название от слов «силикат» и «кристалл». За рубежом ситаллы называют «пирокерамами» от греческих слов «пирос» — огонь и «керамикос» — глиняный, поскольку они занимают промежуточное положение между неорганическими стеклами и керамикой. От стекол ситаллы отличаются поликристаллическим строением, а от керамики — более тонкой и однородной микрокристаллической структурой.

По своей структуре ситаллы являются аморфнокристаллическими веществами, поэтому ситаллы можно рассматривать как композиционные материалы, состоящие из многочисленных кристаллов размером до 1 мкм и имеющие остаточную стекловидную фазу. При получении ситаллов, керамики и композиционных материалов реализуется основной принцип современного материаловедения — создание в объеме конструкционного материала, обладающего комплексом заданных свойств, гетерогенных, дискретных структур.

Благодаря мелкозернистой кристаллической структуре ситаллы обладают достаточно хорошими физико-механическими свойствами: высокой механической прочностью (примерно в 10 раз прочнее прокатного стекла), высокой твердостью и устойчивостью к истиранию, высокой температурой размягчения (до 1350°C) и термостойкостью (300—700°C), малой плотностью (2300—2800 кг/м³), низким ТКР и хорошими электроизоляционными свойствами, а также очень малым или нулевым водопоглощением.

Процесс обычной кристаллизации протекает на поверхности стекла, а процесс направленной кристаллизации (ситаллизации) — по всему объему и его можно контролировать путем подбора состава и условий термической обработки стекла. Содержание кристаллической фазы в ситаллах достигает порядка 95 %.

Ситаллы получают путем направленной кристаллизации силикатных, боратных и других стекол, проводимой таким образом, чтобы рост кристаллов происходил на достаточно большом числе центров кристаллизации, равномерно распределенных по всему объему стекла. В настоящее время известно более 1000 составов различных ситаллов как на силикатной, так и на иной основе. Благодаря тому, что технология ситаллов позволяет использовать все методы формования изделий из стекла (прессование, прокат, вытягивание, выдувание и т. д.), становится возможным реализовать их основные преимущества: получение практически беспористых изделий и изготовление изделий сложной геометрической формы и больших размеров, которые отличают технологию стекла от технологии керамики.

Для получения ситаллов используют стекла таких составов, которые способны к переохлаждению до твердого состояния практически без кристаллизации, например системы $\text{Li}_2\text{O}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$, $\text{MgO}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$ (пирокерам), $\text{CaO}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$ и др.

Стеклокристаллические материалы можно классифицировать по разным признакам. Например, в зависимости от вида исход-

ного сырья их подразделяют на технические ситаллы и шлако-ситаллы (впервые получены в СССР на основе отходов черной и цветной металлургии — различных шлаков: доменных, зол ТЭЦ и др.); в зависимости от способа изготовления — на фотоситаллы и термоситаллы.

Фотоситаллы получают коротковолновым электромагнитным облучением отожженных изделий из стекла, содержащих в качестве катализаторов ионы светочувствительных металлов, в результате чего происходит фотохимический процесс восстановления ионов Ag^+ , Cu^+ , Au^+ , способствующих образованию зародышей кристаллизации. После облучения изделие подвергают термообработке по специальному режиму. В результате кристаллизации изделие упрочняется. Если облучать не всю поверхность изделия, а лишь определенные участки, то при термообработке закристаллизовываются только облученные объемы стекла. Поскольку закристаллизованные участки изделий значительно легче растворяются в кислотах, чем объемы со стекловидной структурой, то это позволяет с помощью травления получать в изделиях (подложках и других) отверстия, выемки и т. п. Для облучения обычно используют ультрафиолетовое излучение. В качестве светочувствительных оказались пригодными обычные щелочно-силикатные стекла. За рубежом фотоситаллы носят название фотокерамы.

Термоситаллы получают из стекол систем $\text{MgO}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$, $\text{CaO}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$ и других, с введенными в состав шихты тонкоизмельченными катализаторами кристаллизации (TiO_2 , FeS , ZnO_2 , F и др.), растворяющимися при варке стекла. В данном случае кристаллизация протекает в результате лишь одной термической двухступенчатой обработки, без предварительного облучения. Из полученной стекломассы формуют изделия, при охлаждении которых субмикроскопические частицы катализатора образуют в стекле центры кристаллизации, число которых в 1 см³ должно составлять около 10^{12} . Температурный режим процесса направленной кристаллизации стекла приведен на рис. 24. Полученное охлажденное изделие вновь нагревают по определенному режиму — подвергают термической обработке в одну или несколько стадий. Вначале происходит зарождение кристаллов, а уже затем — их рост. На первой стадии при температуре $T_1=500\div700^\circ\text{C}$, т. е. более низкой, чем температура размягчения, образуются и растут кристаллические зародыши фторидов, сульфидов или других веществ, которые создают каркас, упрочняющий изделие и препятствующий при дальнейшем повышении температуры его деформации. На второй стадии температуру повышают до значения $T_2=900\div1100^\circ\text{C}$ и выдерживают изделия, с тем чтобы закристаллизовать основное вещество стекла — различные силикаты. По кристаллической структуре термоситаллы напоминают фарфор.

Таким образом, технология ситаллов основана на раздельном проведении процессов зарождения и роста кристаллов в стеклообразующем расплаве. Это достигается подбором химического состава стекла, введением в его состав специфических добавок и

правильным выбором режима термической обработки изделий. Поэтому свойства ситаллов зависят не только от состава исходного стекла, но и от кристаллической структуры, которая обуславливается интенсивностью облучения (в случае фотоситаллов) и режимом термической обработки. По внешнему виду ситаллы представляют собой плотные материалы от белого до коричневого цвета.

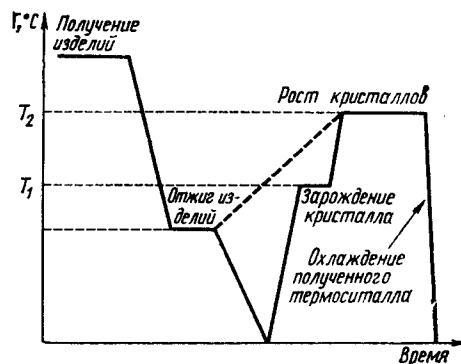


Рис. 24. Температурный режим процесса направленной кристаллизации стекла

В электронной технике используют установочные, конденсаторные и вакуумные ситаллы. Широкий интерес вызвали литиево-алюмосиликатные ситаллы, так как оказалось возможным получить оптически прозрачные материалы с нулевым или даже отрицательным ТКР. Ситаллы используют для изготовления подложек тонкопленочных и гибридных интегральных схем, подложек для аттенуаторов в СВЧ-приборах, опор для крепления разрядников, а также оснований под различные пленочные покрытия.

Поскольку стеклокристаллические материалы могут быть получены с различными эксплуатационными свойствами, в современном материаловедении появилась возможность проектирования ситаллов с заданными свойствами. Решая задачу получения ситалла с заданными эксплуатационными характеристиками, необходимо: выбрать исходный состав стекла; подобрать наиболее эффективную каталитическую систему; установить оптимальный режим термической обработки изделия из стекла.

Однако создать многофазную, гетерогенную структуру в конструкционном материале можно и иным способом — путем спекания при определенной температуре кристаллических порошков с получением керамических материалов и изделий.

§ 17. ТЕХНИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА

Керамикой называют неорганические поликристаллические материалы, получаемые специальной обработкой минеральных композиций с последующим обжигом (спеканием) отформованного и высушенного полуфабриката.

Термин керамика происходит от греческого слова «керамос», что означает горшечная глина, поскольку раньше под термином керамические понимали лишь неорганические материалы, изготовленные на основе глины. В настоящее время к керамическим

материалам относят не только глиносодержащие, но и другие неорганические поликристаллические материалы, изготавливаемые по аналогичной технологии, в которой основной операцией является высокотемпературный обжиг, и имеющие сходный фазовый состав. Различают техническую, строительную и художественную керамику.

Понятие «техническая керамика» включает в себя весьма обширную группу искусственно синтезированных при определенных условиях термообработки керамических материалов самого разнообразного химического и фазового составов, отличающихся в каждом конкретном случае некоторыми специфическими свойствами.

Важное достоинство технической керамики — возможность получения изделий с комплексом заранее заданных свойств путем варьирования состава керамической массы и технологии производства. В настоящее время керамические материалы широко применяют в современной электронной технике. В качестве материалов, предназначенных для изготовления деталей конструкционного назначения, используются, согласно ГОСТ 5458—75, высокочастотные материалы, предназначенные для установочных изделий и других деталей, типа В, который включает VI—X классы материалов.

Керамический материал представляет собой сложную систему, в общем случае состоящую из трех фаз: кристаллической, аморфной (стекловидной) и газовой (как правило, в виде закрытых пор).

Керамические конструкционные материалы стойки к действию высоких температур, воды и активных химических реагентов, негорючи, не имеют остаточных деформаций и не стареют при длительном воздействии электрической и тепловой нагрузок.

Изделия из керамики получают по специальной технологии керамических материалов, заключающейся в подготовке исходных компонентов путем сортировки, дробления, размолва и сепарации; их тщательном перемешивании и получении смеси исходных компонентов (составлении шихты); формовании заготовки, имеющей форму изделия, методами штампования, прессования (холодного, горячего, гидростатического и др.), протягиванием через мундштук определенной формы, суспензионным (шликерным) литьем, прокаткой и др.; спекании (высокотемпературном обжиге) неорганических веществ, а также при необходимости в дополнительной механической обработке, декорировании, металлизации и других видах обработки поверхности готовых изделий.

Наряду с методом порошковой металлургии керамическая технология является практически безотходной, а потому широко используется. Особенность технологии керамических изделий заключается в том, что необходимые эксплуатационные свойства изделию придаются на завершающей стадии их изготовления — при спекании смеси, отдельные компоненты которой зачастую не обладают нужными свойствами.

Как уже отмечалось, в качестве конструкционной в электронной технике широко применяют оксидную керамику на основе систем $\text{BaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ и $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$: радиофарфор, ультрафарфор, корундовая, муллитовая, цельзиановая, корундо-муллитовая, кордиеритовая, периклазовая, клиноэнстатитовая (стеатитовая), форстеритовая, шпинелевая и др.

Механические и технологические свойства материалов типа радиофарфор и ультрафарфор удовлетворяют требованиям, предъявляемым к конструкционным керамическим материалам. Поскольку основную кристаллическую часть структуры ультрафарфора составляет корунд, то иногда ультрафарфор называют корундовой или глиноземистой керамикой. Корунд встречается в природе и получается искусственным путем, а муллит — продукт синтеза каолина и глины. Его твердость 6—7, плотность 3230 кг/м^3 , температура плавления 1810°C . Корундовую керамику выпускают в СССР под различными наименованиями: 22ХС, микролит, М-7, поликор и другими в зависимости от областей ее применения.

Для изготовления изоляционных оболочек ламп, панелей электрических вводов и других деталей применяют керамику высокой огнеупорности. Изделия из керамики высокой огнеупорности получают из чистых тугоплавких металлов и их оксидов, карбидов, боридов, силицидов и др. Полученные изделия обладают высокой жаропрочностью и химической стойкостью. В табл. 5 приведены некоторые свойства основных видов керамических материалов высокой огнеупорности.

Таблица 5. Эксплуатационные свойства оксидных керамических материалов высокой огнеупорности

Основной компонент	Температура плавления, $^\circ\text{C}$	Плотность $\times 10^{-3}$, кг/м^3	Модуль упругости, $\times 10^{-3}$, МПа	Прочность при растяжении, МПа	Микро-твердость, МПа	ТКР $\times 10^{-6}$, $^\circ\text{C}^{-1}$	Теплопроводность, Вт/(м $^\circ\text{C}$)	Рабочая температура, $^\circ\text{C}$
Al_2O_3	2050	2,8—4,0	3,5—3,9	250	30000	8,4	28,8	1900
BeO	2570	3,0	2,7	100	15200	10,6	208,8	2000
MgO	2800	3,6	2,1	100	10000	14,5	34,8	2200
CaO	2670	3,4	—	—	7500	13,8	13,9	2000
ZrO_2	2700	5,6	1,7	150	11500	7,0	1,7	2500
ThO_2	3200	9,8	1,3	100	12000	10,0	8,5	2600

В качестве подложек при создании высокомошных гибридных интегральных схем СВЧ-диапазона наряду с поликорновыми (поликристаллический корундовый материал с содержанием Al_2O_3 99,8%) и сапфировыми (монокристаллический оксид алюминия с содержанием Al_2O_3 99,6%) применяют бериллиевую керамику (например, брокерит с содержанием BeO 97%), которая имеет хорошие диэлектрические и прочностные свойства, высокую водонепроницаемость, отличную теплопроводность. К числу недостат-

ков ее следует отнести трудность механической обработки и токсичность образующейся пыли.

При получении изделий электронной техники конструкционного назначения, работающих при высоких температурах, кроме оксидной используется керамика на основе тугоплавких бескислородных соединений (карбидов MeC , нитридов MeN , боридов MeB_n и силицидов MeSi_n металлов), обладающая высокой температурой плавления ($2000\text{—}3880^\circ\text{C}$), прочностью и твердостью, специфическими, магнитными и химическими свойствами.

§ 18. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ

Основное достоинство керамических материалов заключается в том, что это и химически и структурно микронеоднородные материалы. Сама же керамическая технология позволяет существенно влиять на характер этой микронеоднородности, т. е. данные материалы могут содержать микрообласти различной химической природы (как неметаллические, так и металлические) с широчайшим спектром эксплуатационных свойств (механических, тепловых, электрических и т. д.).

Допустим необходимо разработать материал для производства реостатных контактных узлов, обладающий высокой электропроводностью и малым коэффициентом трения. При решении данной и аналогичных задач вначале необходимо убедиться в том, что ни один конкретный представитель ни металлов и сплавов, ни неметаллических материалов не удовлетворяет в отдельности перечисленным требованиям одновременно, а затем подобрать из числа имеющихся материалов те, которые отвечали тому или иному условию порознь, например высокой электропроводностью обладают металлические материалы, в частности медь Cu , и наименьшим коэффициентом трения — твердые графитовые смазки C . Теперь необходимо решить, какой из материалов будет дискретной фазой, а какой — непрерывной? Для того чтобы получаемый материал был токопроводящим, непрерывная фаза должна быть металлической, т. е. медь должна образовывать сплошную фазу, называемую матрицей, а графит должен остаться в виде дискретных частиц, т. е. играть роль наполнителя. При использовании керамической технологии получения данного материала температуру спекания выбирают таким образом, чтобы она превышала температуру плавления легкоплавкого компонента (меди).

Полученный материал с неоднородной (гетерогенной) структурой относится к металлокерамическим, представляющим собой гетерогенные, композиционные материалы одной или нескольких керамических фаз с металлами. В отличие от керамики у металлокерамики основной каркас (матрица) не стекловидный, а металлический. Иначе эти материалы называются керметами (керамико-металлические материалы). Керметы обладают луч-

шими свойствами, чем присущие исходным компонентам в отдельности.

Рассматривая материалы с неоднородной структурой (пластмассы, ситаллы, керамику, керметы), неоднократно указывалось, что это композиционные материалы, т. е. материалы, образованные (искусственно или в процессе ситаллизации) объемным сочетанием структурно и химически разнородных компонентов с четкой границей раздела между ними. Термин «композиционные» происходит от латинского слова «*compositio*», что означает сочетание. Особенности этих материалов будут рассмотрены ниже, а здесь остановимся на двух разновидностях композиционных материалов: материалах на металлической основе (керметах) и армированной (упрочненной волокнами) керамике.

Керметами называют материалы и изделия, получаемые спеканием заготовок из смеси керамического и металлического порошков. Стремление получить материалы, в которых сочетались бы основные свойства металлов (высокая механическая прочность, ударная вязкость, теплопроводность и термическая стойкость) и керамики (высокая огнеупорность и сопротивление окислению), привело к созданию целого ряда керметов. По типу неметаллической фазы керметы подразделяют на оксидные, карбидные, силицидные, боридные и нитридные.

В качестве металлического компонента в керметах чаще всего используют металлические порошки, полученные электролитическим способом. Из большого числа металлов для изготовления керметов применяют лишь немногие. Металла, который бы обладал одновременно высокой температурой плавления и малой окисляемостью, не существует, поэтому создание керметов на металлической основе ограничено как в отношении температуры, так и среды их применения. Широкое распространение в качестве матрицы в керметах нашел хром, так как, несмотря на его наибольшую испаряемость, он имеет сравнительно высокую температуру плавления (1860°C) и сопротивляется окислению даже при высоких температурах.

На свойства керметов решающее влияние оказывают их состав и структура. Составы керметов весьма разнообразны. Применяя одни и те же компоненты, например корунд и металлический хром, но в разном соотношении, можно получить материалы с различной структурой и свойствами. Если в состав кермета вводят преобладающее по объему количество металла, то именно он и будет определять структуру и свойства кермета.

Изделия из керметов получают методами непластичной технологии. Керметы можно изготавливать на основе BeO , ZrO_2 , MgO , TiO_2 , NiO и других керамических веществ с добавлением в качестве связующего Fe, Ni, Co, Cr, Mo, W и их сплавов.

При изготовлении ламп накаливания, рентгеновских трубок, выпрямителей, кенотронов, газотронов и других вакуумных изделий используют вакуумную керамику. Последняя должна обладать высокой жаростойкостью, химической инертностью, низкой

упругостью паров в нагретом состоянии и высокой способностью к дегазации. Таким требованиям отвечает металлокерамика, полученная на основе вольфрама, молибдена, тантала. В качестве заменителей дорогостоящих тугоплавких металлов применяют железо высокой степени чистоты и его сплавы с никелем, молибденом, кобальтом и медью.

Учитывая достоинства керамики в современных устройствах, работающих при высоких температурах, возможно предварительно учесть и устранить ее основные недостатки, заключающиеся в сравнительно низкой прочности при растяжении, недостаточной ударной вязкости и значительной хрупкости, а также незначительной термостойкости. На это и направлено создание одного из видов современных композиционных материалов — *керамики, армированной металлическими волокнами*.

Армирование конструкционного материала волокнами, прочность при растяжении которых превышает прочность матрицы, обычно производится в целях усиления способности матрицы (в данном случае, технической керамики) воспринимать нагрузку. При этом основная роль отводится высокопрочным волокнам. Необходимо, чтобы между керамикой и волокнами имело место достаточно прочное взаимодействие, а также наличие близких температурных коэффициентов линейного расширения керамики и металлического волокна.

Различие коэффициентов термического расширения соединяемых керамических и металлических материалов приводит к возникновению термических напряжений и разрушению соединения. Конструкция спая металлокерамического узла определяется физическими и механическими свойствами соединяемых материалов.

В электровакуумном приборостроении в качестве керамических материалов, соединяемых с металлами, используют материалы высокой огнеупорности — алюмосиликатные, глиноземистые, бериллиевые и др. Металлические элементы для спаев изготавливают из меди, сплавов систем Fe—Ni; Fe—Ni—Co и др. Основными способами соединения металла с керамикой являются пайка, диффузионная сварка, ультразвуковая сварка и сварка электронным лучом.

§ 19. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА НЕМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ

Современные композиционные материалы или композиты позволяют решать основную задачу материаловедения — создание материалов с заранее заданными свойствами.

Композиционными называют искусственно создаваемые материалы, которые получаются объемным сочетанием разнородных компонентов, один из которых обладает высокой прочностью и жесткостью и называется наполнителем, а другой обладает высокой пластичностью и называется связующим или матрицей.

Примеры получения композиционных материалов:

Наполнитель	Связующее	Композит
бумага	+	полимер → гетинаксы
стекло	+	полимер → стеклопластики
металл	+	полимер → боропластики, токопроводящие полимерные материалы и т. д.
керамика	+	металл → металлокерамические сплавы (ВК, ТК, ТТК и др.), керметы
металл	+	цемент (бетон) → железобетон

хлопчатобумажная ткань + полимер → текстолиты и т. д.

Прочность композиционных материалов определяется свойствами наполнителя. Наполнитель должен обладать однородностью по составу, хорошей совместимостью и высокой адгезией (прилипанием) к связующему.

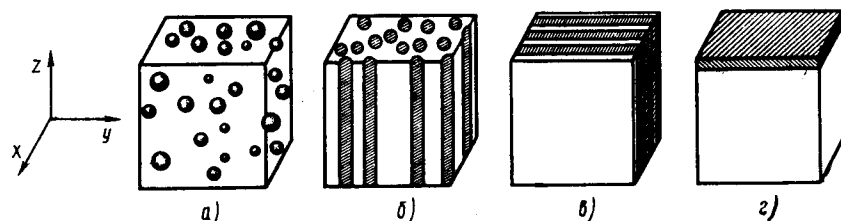


Рис. 25. Разновидность двухфазных композиционных материалов, содержащих порошкообразные (а), волокнистые (б) и слоистые (в) наполнители, а также изделий с нанесенными покрытиями (г)

Наполнители, используемые при получении композиционных материалов на неметаллической матрице, классифицируют по различным признакам:

- по химической природе наполнители подразделяют на: минеральные, органические, металлические;
- по агрегатному состоянию их делят на: твердые, газообразные (при получении пено- и поропластов);
- по структуре наполнители бывают: порошкообразные, волокнистые, слоистые, зернистые.

Структура наиболее распространенных типов композиционных материалов схематично представлена на рис. 25, из которого следует, что в зависимости от упрочняющей фазы композиционные материалы делят на дисперсно-упрочненные, упрочненные частицами и армированные волокнами. Размеры армирующего вещества колеблются в пределах от долей микрометра до нескольких десятков и сотен микрометров в диаметре, а их доля составляет от 1 до 70% и выше по отношению к общему объему.

В настоящее время большое внимание уделяется разработке новых композиционных материалов на основе высокопрочных

Таблица 6. Механические характеристики некоторых наполнителей, используемых при получении композиционных материалов

Материал	Плотность $d \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	Разрушающее напряжение при растяжении σ_p , МПа	Удельная прочность $\sigma_p/d \cdot 10^{-4}$, см	Модуль упругости $E \cdot 10^{-4}$, МПа	Удельная жесткость $(E/d) \cdot 10^{-4}$, см
Непрерывные волокна:					
графит	2,0	2110	10,55	4,22	21,1
бор	2,36	3160	13,4	3,87	16,4
бериллий	1,83	2110	11,5	2,96	16,2
карбид кремния	3,4	3520	10,35	5,0	14,7
Усы:					
сапфир Al_2O_3	3,2	10560	33	4,36	13,6
карбид кремния SiC	3,2	9850	30,8	4,92	15,4
Стальная проволока	7,83	3520	4,5	2,11	2,69
Е-стекло	2,5	3520	14,2	0,74	2,96

наполнителей и термостойких связующих. В качестве наполнителя используют волокна углерода, графита, бора, карбида кремния, стекла, проволоку из бериллия и стали. Механические характеристики некоторых наполнителей, используемых при получении композиционных материалов, представлены в табл. 6. Матрицей могут служить органические и неорганические вещества, а также металлы. В дальнейшем будем рассматривать композиционные материалы на неметаллической матрице, нашедшие наиболее широкое применение в производстве изделий электронной техники.

Для получения высокопрочных армированных пластиков оптимальными наполнителями являются борные, углеродные и графитовые волокна, а также нитевидные кристаллы типа «усов».

Взаимное расположение волокнистого наполнителя в

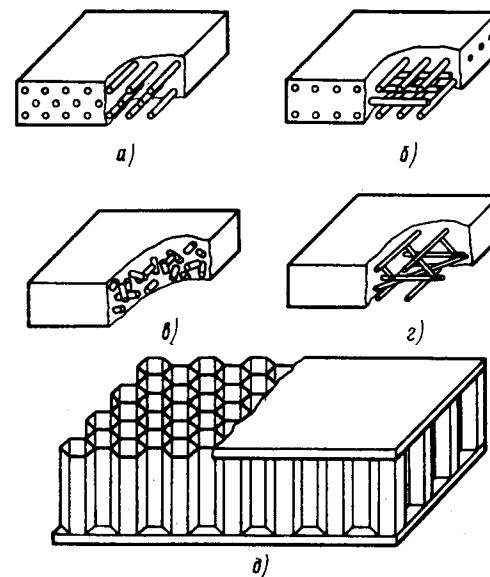


Рис. 26. Структура волокнистых композиционных материалов с ориентированным в одном направлении (а) и перекрестным (б) расположением непрерывных волокон, с хаотическим расположением коротких (в) и длинных (г) рубленых волокон, а также структура ситопластов (д)

неметаллической матрице, а также структура сотопластов показаны на рис. 26. Различают материалы с ориентированным (однонаправленным а или перекрестным б) и неориентированным (хаотическим в) расположением волокон, с непрерывными и короткими (рублеными или штапельными) волокнами, а также с монослитным круглым и профильным (сплошным или полым) волокном.

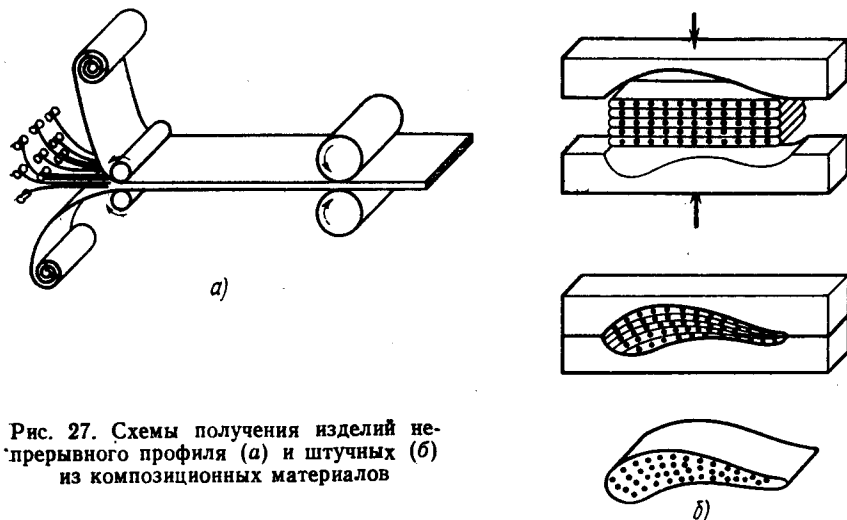


Рис. 27. Схемы получения изделий непрерывного профиля (а) и штучных (б) из композиционных материалов

Схемы получения изделий из композиционных материалов показаны на рис. 27. Полые изделия цилиндрической формы могут быть получены из волокнистых полимерных материалов методом намотки непрерывного волокна, пропитанного связующим, на оправку с последующим отверждением термореактивного связующего.

В производстве изделий электронной техники конструкционного назначения широкое применение нашли слоистые и волокнистые композиционные материалы на полимерной матрице: слоистые пластики и волокниты. Особое место занимают стеклотекстолиты. Этот вид наполнителя характеризуется высокой технологичностью и удобен при изготовлении изделий сложной формы. Для изготовления стеклотекстолитов обычно используют ткани из алюмоборосиликатных стеклянных волокон с малым содержанием (0,7—2,0%) оксидов щелочных металлов (так называемое бесщелочное Е-стекло), обладающих повышенной прочностью и хорошими диэлектрическими свойствами.

§ 20. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОДЛОЖЕК ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ

Интегральной микросхемой (ИС) называют микроэлектронное изделие, выполняющее определенную функцию преобразования,

обработки или хранения информации, имеющее высокую плотность размещения электрически соединенных между собой микроэлементов и рассматриваемое как единое целое.

Интегральные микросхемы можно классифицировать по характеру изменения входных и выходных сигналов, по функциональному назначению, по конструктивно-технологическим свойствам, по форме поставки потребителям и по степени интеграции элементов.

По первому признаку различают аналоговые и цифровые микросхемы. Аналоговые ИС предназначены для преобразования и обработки сигналов, изменяющихся по закону непрерывной функции; цифровые ИС — для преобразования и обработки сигналов, изменяющихся по закону дискретной функции.

По функциональному назначению различают: формирователи, линии задержки, генераторы, детекторы, источники вторичного питания, арифметические устройства и др. Микросхемы выпускаются сериями, объединяющими разнотипные ИС с единым конструктивно-технологическим исполнением.

По конструктивно-технологическому признаку различают полупроводниковые, пленочные и гибридные ИС. Полупроводниковыми называют микросхемы, все элементы и межэлементные соединения которых выполнены в объеме или на поверхности полупроводникового кристалла. Пленочными называют ИС, все элементы и межэлементные соединения которых выполнены в виде пленок на поверхности диэлектрической платы. Гибридными называют пленочные ИС, включающие кристаллы с полупроводниковыми ИС, соединяющиеся электрически с пленочными элементами гибкими или жесткими проводниками.

Подложкой интегральной микросхемы (согласно ГОСТ 17021—75) называют заготовку, предназначенную для нанесения на нее элементов гибридных и пленочных интегральных микросхем, межэлементных и (или) межкомпонентных соединений, а также контактных площадок. Подложка является конструктивной основой интегральной микросхемы. Материал подложки и качество обработки ее поверхности оказывают существенное влияние на параметры осаждаемых пленочных слоев (формируемых элементов), а следовательно, на надежность и точность электрических параметров всей ИС. Кроме того, подложка должна иметь хорошую адгезию (прилипаемость) к наносимым слоям и полируемость поверхности, а также малые неровности микрорельефа поверхности.

Материалы подложек должны иметь: высокие удельное электрическое сопротивление и электрическую прочность; малые диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь; высокую механическую прочность при небольших толщинах и стабильность размеров; высокую теплопроводность; нагревостойкость до 500—600°C; возможность обработки поверхности до 13—14-го классов чистоты, т. е. обладать хорошей полируемостью поверхности; химическую инертность к наносимым

материалам элементов микросхем и их растворителям; ТКР, близкий к ТКР материалов напыляемых пленок, для снижения внутренних напряжений, которые могут привести к отслаиванию пленок или появлению в них трещин; не выделять газов в условиях вакуума и при повышенной температуре; малую пористость; должны быть недефицитными и иметь невысокую стоимость.

В полной мере перечисленным требованиям не удовлетворяет ни один материал, поэтому его выбор в каждом конкретном случае основан на компромиссном решении.

В зависимости от типа интегральной микросхемы и используемых материалов подложки подразделяют на диэлектрические, ферритовые и составные ферродиелектрические. В гибридных интегральных схемах СВЧ-диапазона подложка, являясь технологической заготовкой и конструкционным элементом микросхемы, становится средой, в которой распространяются электромагнитные волны СВЧ.

К сожалению, большая группа органических материалов не может быть использована в качестве диэлектрических подложек, поскольку технологическая обработка ИС для изготовления пленочных элементов ведется в вакууме и при повышенных температурах. Исключение составляют лишь некоторые синтетические полимерные материалы, например лавсан.

Наибольшее применение нашли диэлектрические подложки, изготовленные из технической керамики с высоким содержанием оксида алюминия Al_2O_3 или оксида бериллия BeO , а также из неорганических стекол, ситаллов, кварца, сапфира и др.

Из неорганических стекол наиболее полно удовлетворяют требованиям, предъявляемым к материалам подложек, боро- и алюмосиликатные стекла. Достаточно гладкую поверхность этих стекол получают путем листового проката, не прибегая к полировке. Однако малая теплопроводность подложек из стекла не позволяет применять их при повышенном нагреве. В последнем случае предпочтительнее использовать стекло типа «Пирекс», а также кварц и кварцевое стекло.

Высокие удельное объемное электрическое сопротивление, механическая прочность, нагревостойкость, а также высокий класс чистоты поверхности — все это обеспечило широкое использование фото- и термоситаллов в качестве подложек тонкопленочных ИС.

Основным преимуществом керамических подложек по сравнению со стеклянными является их высокая теплопроводность. Так, например, теплопроводность керамики на основе оксида бериллия в 200—250 раз больше, чем у стекла. Недостаток керамических подложек — большая шероховатость их поверхностей, которую можно значительно уменьшить путем глазурования поверхности керамики тонким слоем бесщелочного стекла. При этом высокая теплопроводность керамической основы сочетается с гладкой поверхностью стеклянной глазури. Для изготовления подложек при производстве интегральных схем применяют монокристаллическую шпинель $MgO \cdot 2Al_2O_3$.

Подложки из стекла, керамики, кварца и других неметаллических материалов используют для осаждения тонкопленочных элементов (резисторов, конденсаторов, индуктивностей, токоведущих коммутационных дорожек и др.). Наибольшее распространение в гибридных ИС, выполненных на основе термического осаждения в вакууме и катодного распыления, получили ситалловые подложки, а в тех же схемах, выполненных по толстопленочной технологии, — керамические подложки на основе оксида алюминия, содержание которого составляет 96%. Подложки из поликора, применяемые для осаждения пассивных элементов гибридных ИС, имеют ширину 24 мм, длину 30 мм и толщину 0,5 мм, их изготавливают из корундовой керамики, содержащей около 99,7% Al_2O_3 . Обработка рабочей поверхности соответствует 12—14-му, а нерабочих поверхностей — 7-му классам чистоты.

Подложки ИС изготавливают в виде пластины квадратной или прямоугольной формы, шайбы, бруска или диска. Геометрические размеры подложек в виде пластин варьируют в широких пределах, однако отдают предпочтение унифицированным размерам по длине и ширине. Толщина подложек стандартизирована: 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5 мм.

Перед напылением тонкопленочных слоев необходима тщательная очистка поверхности подложек, так как даже малая шероховатость или загрязнение при малой толщине пленки ухудшает условия конденсации и влияет на качество ИС.

Применение монокристаллов в качестве подложек пленочных гибридных ИС ограничивается трудностью их получения и высокой стоимостью.

Высокая стабильность диэлектрической проницаемости и малые диэлектрические потери делают кварцевые подложки незаменимыми для фильтров СВЧ, генераторов и т. д. В качестве подложек для получения ИС применяют сапфир, выпускаемый в виде монокристаллических пластин. На сапфир можно локально осаждавать пленки полупроводниковых материалов для создания активных приборов на сапфировых подложках. Благодаря высокой температурной стабильности диэлектрической проницаемости удалось разработать микрополосковые резонаторы с лучшей стабильностью частоты (менее 0,5%).

Использование для подложек гибридных интегральных схем СВЧ-диапазона в качестве материала ферритов, удачно сочетающих свойства полупроводников, диэлектриков и магнитных материалов, позволяет создавать новый вид устройств, свойствами которых можно управлять с помощью внешнего магнитного поля. Ферритовые элементы служат составной частью так называемой «комбинированной» подложки, представляющей собой диэлектрическое основание, содержащее активные магнитные зоны. Диэлектрическая проницаемость ферритов выше, чем у других диэлектрических материалов ($\epsilon = 13 \div 15$), тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta = (1 \div 6) \cdot 10^{-3}$.

Диэлектрические и ферритовые подложки изготавливают прессованием с последующим спеканием под нагрузкой. Отверстия в подложке сверлят с помощью электронного луча или ультразвука, далее шлифуют и полируют поверхность, затем контролируют качество обработки.

Применение составных ферродиэлектрических подложек в производстве гибридных интегральных схем СВЧ-диапазона позволяет устранить такие недостатки ферритовых подложек, как возможность возникновения нежелательных связей между различными магнитными цепями и влияние температуры на характеристики микрополосковых линий. Наилучшие результаты имеют место при изготовлении монокристаллических составных подложек методом спекания «немагнитных» и «магнитных» ферритов, имеющих одинаковые температуры спекания, коэффициенты усадки и температурные коэффициенты линейного расширения.

В производстве ИС для изготовления подложек также используются полупроводниковые материалы (например, германий, кремний, арсенид галлия), свойства которых рассмотрены в главе, посвященной полупроводниковым материалам.

Контрольные вопросы

1. Каковы требования, предъявляемые к конструкционным материалам для вакуумной техники?
2. Какие свойства имеет закаленная углеродистая сталь, какие — после отпуска?
3. Чем отличается Ст1 от Ст6?
4. Сколько углерода содержит сталь 45?
5. Каков состав латуни Л68?
6. После какой термической обработки дюралюмин приобретает высокую прочность?
7. Чем отличаются припой на основе олова от припоев на основе меди?
8. Каковы основные особенности неметаллических материалов?
9. Что такое полимеры? Каковы их основные особенности?
10. Чем отличаются термопластичные полимеры от термореактивных?
11. Что такое пластмассы? Укажите назначение основных компонентов пластмасс.
12. Какие виды конструкционных пластмасс используются в электронной технике?
13. В чем заключаются основные преимущества полимерных композиционных материалов перед ненаполненными?
14. Что называется стеклами, ситаллами, керамикой и композиционными материалами?
15. Какие методы упрочнения стекол используют в технике?
16. В чем сущность метода направленной кристаллизации стекол?
17. В чем сущность и каковы основные преимущества метода получения керамических изделий?
18. На какой стадии формируется структура керамических изделий?
19. Что является сырьем для получения полимеров, стекол, ситаллов и керамики?
20. Каковы основные достоинства современных композиционных материалов?
21. Где применяют неметаллические конструкционные материалы? Приведите примеры.
22. Что такое подложка интегральной схемы?
23. Какие требования предъявляются к материалам подложек?
24. Каковы основные преимущества ситалловых и керамических подложек?

ГЛАВА III

ПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

§ 21. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОВОДИМОСТЬ. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Выбирают тот или иной проводниковый материал на основании комплексного учета требований, предъявляемых к его механическим, технологическим, химическим, тепловым и, конечно же, электрическим характеристикам.

Электрические характеристики оцениваются по величине объемной удельной электропроводности γ или объемного удельного электросопротивления ρ , связанных собой соотношением $\rho = 1/\gamma$.

Температурная зависимость электросопротивления металлических материалов в общем случае имеет вид, показанный на рис. 28, а для практически важной области температур эта зависимость в большинстве случаев линейна.

Линейную зависимость ρ от t можно описать соотношением

$$\rho(t) = \rho(0)(1 + \alpha_p \Delta t),$$

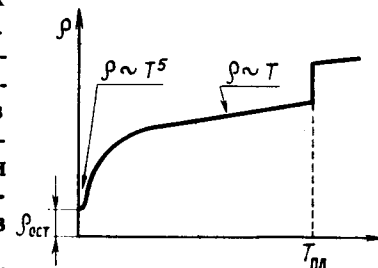


Рис. 28. Характер изменения удельного электросопротивления металлических материалов в зависимости от температуры

где $\rho(t)$ и $\rho(0)$ — соответственно удельное электросопротивление при текущей температуре t и температуре t_0 , взятой за начало отсчета, $\Delta t = t - t_0$; α_p — температурный коэффициент электросопротивления — град^{-1} $\alpha_p = (\rho(t) - \rho(0)) / (\rho(0) \Delta t)$ (величина α_p характеризует относительное изменение электросопротивления при изменении температуры на один градус, т. е. является мерой чувствительности сопротивления к температуре, или, напротив, мерой его термической стабильности). Удельная электропроводность зависит от числа электронов, участвующих в проводимости, и их подвижности. Наибольшей электропроводностью обладают Ag, Cu, Au и Al, у которых концентрация электронов превышает 10^{28} м^{-3} . С изменением температуры концентрация электронов в металлических проводниках практически не изменяется, но подвижность уменьшается. Подвижность уменьшается при появлении дефектов структуры (см. § 1), а также и при наличии в решетке металла атомов другого сорта, т. е. образовании твердых растворов.

Температурный коэффициент электросопротивления чистых металлов в интервале температур от -60 до $+100^\circ\text{C}$ изменяется приблизительно от $2,5 \cdot 10^{-3}$ до $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, но наиболее часто

встречающиеся величины — порядка $4 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Для расчетов удобно пользоваться величиной TK_p с другой размерностью — $(\% \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1})$. Так, $4 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} = 0,4\% \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$. Тогда, например, при изменении температуры металла, имеющего $\text{TK}_p = 0,4\% \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$ (скажем, Cu или Al), от 0 до 100°C его сопротивление увеличивается на 40%.

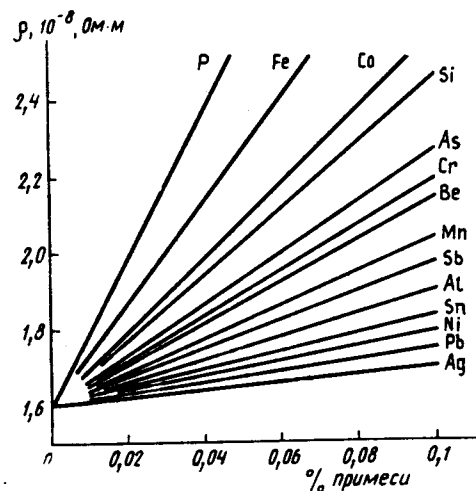


Рис. 29. Влияние примесей на электрические свойства меди при 20°C

Вносят свой вклад в электросопротивление и дефекты, вводимые в металл при его холодной пластической деформации (ХПД). Так, после сильной ХПД ρ у Al, Cu, Ag, Au, Ni может возрасти на 5–6%, а у Mo и W — до 15–20%.

Большое влияние на электросопротивление металлов оказывают растворенные в них примеси, и любой реальный кристалл обязательно содержит то или иное их количество.

Увеличение ρ (уменьшение γ) меди в зависимости от содержания растворенных в ней примесей показано на рис. 29. Аналогичные изменения характерны и для других металлов.

Показанный на рисунке линейный рост ρ металлов с увеличением содержания в них примесей соответствует небольшому их количеству — порядка долей процента. При значительных содержаниях примеси изменения электросопротивления могут быть и линейными, и нелинейными, и все зависит от соотношения физико-химических характеристик взаимодействующих компонентов (см. рис. 11).

Изменениям ρ при образовании сплавов соответствуют определенные изменения TK_p .

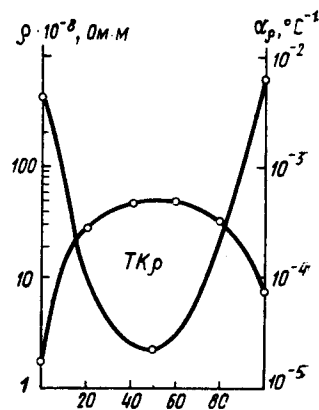


Рис. 30. Изменения ρ и TK_p сплавов системы Cu—Ni при изменении соотношения компонентов

На рис. 30 показано в качестве примера, как изменяются ρ и TK_p сплавов системы Cu—Ni, являющейся основой таких распространенных материалов, как константан и мельхиор (см. ниже).

Из рис. 30 следует, что чистые металлы, обладая большими значениями TK_p , более чувствительны к температуре (менее термостабильны), чем сплавы — твердые растворы этих металлов. Этот вывод используют на практике: ряд чистых металлов — Cu, Ni, Pt, W — применяют в качестве термосопротивлений, в системах измерения и регулирования температуры, а твердые растворы — Cu—Ni, Cu—Ni—Mn, Ni—Cr и др. — в качестве высокостабильных образцовых сопротивлений.

Величины основных электрических характеристик — объемного удельного электросопротивления ρ и объемной удельной электропроводности γ — явились основными классификационными признаками, в соответствии с которыми металлические материалы делят на *высокоэлектропроводные* (*низкоомные*), используемые в электрических цепях в качестве проводников электрического тока, и *высокоомные* (*резистивные*), используемые в качестве различного рода сопротивлений (резистивных элементов). Иногда выносят в отдельную подгруппу материалы, имеющие особенности изменения электросопротивления под действием внешних возмущений, например, температуры (терморезистивные), упругих деформаций и напряжений (тензорезистивные) и некоторые другие.

§ 22. МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ С ВЫСОКОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ

Среди металлов наиболее электропроводным является серебро, у которого при 20°C $\rho = 1,585 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$. Как следует из рис. 30, при понижении температуры электросопротивление металлов (и металлических сплавов) понижается, и то же серебро при температуре жидкого азота (-196°C) имеет $\rho = 0,304 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, а при температуре жидкого гелия (-269°C) — $0,00793 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$.

Верхний предел электросопротивления, при котором металлы и сплавы относят к разряду низкоомных, равен $10 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$; материалы с большим ρ относят обычно к высокоомным. Однако при выборе проводникового материала принимают во внимание не только его электросопротивление, но также TK_p , теплопроводность, механические характеристики, способность принимать заданную форму, способность к пайке и сварке, коррозионную стойкость, доступность материала, его стоимость, стоимость его обработки, монтажа и др.

Наиболее электропроводными кроме серебра являются медь, золото и алюминий, имеющие при 20°C удельное электросопротивление, равное соответственно $1,673 \cdot 10^{-8}$; $2,084 \cdot 10^{-8}$ и $2,691 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$. Серебро и золото, будучи дефицитными металлами, применяют в качестве проводников лишь в специальных случаях; наибольшее распространение имеют проводники из меди, алюминия и их сплавов.

Медь. По электропроводности и теплопроводности медь уступает лишь серебру. Удельная электропроводность меди, равная (по расчету) $58,5 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, часто служит мерой, по отношению к которой выражают γ других проводниковых металлов и сплавов. Так, у алюминия $\gamma = 63\%$, а серебра — 106% от γ_{Cu} . Точное значение γ меди зависит, как уже отмечалось, от количества и характера содержащихся в ней примесей. Поэтому ГОСТом и соответствующим стандартом предусмотрены градации меди по чистоте. По этим стандартам для изготовления полуфабрикатов и изделий рекомендуется применять медь бескислородную МООб, МОб, М1б, раскисленную М1р, М2р, М3р, рафинированную М2, М3 и некоторые другие сорта.

Наиболее чистая по примесям — медь МООб, имеющая $99,99\% \text{ Cu}$ (по массе). По ГОСТ 853—78 γ меди МООб должно быть $\geq 58,6 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, а γ меди МОб $\geq 58 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Это соответствует величинам $\rho \leq 1,706 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ и $\rho \leq 1,724 \times 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$. Для ряда специальных применений, например в электровакуумной технике, требуется медь более высоких степеней чистоты, чем это обусловлено стандартом, и тогда используют специальные сорта меди, химсостав которых оговаривается отраслевыми стандартами (ОСТ) или техническими условиями (ТУ). В качестве примера можно назвать медь, переплавленную в электронно-лучевой установке (МЭ) с содержанием не менее $99,999\% \text{ Cu}$ (по массе).

В бескислородной меди стандартно специально оговаривается допустимое содержание кислорода ($\leq 0,001\%$ для меди МООб и МОб) в первую очередь — с целью избежать ее так называемой «водородной болезни». Эта «болезнь» проявляется вследствие нагрева меди в водороде, являющемся весьма распространенной технологической средой в электровакуумной промышленности. При взаимодействии водорода с содержащимся в меди кислородом образуются пары воды, скапливающиеся в микропорах металла, где создается высокое давление, приводящее к охрупчиванию меди. Стало быть, чем меньше кислорода в меди, тем меньше опасность проявления этой болезни.

Свойства меди различных сортов, полуфабрикатов из нее и изделий регламентируются различными стандартами и техническими условиями, приведенными в соответствующей справочной литературе.

Медь применяют для изготовления различного вида проводников, в том числе — микропроводных, фольговых и тонкопленочных, кабелей, шин распределительных устройств, щеток электромашин, труб для электровакуумной промышленности, анодных блоков мощных генераторных ламп, экранов радиотехнических систем и др. Медь М1 и М1р, которую используют в электротехнических целях, имеет дополнительное обозначение «Е». Полуфабрикаты меди — холоднокатаные ленты, листы, полосы, холоднотянутая проволока — могут поставляться потребителю в твердом состоянии (нагартованном, наклепанном) — непосредственно после

холодной деформации — и в мягком — после соответствующего отжига (рекристаллизованное состояние), когда температура рекристаллизационного (смягчающего) отжига меди равна $\approx 600^\circ\text{C}$; при этом надо помнить об интенсивном высокотемпературном окислении меди и стремиться избежать его, поэтому безокислительный (светлый) отжиг меди выполняют в защитных (водородо-содержащих) средах или в вакууме.

Медная проволока круглого сечения диаметром от 0,02 до 10 мм имеет в мягком состоянии (ПММ) в зависимости от диаметра $\sigma_{\text{в}} = 200 \div 290 \text{ МПа}$, $\delta = 6 \div 35\%$, а в твердом (ПМТ) — $\sigma_{\text{в}} = 360 \div 450 \text{ МПа}$ и δ — до 2% . Проволоку широко используют для изготовления обмоточных монтажных и установочных проводов.

Примерами монтажных могут быть провода с волокнистой изоляцией МШДЛ (однопроводный с двойной обмоткой из полиамидного шелка, лакированный), МГШ (многопроводный, гибкий), МГСЛ (многопроводный, гибкий в обмотке и оплетке из стекловолокна, лакированный), МГСЛЭ (то же, но экранированный); провода с волокнисто-пластмассовой изоляцией МШВ (с волокнистой и поливинилхлоридной изоляцией), МГШВ (гибкий), МГШВЭ (экранированный), МШП (с полиэтиленовой изоляцией), МГШП (гибкий), МГШПЭ (экранированный), МЛП (многопроводный с изоляцией из облученного полиэтилена), МЛПГ (гибкий), МЛПЭ (экранированный) и др.

Упомянем также установочные провода с резиновой изоляцией типа ПР (однопроводный) и ПРГ (многопроводный гибкий), ПРГВ (в оболочке из поливинилхлоридного пластика); ПРД (шнур с двухжильным проводом, каждая из жил — многопроводная, изолированная резиной и оплеткой из хлопчатобумажной пряжи), типа ПВ (с однопроводной жилой в поливинилхлоридной изоляции), ПГВ (гибкий), ППВ (с двумя или тремя однопроводными параллельными жилами), ППП (в полиэтиленовой изоляции с разделительным основанием), ПППС (соединенные без разделительного основания)*.

Для воздушных электрических сетей используют провода из твердой меди сечением от 4 до 400 мм^2 , в электротехнических установках — голые гибкие (отожженные) многожильные плетеные провода типа МГГ с количеством проволок в проводе от 49 до 703, при диаметре каждой проволоки от 0,30 до 0,97 мм, в электропечах — провода МГГЭ с числом проволок от 570 до 1026 с номинальным диаметром проволоки от 0,7 до 1,2 мм. Круглая проволока идет также на изготовление многожильных антенных проводов типа ПАМ и ПАМГ (гибкий) с числом проволок от 7 до 49. В общем случае, чем больше диаметр отдельной проволоки и чем больше число проволок в проводе (т. е. чем больше суммарное сечение провода), тем меньше его омическое сопротивление на единицу длины провода. Многожильный провод по сравнению с

* Никулин Н. В. Справочник молодого электрика по электротехническим материалам и изделиям. М.: Высшая школа, 1982.

одножильным при равном их сечении и сопротивлении обладает более высокой надежностью, особенно, если при монтаже возможны резкие изгибы и перегибы.

Тонкая отожженная проволока прямоугольного сечения, лента, фольга используются для изготовления экранов от электромагнитных полей. Толщина экрана h_s определяется глубиной проникновения поля Δ , зависящей от электрических и магнитных характеристик вещества экрана:

$$h_s \geq \Delta = 1/\sqrt{\pi f \gamma \mu_a},$$

где f — частота электромагнитного поля; μ_a — абсолютная магнитная проницаемость (см. гл. VI).

Несложный подсчет показывает, что медный экран толщиной 0,5 мм ($\mu_a = 12,56 \cdot 10^{-7}$, $\gamma = 58,5 \cdot 10^6$ Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$) становится эффективным при частоте поля не ниже 17 кГц. Иными словами, медь как материал экрана эффективна в условиях воздействия высокочастотных магнитных полей, тогда как для низкочастотных и постоянных полей необходимы магнитные материалы с высокой магнитной проницаемостью.

Медную фольгу выпускают в толщинах от 0,015 до 0,050 мм и поставляют в твердом (холоднотекстурированном) состоянии, используют в производстве фольгированных диэлектриков. Это, как правило, фольга из электролитической (катодной) меди и может быть чистой неоксидированной — ФМЭ и оксидированной — ФМЭО — со специально окисленной поверхностью. Оксидирование способствует повышению нагревостойкости фольги и увеличению прочности ее сцепления с диэлектрическим основанием — гетинаксом или стеклотекстолитом. Увеличению прочности сцепления способствует также повышенная шероховатость фольги — ФМЭОШ. Как правило, используют фольгу толщиной $(0,035 \pm \pm 0,003)$ мм и $(0,050 \pm \pm 0,005)$ мм. В современных радиотехнических устройствах широко применяют металлизированные (меденные) диэлектрики, на поверхность которых медь в виде пленки толщиной 2—5 мкм нанесена химическим или электрохимическим (гальваническим) способом.

В слаботочной электротехнике, радиоэлектронике, связи все большее использование находят ленточные провода. Поперечные сечения некоторых типов ленточных проводов показаны на рис. 31, а—в. В общем случае ленточный провод состоит из проводников 1 и диэлектрической изоляции 2, а в необходимых случаях может также иметь электромагнитный экран 3 и защитную оболочку 4.

Проводники могут быть круглого или прямоугольного сечения, многопроволочными или однопроволочными; многопроволочные проводники (жилы) получают скручиванием или плетением проволок, число которых может изменяться от 2 до 50. В качестве материала проводящих жил преимущественно используют медь, в отдельных случаях алюминий, никель, серебро и некоторые сплавы. Жилы имеют сечение от 0,02 до 6 мм 2 . Для защиты от окисления

поверхность меди лудят или покрывают никелем, серебром, золотом. Диэлектрическую изоляцию жил выполняют из полиэтилена, поливинилхлоридного пластика, фторопласта и других материалов; экраны — из медной или алюминиевой фольги, причем выбор материала и толщина экрана определяется действующими частотами, технологией получения ленточного провода и другими факторами.

Различают низкочастотные и высокочастотные ленточные провода. Низкочастотные (до 20 кГц) рассчитаны на напряжение от 75 до 700 В постоянного тока и от 50 до 500 В переменного и на максимальную рабочую температуру до 200°C. Высокочастотные рассчитаны на рабочую температуру до 180°C и частоты от 30 до 300 МГц.

Для соединения и разъединения ленточных проводов используют специальные разъединители прямоугольной и цилиндрической форм, состоящие из двух половин (вилки и розетки), снабженных контактами штыревой и гнездовой форм. Жилы ленточного провода подсоединяются к контактам с помощью сварки, пайки, реже — обжимки или накрутки.

К преимуществам ленточных проводов можно отнести их более высокую прочность, надежность и гибкость по сравнению с обычными монтажными проводами, а также меньшую трудоемкость при их монтаже в электрических цепях.

Неразъемный монтаж меди выполняют с помощью пайки и сварки. Пайка может быть выполнена с применением различных припоев, выбор которых зависит от: вида паяемых изделий, требований к прочности спая, заданного диапазона рабочих температур и т. п. Припои делят на мягкие и твердые. Мягкий оловянисто-висмутовый припой ПОСВК, состоящий из 20% Bi, 40% Sn, 20% Cd, 20% Pb (по массе), имеет $t_{пл} = 65 \div 70^\circ\text{C}$ и предназначен главным образом для пайки мелких проводов. Оловянисто-свинцовые припои ПОС-61 и ПОС-40 предназначены для пайки ответственных изделий, включая контакты приборов, ПОС-30 — для пайки проводов и жил кабелей. Твердый серебряный припой ПСр-45 (45% Ag, 30% Cu, 25% Zn) используют для пайки медных деталей электротехнического оборудования, а ПСр-70 — для пайки особо ответственных соединений, обладающих высокой механической прочностью ($\sigma_b = 360$ МПа, тогда как у ПОС-40 $\sigma_b = 38$ МПа). Для пайки медных изделий, работающих в сырых помещениях и на воздухе, может быть использован медно-фосфористый сплав МФ-3 и т. д. Иногда для соединения медных шин, труб, кабелей используют газовую кислородно-ацетиленовую сварку с добавлением присадочной проволоки из меди М1 и М2, а также соответству-

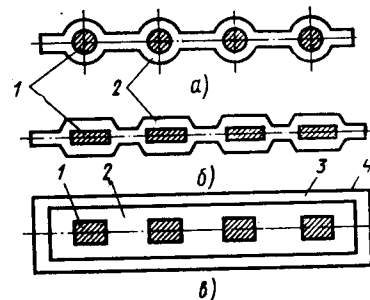


Рис. 31. Поперечные сечения некоторых ленточных проводов

ющего флюса для защиты соединяемых поверхностей от окисления и связанного с ним снижения прочности и падения надежности шва.

ГОСТ предусматривает соответствующие условия хранения медных полуфабрикатов и изделий. Шины и трубы, изолированные провода, кабельную арматуру, установочные и крепежные изделия надлежит хранить в закрытых (неотапливаемых) помещениях со стеллажами (средняя группа условий — С). Неизолированные провода и кабели всех марок (на барабанах) хранят на открытых площадках (особо жесткая группа условий — ОЖ).

При всех достоинствах меди как электротехнического материала ей присущи и определенные недостатки. Прежде всего — это относительно низкий уровень прочностных свойств, упругости и твердости. Например, медная проволока диаметром 0,02 мм в отожженном состоянии имеет $\sigma_b \approx 250$ МПа и, следовательно, ее разрывное усилие не превышает 0,1 Н (10 г). Низкий предел текучести меди не позволяет использовать ее для формирования упругих элементов электротехнических устройств. Вследствие малой твердости на поверхности меди легко образуются вмятины, царапины, задиры. Термообработка положение не улучшает, так как при нагреве и охлаждении медь не претерпевает необходимых фазовых превращений. Единственный путь упрочнения меди (как, впрочем, и других чистых металлов) — наклеп при холодной пластической деформации (так называемое деформационное упрочнение), но при этом снижается пластичность. Наконец, высокая вязкость меди затрудняет ее обработку резанием (например, при токарной обработке резец «вязнет» в металле и образуется длинная спиральная стружка), что особенно неприемлемо при массовом производстве точеных изделий.

Латунь. Бронза. Там где нет жестких требований по электропроводности, а необходимы повышенные механические и технологические характеристики, вместо чистой меди в качестве проводниковых материалов используют ее сплавы — латунь и бронзу.

Введение примесей в медь с целью получения сплавов (наряду с отмеченным в гл. II повышением механических характеристик) приводит одновременно и к росту электросопротивления, поэтому в качестве электропроводящих применяют лишь отдельные марки латуней и бронз, обладающих оптимальным сочетанием прочности, упругости, твердости с электропроводностью.

Так, в отожженном состоянии латунь Л90 имеет $\sigma_b = 280$ МПа, $\delta = 35\%$, НВ47, $\rho = 4,6 \cdot 10^{-8}$ Ом·м ($\gamma = 38\%$ от γ_{Cu}), TK_p в интервале $20-100^\circ\text{C} = 26 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; латунь Л63 имеет $\sigma_b = 360$ МПа, $\delta = 38\%$, НВ58, $\rho = 7,1 \cdot 10^{-8}$ Ом·м ($\gamma = 24\%$ от γ_{Cu}), $TK_p = 17 \cdot 10^{-4}$. В состоянии ОТ σ_b латуни Л63 достигает 600 МПа, НВ85, но δ падает до 2%, а γ — до 10% от γ_{Cu} . Рекристаллизационный отжиг латуни производят при $t = 600-800^\circ\text{C}$.

Из полуфабрикатов латуней, главным образом Л63 и ЛС59-1, изготавливают токопроводящие винты, гайки, шайбы, шпильки, детали коммутирующих узлов и штепсельных разъемов — клеммы,

штыри, гнезда, упругие элементы и т. д. Для деталей, получаемых резанием на станках, используют главным образом двухфазную латунь ЛС59-1, которая, имея механические характеристики, сходные с характеристиками однофазной латуни Л63, легче точится, строгаются, фрезеруется, сверлится. Объясняется это тем, что однофазные латуни, как и медь, имеют повышенную вязкость и дают длинную спиральную стружку, тогда как вязкость двухфазной латуни ниже, а стружка мелко крошится и легко удаляется из зоны резания. Такие качества особенно необходимы при массовом производстве деталей на станках-автоматах, поэтому, например, латунь ЛС59-1 получила название «автоматной».

Для повышения надежности упругих элементов из латуни их подвергают дорекристаллизационному отжигу при $t = 200-250^\circ\text{C}$. Максимальная рабочая температура при этом не должна превышать 100°C . Латуни, как и медь, термически не упрочняются.

Неразъемный монтаж латуни осуществляют сваркой и пайкой. Сварка — контактная или дуговая (последняя сопровождается интенсивным испарением легколетучего цинка). Пайку осуществляют мягкими припоями, например ПОС-10, ПОС-40, ПОССу-61-0,5 (с 0,5% Sb), и твердыми — ПМЦ-54 (54% Cu, 46% Zn), ПМЦ-48, ПМЦ-36, ПСр-70, ПСр-72 и др.

Бронзы, как это отмечено в гл. II, в целом превосходят латуни по комплексу механических, электрических, тепловых, антикоррозионных свойств. Некоторые виды бронз могут быть упрочнены термической обработкой, поэтому бронзы делят на термически неупрочняемые и термически упрочняемые.

Из бронз изготавливают полуфабрикаты тех же типов, что из латуней. Но крепежные электропроводящие детали изготавливают обычно только из автоматных латуней, а из бронз изготавливают детали выключателей, коммутирующих узлов, электрических машин и аппаратов, упругие элементы сложных конфигураций и тонких сечений, некоторые типы проводов и др.

Термически неупрочняемые бронзы — в электротехнических целях чаще других используют БрА7, БрОФ6,6—1,5, БрОЦ4—3, а также — специальные бронзы — кадмиевую БрКд1, магниевые БрМг0,3, БрМг0,5, БрМг0,8, кремний-марганцевую БрКМц3-1. Свойства термически неупрочняемых бронз в зависимости от состава, обработки и типоразмера колеблются в широких пределах: $\sigma_b = 250-1000$ МПа, $\sigma_{0,2} = 60-680$ МПа, $\delta = 2-40\%$, НВ20÷260; $\rho = (2,1-28) \cdot 10^{-8}$ Ом·м, или $\gamma = (80-6)\%$ от γ_{Cu} ; TK_p в интервале $20-100^\circ\text{C} = (3,2-18) \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Бронза БрКд1 имеет $\rho = 2,1 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, в мягком состоянии М ее $\sigma_b \approx 300$ МПа, в твердом состоянии Т — около 600 МПа, обладает высоким сопротивлением износу, поэтому может быть использована там, где износ трущихся поверхностей должен быть минимальным — в электромашинах, реостатах и т. п., в качестве скользящих контактов. Примерно для тех же целей может быть использована бронза БрКМц3—1, имеющая более высокие упругие и прочностные свойства, бронза БрКМц3-1 в состоянии М имеет

$\sigma_b = 380$ МПа, а в состоянии Т — 700 МПа, но обладает более высоким удельным электросопротивлением — до $15 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. В состоянии М обе бронзы могут устойчиво работать при нагреве до $t \approx 200^\circ\text{C}$.

Эффективными заменителями бронзы БрКд1 могут быть бронзы БрМг0,3, БрМг0,5, БрМг0,8, обладающие достаточно высокой электропроводностью. Так, бронза БрМг0,3 после сильной ХПД (на 90%) имеет $\rho = 2,38 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, т. е. ее $\gamma = 76\%$ γ_{Cu} . Бронза БрМг0,8, имеющая благоприятное сочетание механических и электрических свойств, используется для изготовления электрических проводов и кабелей повышенной надежности.

Рекристаллизационный отжиг электротехнических бронз выполняют при $t = 600 \div 750^\circ\text{C}$, дорекристаллизационный — при $t = 200 \div 300^\circ\text{C}$.

Термически упрочняемые бронзы представляют большой интерес, например хромистая БрХ0,5, бериллиевая БрБ2, циркониевая БрЦр0,2 и др. Закалкой с последующим старением достигается их упрочнение, суть которого заключается в дисперсионном твердении (см. гл. I). Последовательность операций в технологии получения изделий из таких бронз следующая: полуфабрикаты (заготовки) закаливают в воде, затем из них изготавливают соответствующие изделия — токопроводящие пружины различных форм, упругие контакты электрических приборов, детали выключателей коммутирующих узлов и т. п., а затем готовые изделия подвергают нагреву до температур порядка $250\text{—}350^\circ\text{C}$ (искусственному старению). Сочетание закалки со старением именуют облагораживанием. Бронза БрХ0,5 в закаленном состоянии имеет $\sigma_b = 230$ МПа, в облагороженном — 480 МПа, ее $\rho = 1,9 \cdot 10^{-8}$ Ом·м ($\gamma = 79\%$ от γ_{Cu}).

Бронза БрКН1-3 в облагороженном состоянии имеет $\sigma_b = 850$ МПа, $\sigma_{0,2}$ — до 800 МПа, $\delta \approx 10\%$, НВ220, ее $\gamma = 36 \div 37\%$ от γ_{Cu} .

Особенно интересна бронза БрБ2, обладающая наиболее благоприятным сочетанием высоких прочностных и упругих свойств с удовлетворительной электропроводностью (хотя она и дороже других бронз). Так, лента из этой бронзы толщиной 0,15—0,25 мм имеет следующие показатели:

Состояние	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	НВ	$\rho \cdot 10^{-8}$, Ом·м
Закалка	400—600	200—350	20	130	10
Закалка + ХПД на 40%	600—900	550—850	2,5	17	12
Закалка + ХПД на 40% + старение	1150—1600	1050—1500	2	350	6,8

Некоторые недостатки чисто бериллиевой бронзы преодолены в бронзах БрВНТ1,9 и БрВНТ1,7, легированных никелем и титаном. Высокие упругие свойства бериллиевых бронз позволяют получать из них электропроводящие пружины очень тонких сечений; промышленностью выпускается проволока диаметром от 0,06 мм и лента толщиной от 0,02 мм и выше.

Бронзы могут свариваться теми же методами и паяться теми же припоями, что и латуни. Определенные затруднения вызывает пайка алюминиевых бронз.

Алюминий. Вторым после меди проводниковым материалом является алюминий, имеющий меньшую прочность и твердость (см. гл. II). При 20°C электропроводность, равная $37,16 \cdot 10^6$ Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$, составляет 63,5% от электропроводности меди, а теплопроводность — 53,7%. Таким образом, по абсолютным значениям перечисленных характеристик алюминий уступает меди.

При решении вопроса о замене медных проводников алюминиевыми нужно учитывать еще ряд факторов. При одинаковых сечении и длине омическое сопротивление алюминиевого проводника больше медного в $2,691 : 1,673 = 1,6$ раза. Алюминиевый проводник равного с медным сопротивления имеет сечение, а следовательно, и объем (при равной их длине) в 1,6 раза больше, но такой проводник легче медного в $8,93 : (2,7 \cdot 1,6) = 2,07$ раза, что имеет немаловажное значение при решении вопроса об облегчении веса конструкций.

Антикоррозионные свойства алюминия существенно отличаются от свойств меди. Алюминий на воздухе активно окисляется, покрываясь тонкой (толщиной порядка нм) и плотной пленкой оксида Al_2O_3 , которая защищает внутренние слои от дальнейшей коррозии. Пленка Al_2O_3 обладает высоким собственным электросопротивлением ($\rho \approx 10^{14}$ Ом·м при 20°C), и при напряжениях менее 1 В может служить естественной межвитковой изоляцией. Путем электрохимического анодного окисления (анодирования) на поверхности алюминия можно нарастить более толстую пленку (толщиной $\approx 0,05$ мм) с пробивным напряжением 200—300 В и более. Достоинством тонкой оксидной изоляции является ее нагревостойкость, при 300°C ее $\rho \approx 3 \cdot 10^{11}$ Ом·м. Из алюминия получают наряду с проволокой тонкие листы, ленту, фольгу, которые находят, в частности, применение в качестве обмоток, рассчитанных на высокие плотности тока, так как геометрия таких обмоток обеспечивает эффективный теплоотвод, которому тонкая поверхностная оксидная пленка не препятствует.

Абсолютное значение электросопротивления алюминия, как и других металлов, зависит от его чистоты. Поэтому в соответствии с ГОСТ 11069—74 различают алюминий особо чистый (ОЧ) марки А999, содержащий 99,999% (по массе) алюминия, высокой чистоты (ВЧ) марок А995—А95 и технической чистоты марок А85—А0 с содержанием алюминия в последней 99,0%.

Чем чище должен быть металл, тем сложнее технология его получения и контроля и тем он дороже. Поэтому для электротехнических целей применяют главным образом алюминий марок А7Е и А5Е, где буква Е фиксирует его электротехническое предназначение. Заметим, что для использования в микросхемных схемах и устройствах рекомендуется алюминий ОЧ, где чистоту металла контролируют по значению $\rho \leq 4 \cdot 10^{-12}$ Ом·м остаточного

при температуре жидкого гелия, т. е. отношение $R_{273K}/R_{4,2K}$ должно быть $\approx 10\,000$.

ГОСТ 4784—74 определяет марки деформируемого алюминия и его сплавов, предназначенных для изготовления полуфабрикатов (листов, лент, полос, профилей, панелей, прутков, труб, проволоки, штамповок) методом горячей и холодной пластической деформации. При этом алюминию марок А7Е и А5Е присваивают новые обозначения — соответственно АДОЕ и АДОЕ.

Проволока круглого и плоского сечения из алюминия АДОЕ может быть в мягком АМ, полутвердом АПТ, твердом АТ состояниях, а также — в твердом состоянии с повышенной прочностью АТп. Чем выше степень ХПД (чем тоньше проволока), тем выше ее твердость, если не было смягчающего отжига, поэтому в зависимости от диаметра проволоки и ее состояния она может иметь $\sigma_b = 70 \div 190$ МПа, $\delta = 25 \div 5\%$; в состояниях ПТ, Т и Тп $\rho \leq 2,83 \times 10^{-8}$ Ом·м, в состоянии М имеем $\rho \leq 2,80 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. В это состояние проволока переводится отжигом при $t = (350 \pm 20)^\circ\text{C}$.

Промышленностью выпускаются алюминиевые обмоточные и установочные провода с круглыми и прямоугольными жилами в волокнистой или резиновой изоляции типов АПБД, АПЛБД, АПБ, АПР, АППР (расшифровку обозначений см. к медным проводам), АПРН (с оболочкой из резины, не распространяющей горения), АППП, АПППС.

Алюминиевая лента, выпускаемая по ГОСТ 13726—78, может быть использована в мягком (отожженном) состоянии, например АДОМ, и в нагартованном, например АДОН. Соответственно для АДОМ $\sigma_b \approx 60$ МПа, $\delta \approx 24\%$, для АДОН — σ_b — до 150 МПа, $\delta \approx 4\%$.

Широко применяют голые алюминиевые провода, изготовленные из алюминия марок АТ и АТп; они вдвое легче медных, но обладают и меньшей прочностью ($\sigma_b = 170$ МПа). Поэтому для обеспечения необходимой надежности используют сталеалюминиевые — многожильные провода с центральной стальной жилой. Монтаж распределительных устройств и аппаратов ведут прямоуглыми прессованными шинами из алюминия АДО. Широко распространены кабели с алюминиевыми жилами, в том числе — для прокладки в земле, под водой, внутри туннелей, каналов и т. п.

Неразъемный монтаж алюминия, как и меди, осуществляют с помощью сварки и пайки. Основные методы сварки (в первую очередь алюминиевых шин марок А0 и А1): электродуговая, с добавлением угольных и угольно-графитовых электродов и присадочной проволоки (прутков) из алюминия А1 и АД1, а также — аргонодуговая, с применением вольфрамовых и алюминиевых электродов (последние — также из алюминия АД1).

Одна из особенностей пайки алюминия связана с наличием на его поверхности оксидной пленки Al_2O_3 . Пленку перед пайкой снимают с помощью растворяющих флюсов или ультразвуковых паяльников, обеспечивающих ее механическое разрушение, а также тщательной зачисткой места спая стальной щеткой. В последнем

случае вместо флюсов используют припой типов А (58% Zn, 40% Sn, 1,5% Cu), В (80% Zn, 12% Sn, 8% Cu) и кадмиевый припой (40% Zn, 36% Sn, 24% Cd). Для флюсовой пайки хороши припой ПЗ000 (60% Zn, 40% Cd), АВИА-1 (55% Sn, 25% Zn, 20% Cd), АВИА-2 (40% Sn, 25% Zn, 20% Cd, 15% Al), ПОСК-50-18, ПОССу-40-0,5. Припой ПОС-61, ПОС-61М (с добавкой 2% Cu) и Л170А (80% Sn, 19% Cd, 1% Ag) используют для пайки алюминия с медью. Для предотвращения гальванической (электрохимической) коррозии в местах контакта Al—Cu под воздействием влаги этот контакт должен быть надежно защищен.

Из всего сказанного понятно, что алюминий еще менее прочен, чем медь, и по возможности его заменяют алюминиевыми сплавами. Литейные сплавы, имеющие $\rho > 10 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, для электротехнических целей не применяются.

Из деформируемых сплавов для изготовления электротехнической проволоки используют альдрей (Al, 0,4% Ag, 0,5% Si, 0,25% Fe). В результате термомеханической обработки (закалка — отпуск) этот сплав упрочняется: $\sigma_b = 350$ МПа, $\sigma_{0,2} = 310$ МПа, $\delta = 8\%$, $\rho = 3,22 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Голые многопроволочные провода из этого сплава предназначены для воздушных линий электропередачи. Для изготовления шин наряду с алюминием АДО используют сплав АДЗ1 (Al, 0,6% Mg, 0,5% Si), подвергнутый соответствующей термообработке: закалке и естественному старению (АДЗ1Т) или закалке и искусственному старению (АДЗ1Т1). В первом случае сплав должен иметь $\sigma_b \geq 130$ МПа и $\rho = 3,25 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, во втором — $\sigma_b \geq 200$ МПа, $\rho = 3,5 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Сварка и пайка этих сплавов осуществляются теми же методами, что и чистого алюминия.

Серебро. Как отмечено выше, вследствие дефицитности его используют лишь в специальных целях — в качестве материала для слаботяженных контактов, обкладок конденсаторов, в составе припоев. Серебро обладает наивысшей электропроводностью и наибольшей теплопроводностью, стойко к окислению в воздушной среде, не взаимодействует ни с азотом воздуха, ни с парами углерода органических материалов; его механические характеристики близки к свойствам меди. Пайка серебра осуществляется припоями ПСр-65 (65% Ag, 20% Cu, 15% Zn), ПСр-50 и ПСр-45. В соответствии с ГОСТом различают две марки серебра по чистоте: Ср999,9 и Ср999. Цифры обозначают количество чистых долей серебра на 1000 долей объема и соответствуют содержанию серебра 99,99 и 99,9% (по массе).

Золото. Это дефицитный и драгоценный металл, используемый в специальных целях в виде тонких проволок (микропроволок), фольги и тонких пленок. Как и серебро, его выпускают двух марок: Зл999,9 и Зл999. По электро- и теплопроводности оно несколько уступает серебру и меди, по механическим и технологическим свойствам близко к ним. Золото обладает прекрасными антикоррозионными свойствами: не взаимодействует с кислородом, в том числе при повышении температуры, не растворяется в соляной,

серной, азотной кислотами и в щелочах. Сплавы золота с медью, серебром, никелем, платиной используют в качестве контактных материалов.

§ 23. ТЕРМОМЕТРЫ СОПРОТИВЛЕНИЯ

Термометрами сопротивления называют также термосопротивления и терморезисторы, которые используют как датчики температуры в системах ее измерения и автоматического регулирования, а также чувствительные элементы (ЧЭ) в системах тепловой защиты приборов и узлов, компенсации температурных погрешностей и т. д. Действие их основано на изменении величины электросопротивления с изменением температуры.

Широко распространены термосопротивления: медные (ТСМ), пригодные с учетом склонности меди к окислению, для длительной работы при температурах от -50 до $+150^{\circ}\text{C}$ (кратковременно — до 250°C); никелевые (ТСН), имеющие короткий линейный участок $\rho = f(t)$ — от -50 до $+250^{\circ}\text{C}$; вольфрамовые (ТСВ), могущие длительно работать в интервале от -50 до $+600^{\circ}\text{C}$ (при более высоких температурах вольфрам интенсивно окисляется). Последние сложны в изготовлении вследствие низкой технологичности вольфрама.

Наиболее универсальным материалом для термосопротивлений оказалась платина, несмотря на ее высокую стоимость. Платина имеет постоянный TK_{ρ} в широком диапазоне температур, может длительно работать в разнообразных средах (кроме углеродосодержащих) при температурах от -50 до $+600^{\circ}\text{C}$ (кратковременно до 1000°C), а в вакууме и водороде — при температурах до 1000°C . Истинная величина TK_{ρ} платины, как и других металлов, зависит от содержания в ней примесей, например, у платины Пл999 $\text{TK}_{\rho} = 3,92 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, у платины Пл998 $\text{TK}_{\rho} = 3,89 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Вследствие высокой стоимости платины применение термосопротивлений из нее (ТСП) все же ограничено и постоянно ведутся поиски материалов, которые могли бы ее заменить. В последнее время разработан ряд сплавов, таких, как Н50К10, К85ХЮ, К80Ф и др., обладающих высокой технологичностью, стойкостью к воздействию внешней среды, высокой рабочей температурой и т. д. Например, сплав Н90Х10 может работать при температурах до 1000°C , но имеет низкий $\text{TK}_{\rho} = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$, а сплав Н50К10, представляющий собой твердый раствор Ni, Co и Fe, имеет $\text{TK}_{\rho} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$ и может длительно работать при температурах до 200°C , а кратковременно — до 500°C , сохраняя высокую стойкость к действию атмосферы.

Термосопротивления имеют различные габариты и разное конструктивное оформление. Диаметр проволоки, используемой в терморезисторах, колеблется в пределах от десятых до сотых долей миллиметра; вольфрамовая проволока может быть диаметром до 20—40 мкм, так как разрывное усилие тонких проволок невелико,

то они могут быть намотаны на жесткий каркас из стекла, кварца, керамики; для предотвращения взаимодействия с окружающей средой ЧЭ может быть помещен в газонепроницаемый, вакуумированный или заполненный инертным газом кожух; в других случаях ЧЭ может быть покрыт, например, тонким слоем золота и т. д. Кроме металлических используются также полупроводниковые термосопротивления (термисторы), имеющие высокую чувствительность при отрицательном TK_{ρ} , и так называемые позисторы — термосопротивления на основе титаната бария BaTiO_3 , имеющие высокий положительный TK_{ρ} .

§ 24. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ С ВЫСОКИМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ СОПРОТИВЛЕНИЕМ (ВЫСОКООМНЫЕ)

Высокоомные материалы предназначены для изготовления активных нагрузок — обмоток реостатов, постоянных и переменных резисторов, шунтов, нагревательных элементов (см. § 25).

Высокоомные резистивные металлические материалы имеют $\rho \geq 10 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$. Для обеспечения постоянства рассеиваемой мощности в условиях меняющихся температур (например, в климатическом интервале от -50 до $+70^{\circ}\text{C}$) необходима температурная стабильность ρ , т. е. низкий TK_{ρ} , а для получения заданной геометрии требуются соответствующие технологические качества. Например, для получения проволок, фасонных профилей, прутков, ленты, фольги необходима пластичность материала. Резистивный элемент должен иметь постоянные характеристики во времени (причиной изменений могут быть структурные превращения в материале, ускоряющиеся под действием переменных температур). Наименее склонны к структурным превращениям однофазные материалы). Они имеют ряд преимуществ: невысокую стоимость, простую технологию изготовления, возможность получения паяных и сварных соединений с ним и др.

Отмеченному комплексу требований во многом удовлетворяют металлические сплавы — твердые растворы на базе систем Fe—Cr—Al; Ni—Cr; Ni—Cu. На рис. 11 и 30 была показана зависимость ρ и TK_{ρ} твердых растворов от их состава. Удельное электросопротивление таких сплавов может возрастать до $(150 \div 200) \times 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, а TK_{ρ} — уменьшаться до $10^{-5} \text{—} 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Сплавы на железоалюминиевой и хромоникелевой основах обладают высокой жаростойкостью, что позволяет эффективно применять их в качестве материалов для нагревательных элементов, о них речь пойдет ниже. Сплавы Х13Ю4 (фехраль), Х23Ю5 (хромаль), нихромы — Х15Н60, Х20Н80 используются и в качестве резистивных. Полуфабрикаты из этих сплавов выпускают в виде горячекатаной и холоднокатаной проволоки и ленты толщиной от 0,1 мм и выше.

Удельное электросопротивление сплавов Х13Ю4 и Х23Ю5 в зависимости от состава и типоразмера изменяется в пределах $(118 \div$

$\div 145) \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Погонное сопротивление проволоки около $135 \text{ Ом} \cdot \text{м}^{-1}$. TK_ρ этих сплавов изменяется в зависимости от температуры; например, у сплава Х23Ю5 в интервале температур от -60 до $+20^\circ\text{C}$ средний $\text{TK}_\rho = 0,14 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, в интервале от $+20$ до $+60^\circ\text{C}$ будет $0,13 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, в интервале от $+60$ до $+100^\circ\text{C}$ будет $0,20 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. У сплава Х20Н80 для тех же интервалов TK_ρ равен соответственно $(1,0; 0,9; 0,9) \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Механические свойства указанных выше сплавов примерно одинаковы, их $\sigma_b \approx 670 \text{ МПа}$.

Сплавы Х13Ю4, Х23Ю5 и Х15Н60 используются главным образом в качестве реостатных; сплав Х20Н80 чаще применяют для изготовления резисторов.

В качестве резистивных широко используют также медные сплавы. Известны, например, такие сплавы, как *мельхиор* МН19 и *нейзильбер* МНЦ15-20. Однако их свойства не слишком хороши: $\rho \approx 27 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, а $\text{TK}_\rho \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Их используют, например, для намотки некоторых типов реостатов и постоянных сопротивлений. Для изготовления постоянных и переменных проволочных резисторов высокой точности предпочитают *константан* и *манганин*. Проволока из константана МНМц40-1,5 имеет следующие характеристики: в состоянии М при 20°C $\rho = (46,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, $\sigma_b \geq 450 \text{ МПа}$, $\delta \geq 20\%$, в состоянии Т будет $\rho = (49 \pm 3) \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, $\sigma_b \geq 650 \text{ МПа}$, $\delta = 2 \div 4\%$. TK_ρ константана в диапазоне температур $20-100^\circ\text{C}$ изменяется в пределах $(-2 \div +6) \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Иными словами, для этого сплава характерно постоянство электрических характеристик при изменении температуры в указанном интервале. Константан, однако, имеет две особенности, ограничивающие его применение: 1) в сплаве около 40% Ni, и его содержание вследствие дефицитности стремятся снизить; 2) возникновение термоэлектродвижущей силы (термоЭДС) в контакте константан — медь, которую необходимо учитывать, когда речь идет о применении этого материала в радиоаппаратуре и точной измерительной аппаратуре.

ТермоЭДС, возникающая при контакте двух металлов (двух проволок),

$$\Delta U_t = E_t(t_1 - t_2),$$

где t_1 и t_2 — температуры противоположных концов (контактов) этих проволок; E_t — удельная термоЭДС, зависящая от материала контактирующих проволок, $\text{В} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$.

Соответствующим подбором материалов пары можно обеспечить достаточно большие значения E_t , необходимые, например, для термопар, или, наоборот, свести E_t до нуля. Материалы, используемые для изготовления прецизионных резисторов, должны обеспечивать минимальную (нулевую) величину E_t в паре с медью. С этой точки зрения константан непригоден, так как у него в паре с медью $E_t \approx 40 \text{ мкВ} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. Широко известен оксидированный (окисленный) константан. Оксидирование осуществляют путем

быстрого ($\tau \leq 3 \text{ с}$) нагрева константановой проволоки проходящим током до $\approx 900^\circ\text{C}$ в кислородсодержащей среде. В результате на поверхности образуется прочная диэлектрическая оксидная пленка типа NiO, которая может служить межвитковой изоляцией при плотной однорядной намотке проволоки на каркас (например, в реостатах), если напряжение между витками не более 1 В.

Стремление избежать недостатков, присущих константану, привело к разработке низконикелевого сплава МНМц3-12, названного *манганином*. Его электрические и механические характеристики сходны с характеристиками константана, но он имеет $E_t \leq 1 \text{ мкВ} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. Сопротивление проволоки диаметром 0,1 мм достигнет $103 \text{ Ом} \cdot \text{м}^{-1}$, а проволоки диаметром 0,02 мм — $2340 \text{ Ом} \cdot \text{м}^{-1}$.

Манганин широко применяют для изготовления различного рода постоянных и переменных резисторов (сопротивлений), в том числе и прецизионных. Для обеспечения временной стабильности сопротивления его подвергают стабилизирующей обработке, например отжигу при $t = 400^\circ\text{C}$ в вакууме или нейтральной атмосфере с последующим медленным охлаждением и дополнительной выдержкой при комнатной температуре. Коррозионная и температурная стойкость манганина хуже, чем у константана, что, по-видимому, можно объяснить меньшим содержанием в нем никеля.

Промышленность выпускает эмалированные обмоточные провода из манганина, константана, нихрома. Назовем в качестве примера ПЭММ (провод из мягкой манганиновой проволоки, эмалированный масляной эмалью с нагревостойкостью до 105°C), ПЭМТ (из проволоки в состоянии Т), ПЭВММ, ПЭВМТ (провод, изолированный высокопрочной винифлексовой эмалью, соответственно в состояниях М и Т), ПЭМС (провод из стабилизированного манганина), ПЭКМ, ПЭКТ, ПЭВКМ, ПЭВКТ (разновидности провода из константана), ПЭНХ, ПЭВНХ (провод нихромовый). Диаметр проводов изменяется в пределах от 0,22 до 1 мм.

К числу задач, связанных с разработкой современных высокоомных материалов, относятся: снижение габаритов и масс изделий, повышение их температурной и временной стабильности, коррозионной стойкости, увеличение надежности, снижение стоимости. С этими целями стремятся повысить ρ , TK_ρ , снизить E_t , использовать недорогие и недефицитные компоненты, добиться строгой однородности структуры и т. п. Эти задачи решаются путем разработки и использования многокомпонентных сплавов. Например, манганин МНМц3-12 имеет в интервале температур $0-100^\circ\text{C}$ $\text{TK}_\rho = (1 \div 2,5) \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, а TK_ρ манганина МНМцАЖ3-12-0,3-0,3 — ниже — $(-0,2 \div 1) \cdot 10^{-5}$; по сравнению с нихромом Х20Н80, свойства которого указаны выше, нихром Н80ХЮД, содержащий $\approx 2\% \text{ Al}$ и $3,6\% \text{ Cu}$, имеет $\rho = (145 \div 150) \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, $\text{TK}_\rho = \pm 3 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Создан ряд новых сплавов, таких, как радиоманганин МНМц10-30-60, у которого $\rho = 200 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, $\text{TK}_\rho = -1 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, новоконстантан ММцАЖ12-4-1,5 с $\rho = 63 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, $\text{TK}_\rho = (0,1 \div 2) \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $E_t = 0,2 \text{ мкВ} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, сплав ММцГН68-3,5-0,2, содержа-

ший 3,5% Ge и 0,2% Nb, с $TK_0 = 0,14 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, сплавы X30H60Г10 и X27H63Г10 с $\rho = (140 \div 170) \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ и $TK_0 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Сопротивление проволоки наиболее высокоомных сплавов достигает $8000 \text{ Ом} \cdot \text{м}^{-1}$, поэтому такая проволока широко используется в конструкциях постоянных и переменных проволочных резисторов, в том числе — малогабаритных. Однако проволочные резисторы имеют относительно невысокий предел рабочих температур: манганиновые и константановые — до 200°C , нихромовые — до 400°C . Правда, в ряде случаев верхний предел рабочих температур резисторов ограничивается возможностями неметаллических материалов, входящих в их конструкции. Существенное влияние на стабильность сопротивления проволочного резистора оказывает химическая коррозия резистивного элемента, зависящая от его материала, окружающей среды, материалов, в контакте с которыми он находится и т. п. Поэтому если требуется высокая химическая стойкость, в том числе при повышенных температурах, то используют сплавы на основе благородных металлов. Например, сплавы ПлН-8 (Pt+8% Ni), ПлВ-5 (Pt+5% W), ПдСр-40 (Pd+40% Ag), ЗлХ2 (Au+2% Cr), ПдСрМ 65-5, ЗлЖМцН2,5-2,5-2; перечень этот, разумеется, далеко не полный. Обобщенные характеристики этих сплавов таковы: $\rho = (15 \div 110) \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, $TK_0 = (0,1 \div 150) \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\sigma_b = 200 \div 700 \text{ МПа}$ (в состоянии М) и $390 \div 1800 \text{ МПа}$ (в состоянии Т), НВ34 ÷ 190 (в состоянии М) и $173 \div 337$ (в состоянии Т). Наиболее экстремальные характеристики — у сплава ПдВ-10 (Pd+10% W): $\rho = 110 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, $\sigma_b = 720 \text{ МПа}$ (М) и 1800 МПа (Т), $\delta = 40\%$ (М) и 2% (Т), НВ180 (М) и 330 (Т).

§ 25. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НАГРЕВАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Нагревательные элементы — это источники теплоты, разогреваемые проходящим через них током. Количество выделяемой теплоты Q и температура разогрева нагревательного элемента определяются законом Джоуля — Ленца:

$$Q = 0,24 I^2 R \tau,$$

где I — сила проходящего тока, А; R — омическое сопротивление нагревательного элемента, Ом; τ — время нагрева, с.

Первым требованием к материалам для нагревательных элементов является уровень их сопротивления. Вторым требованием, определяющим выбор материалов для нагревательных элементов, является характер их взаимодействия с окружающей средой и с другими материалами, с которыми они могут находиться в контакте в процессе эксплуатации. Так, материалы, используемые для работы в воздушной атмосфере, либо не должны окисляться, либо, наоборот, должны образовывать плотные и прочные окислы, не проникаемые для составляющих воздуха при рабочей температуре. Материалы, предназначенные для работы в качестве нагревателей в вакууме, должны иметь минимальную испаряемость (см. гл. VII). Если же нагревательные элементы в процессе эксплуатации нахо-

дятся в контакте с другими материалами (огнеупорами, асбестом и пр.), то должно быть исключено их химическое взаимодействие с последними и т. д.

Для работы в воздушной среде широко используют уже известные фехрали, хромали, нихромы, константан и некоторые другие сплавы.

Нагревательные элементы из константана могут работать при температурах, не превышающих 500°C . Фехрали и хромали обладают хорошей окислительной стойкостью в воздушной среде. Сплавы X23Ю5, X23Ю5Т, X27Ю5 и X27Ю5Т устойчиво работают в средах, содержащих сернистые (SO_2 и H_2S) и углеродистые (CO , CO_2 , CH_4) соединения; кроме того, сплав X27Ю5 может быть рекомендован для работы в очищенном сухом водороде.

При работе в вакууме возможны два процесса: окисление материала остаточными газами и его испарение. Активная испаряемость хрома и алюминия сдерживает применение фехралей и хромалей в вакууме. Недопустим контакт работающих нагревателей из этих сплавов с асбестом. Недостатком упомянутых сплавов является и их относительно невысокая жаропрочность, т. е. прочность при высоких температурах, вследствие чего (особенно при температурах выше 1100°C) проволочные и ленточные нагреватели склонны к провисанию под действием собственного веса.

Нихромы — сплавы X25Н20, X15Н60, X20Н80 — обладают более высокой жаропрочностью. Два последних сплава, снабженные индексом «Н», — X15Н60-Н и X20Н80-Н — предназначены специально для изготовления нагревателей. Нихромы могут быть эффективно использованы в воздушной атмосфере, в вакууме, в восстановительных, азотосодержащих и некоторых других средах, хотя в серосодержащих они неустойчивы. Для нихромов противопоказан контакт с углеродсодержащими средами, так как пленка оксида хрома, образующаяся на нихромах, проницаема для углерода; диффузия углерода в сплав приводит к образованию карбидов хрома, которые приводят к хрупкости. Контакт с асбестом при $t > 400^\circ\text{C}$ действует на них губительно.

Максимальная рабочая температура сплавов X23Ю5 и X23Ю5Т — 1200°C , X27Ю5Т — 1300°C , X15Н60-Н — 1120°C и X20Н80-Н — 1175°C .

Одним из критериев оценки сплавов для нагревательных элементов является их «живучесть» — срок службы проволоки диаметром $0,8 \text{ мм}$ при циклическом нагреве проходящим током (2 мин — нагрев, 2 мин — охлаждение). Нормы живучести в зависимости от материала и температуры нагрева определяются соответствующими стандартами; как правило, нормы живучести превышают 100 циклов.

Электросопротивление зависит от сечения нагревателя и температуры его разогрева. При $t = 20^\circ\text{C}$ удельное электросопротивление сплавов системы Fe—Cr—Al лежит в пределах $(118 \div 147) \times 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$; у нихромов $\rho = (103 \div 117) \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$. При повышении температуры ρ сплавов меняется, поэтому при расчете электро-

сопротивления нагревателей необходимо пользоваться поправочными коэффициентами R_t/R_{20} , указанными в соответствующих справочниках. Максимальное значение $R_{900}/R_{20}=1,135$ соответствует сплавам Х13Ю4 и Х15Ю5. Отметим, что сплавы системы Fe—Cr—Al при нормальных условиях магнитны; в немагнитное состояние они переходят при нагреве до температур выше 700°C. Нихромы немагнитны при всех температурах.

Промышленность выпускает горячекатаную и холоднокатаную проволоку и ленту. Холоднокатаная проволока имеет диаметр от 0,1 до 10 мм, горячекатаная — от 6 до 12 мм. Соответственно лента имеет толщину от 0,1 до 3,2 мм и от 1,2 до 3,2 мм. Неразъемный монтаж проволоки и ленты выполняют преимущественно контактной сваркой.

Для работы при температурах выше 1400°C упомянутые сплавы непригодны; в этих случаях используют либо неметаллические нагреватели (на основе MoSi_2 , SiC, Al_2O_3 и др.), либо нагреватели из тугоплавких и благородных металлов и сплавов.

Из благородных применяют платину и ее сплавы с иридием — ПИ-5÷ПИ-30 и родием — ПРд-7÷ПРд-40. Рабочая температура нагревателей из таких материалов может достигать 1500—1600°C, однако в связи с дефицитностью их применяют лишь в особых случаях — в высокоточных лабораторных печах, при наличии агрессивных сред и т. д.

Тугоплавкие металлы и сплавы используют прежде всего в качестве нагревательных элементов вакуумных высокотемпературных систем, прямоканальных катодов ЭВП, подогревателей катодов, испарителей и т. п. Тугоплавкие металлы непригодны для работы при высоких температурах в воздушной атмосфере, так как при этих условиях они интенсивно с ней взаимодействуют. С другой стороны, они характеризуются низкой испаряемостью, что обеспечивает возможность их длительной работы в вакууме. Высокие температуры плавления и рекристаллизации в сочетании с повышенными модулями упругости обеспечивают их высокие рабочие температуры.

Чистые тугоплавкие металлы обладают, однако, недостаточным для ряда применений удельным электросопротивлением, упругостью и прочностью, а также высоким ТК_р, поэтому чаще используют их сплавы.

По сумме высокотемпературных характеристик наиболее употребительными являются вольфрам и его сплавы. Вольфрам выпускают в виде кованых и тянутых прутков диаметром 1,0—12 мм, проволоки диаметром 0,01—1,5 мм, фольги и полос толщиной 0,01—3 мм. Чистый вольфрам марки ОЧВ (99,98% W) при 1700°C имеет $\sigma_b \approx 100$ МПа, при этом его $\rho = 10,33\rho_{20}$; его используют для изготовления нагревателей вакуумных, водородных и аргоновых печей, разогреваемых до 2700°C (и при этом его $\rho = 18,82\rho_{20}$), испарителей для нанесения пленок и высокотемпературных термпар.

При повышенных требованиях к формоустойчивости применяют вольфрам марки ВА, легированный кремнешелочной присад-

кой (0,45% SiO_2 , 0,03% Al_2O_3 , 0,32% K_2O) и марки ВМ, легированный кремнеториевой присадкой (0,45% SiO_2 , 0,25% ThO, 0,32% K_2O), а также торированный вольфрам марок ВТ-7, ВТ-10, ВТ-15 и ВТ-50 с содержанием соответственно 0,7; 1,0; 1,5 и 5% ThO₂.

Легированный вольфрам имеет повышенную температуру рекристаллизации (например, если у вольфрама марки ОЧВ $t_p = 800^\circ\text{C}$, то у марки ВТ-15 $t_p = 2000^\circ\text{C}$, а у марки ВМ — $t_p = 2600^\circ\text{C}$). Одновременно повышается высокотемпературная прочность. Вольфрам марок ВА и ВМ широко используют для изготовления подогревателей оксидных и высокотемпературных катодов косвенного подогрева, разогреваемых соответственно до температур 750—1000 и 2000—2200°C; торированный вольфрам — для непровисающих катодов прямого накала.

Сплав ВР-20 (W+20% Re) имеет $t_p \approx 1750^\circ\text{C}$, при которой σ этого сплава вдвое, а ρ — в полтора раза выше, чем σ и ρ чистого вольфрама. В электровакуумной технике в качестве нагревательных элементов применяют также сплавы ВМ-50 (50% W+50% Mo), ВМ-20 (W+20% Mo), ВАР-5, ВАР-10, ВАР-5, содержащие наряду с легирующими элементами (5 и 10% Re, и 5% Mo) кремнешелочные присадки.

Недостатки вольфрама — относительная дефицитность, пониженная технологичность, позволяющая получать изделия лишь простых форм и сечений, — преодолевают путем применения других тугоплавких металлов и сплавов.

Молибден обладает большей, чем у вольфрама, пластичностью, но меньшей температурой рекристаллизации. В электровакуумной промышленности используют чистый молибден марок ОЧМ и ЧМ, молибден с присадкой (SiO_2 , K_2O) марки МК, с присадками кобальта и железа марки МС и др. Высокая прочность и твердость легированного молибдена в сочетании с пластичностью дают возможность изготавливать из него накаливаемые детали сложной конфигурации, работающие в электровакуумных приборах при температурах до 1000°C; в качестве нагревателей молибден преимущественно используют в печах с защитной атмосферой, разогреваемых до 1700°C, из-за его более высокой, чем у вольфрама, скорости испарения. Основными молибденовыми сплавами являются уже упоминавшиеся ВМ-20 и МВ-50, из которых, в частности, получают проволоку диаметром до 20 мкм.

Тантал в отличие от вольфрама и молибдена имеет высокую пластичность при комнатной температуре. Он не проявляет склонности к упрочнению при ХПД, что дает возможность получать тонкую проволоку и фольгу (толщиной до 10 мкм) без промежуточных отжигов. Чистый тантал марок ТЧ (99,75%) и Т (99,3%) используют для изготовления накаливаемых деталей ЭВП, имеющих сложную форму; в ЭВП применяют также торированный тантал ТТ1 (0,7—1,0% ThO₂), его двойные сплавы с ниобием — ТН3 и ТН20, тройные — с ниобием и рением (ТН30Р, содержащий 4% Re) и др. Тантал интенсивно взаимодействует со всеми газами

(кроме инертных), и его применение в вакуумных системах способствует эффективному повышению качества вакуума.

Ниобий — естественный спутник тантала, со свойствами во многом с ним сходными; сортамент и применение ниобия примерно аналогичны танталу.

В том случае, когда тугоплавкие металлы используют в качестве испарителей в установках для термического нанесения пленок в вакууме, к ним предъявляют ряд особых требований, главное из которых — исключить загрязнение осаждаемой пленки материалом испарителя. В связи с этим необходимо, чтобы: испаряемость нагревателя при его рабочей температуре (обычно не превышающей 1500°C) была ничтожной; материал испарителя не образовывал летучих химических соединений с остаточными газами в вакуумной системе; отсутствовало химическое или эвтектическое взаимодействие или взаимное растворение материалов испаряемого вещества и испарителя, способное привести к образованию летучих продуктов такого взаимодействия и т. д.

Скорость испарения металлов, используемых в качестве материала напыленных пленок, — Al, Ag, Ni, Cr — на многие порядки больше скорости испарения материалов, используемых в качестве испарителей, — W, Ta, Nb, Re, Mo, Pt.

Тугоплавкие металлы имеют различный характер взаимодействия с газами. Одни металлы — Ta, Nb — интенсивно взаимодействуют со всеми газами, другие — W, Mo — не взаимодействуют с водородом, но взаимодействуют с кислородом, образуя легколетучие оксиды, третьи — Pt — не взаимодействуют с кислородом, но взаимодействуют с водородом и т. д. Металлы — W, Mo, Ta, Nb — интенсивно взаимодействуют с никелем, образуя твердые растворы, слабо взаимодействуют с алюминием, вовсе не взаимодействуют с медью и серебром и т. д.

По сумме показателей наиболее пригоден вольфрам: его используют для испарения большинства металлов и сплавов, используемых в микроэлектронике; в ряде случаев рекомендуют применять испарители из других металлов — молибдена, тантала, ниобия.

Термопары. Для измерения и регулирования температуры в печах, вакуумных камерах, других нагретых объектах кроме упомянутых выше термометров сопротивления широко используют *термопары*. В общем случае термопара состоит из термоэлектродной пары (пары проволок из разнородных материалов, сваренных с одного конца) и удлинительных (компенсационных) проводов, подсоединяемых к свободным концам термоэлектродов. Важнейшим критерием выбора той или иной термопары является ее чувствительность к изменению температуры — удельная термоЭДС E_t . При этом важно, чтобы E_t была постоянной во всем рабочем интервале температур, для обеспечения линейной зависимости $U_t = f(t)$ и стабильности характеристик термопары.

Нестабильность термоЭДС может быть связана с полиморфными переходами в материалах термопар, рекристаллизацией,

магнитными превращениями, интенсивным химическим взаимодействием со средой.

В настоящее время используется большое количество типов термопар на базе чистых металлов или сплавов — твердых растворов. Укажем на характеристики и области применения некоторых из них. Термопара медь — константан (ТМК) имеет $E_t = 40 \text{ мкВ} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$ и предназначена для измерения температур в интервале $(-271 \div +275^{\circ}\text{C})$ с погрешностью $\pm 0,1 \div 1^{\circ}\text{C}$, главным образом в воздушной среде. Термопара железо — константан (ТЖК) имеет $E_t = 56 \text{ мкВ} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$, предназначена для $\Delta t = (-271 \div +1000^{\circ}\text{C}) \pm 1^{\circ}\text{C}$ воздушной или нейтральной среды. Термопара хромель — алюмель — ТХА (НХ 9,5 — НМАК 2-2-1) — с $E_t = 40 \text{ мкВ} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$ для $\Delta t = (-60 \div +1200) \pm 5^{\circ}\text{C}$ воздуха или нейтральной среды; хромель — копель — ТХК (МНМц43-0,5) — с $E_t = 70 \text{ мкВ} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$ для $t = (-60 \div +800) \pm 3 - 5^{\circ}\text{C}$ для тех же сред. Термопара платина — платинородий — ТПП1 (Пл — ПлРд10) — предназначена для измерения температур в интервале $\Delta t = (-25 \div +1600^{\circ}\text{C}) \pm 1 - 3^{\circ}\text{C}$ в окислительных, нейтральных средах и в вакууме, но имеет относительно низкую $E_t = 6,4 \text{ мкВ} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$. Для измерения температур, превышающих 2000°C , используют вольфрамовые термопары, например пару вольфрам — рений ТВР/20, один из электродов которой выполнен из сплава W + 5% Re, другой — из сплава W + 20% Re. Эта термопара имеет $E_t = 14 \text{ мкВ} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$ и предназначена для работы в водородсодержащих и нейтральных атмосферах, а также в вакууме. Отметим, что верхние значения указанных здесь диапазонов температур соответствуют кратковременным измерениям и наибольшим для данного вида термопары диаметрам проволок.

§ 26. ПРОВОДНИКОВЫЕ И РЕЗИСТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ

Промышленностью резистивные материалы выпускаются в «массивном» исполнении — в виде листов, лент, прутков, проволок, профилей и др. Технический прогресс в развитии радиоэлектронной аппаратуры и вычислительной техники, тесно связанный с решением вопросов их миниатюризации, потребовал изготовления и применения низкоомных и резистивных материалов в «миниатюрном» исполнении — в виде микропровода, пленок, фольги.

Микропровода. Их свойства в значительной степени определяются способом получения.

Фильберный микропровод (ФМП) получают путем волочения исходной металлической проволоки через отверстия в специальном волочильном инструменте — волоках (фильерах), выполненных, как правило, из сапфира или алмаза (см. рис. 12, б).

Таким способом получают микропроволоку диаметром 15 мкм и выше. Получение ФМП более тонких сечений затруднено в силу ряда причин технологического характера, а также в связи с малой разрывной прочностью сверхтонких проводов. Так, нагартованный

микропровод диаметром 15 мкм с пределом прочности 500 МПа имеет разрывное усилие $F_{\text{разр}} = 0,01 \text{ Н}$; разрывное усилие отожженного микропровода составляет доли грамма.

Полученный волочением микропровод покрывают тонким (толщиной от нескольких мкм до нескольких десятков мкм) слоем электроизоляционной эмали. Минимальный диаметр ФМП после эмалирования равен 20 мкм.

В некоторых случаях используют остеклованный микропровод. Это — фильерный провод (из Ni, Cu, W, константана, хромеля, алюминия и других материалов), имеющий диаметр 25—250 мкм, покрытый слоем стекла таким образом, что его внешний диаметр был равен 1,1—2 диаметрам металлической жилы. Достоинством остеклованного микропровода является повышенная по сравнению с эмалированным электрическая прочность изоляции (при их равных толщинах), но ему присущи все недостатки фильерного провода и специфические недостатки стеклянной изоляции.

Фильерный микропровод из меди и алюминия марок МО, МОб, А95 применяют в качестве обмоточного в различного рода микрокатушках, микротрансформаторах, микродвигателях и т. п. Для работы медного ФМП при температурах выше 150°C необходимы дополнительные меры по защите его поверхности от окисления; с этой целью перед эмалированием на поверхность провода наносят тонкий слой олова, серебра или никеля, облегчающих к тому же его последующую пайку.

Фильерный микропровод из алюминия и золота марки Зл999 широко используют в качестве выводов полупроводниковых приборов и интегральных схем. При этом недостатком является высокая стоимость золота и низкая механическая прочность алюминия, снижающая надежность соединений.

Чтобы избежать отмеченных недостатков, было предложено использовать вместо чистого алюминия двойные сплавы Al—Si, Al—Mg, Al—Cu, содержащие до 1% легирующих элементов. Такие сплавы обладают повышенной прочностью (а ФМП из них — повышенной надежностью), хорошей свариваемостью, достаточно высокой коррозионной стойкостью при незначительном снижении электропроводности (по сравнению с чистым Al).

Закалка позволяет увеличить прочность ФМП из сплава Al—Mg до 550 МПа, Al—Cu до 490 МПа, Al—Si до 420 МПа при $\delta = 2\%$; ρ увеличивается до $3,5 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$. Последующий отпуск дает возможность увеличить пластичность, но при этом снижается прочность. Во избежание резкого разупрочнения такого ФМП при последующей сварке его предварительно отжигают при температурах 220—240°C в течение 15—20 мин, после чего $\sigma_b \approx 260 \text{ МПа}$, а $\delta \approx 10\%$; ρ снижается до $2,9 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$.

Фильерный микропровод (часто остеклованный) используют в конструкциях миниатюрных терморезисторов; для этих целей необходим провод диаметром 40—50 мкм из Pt и Cu и диаметром до 20 мкм — из W. Для производства миниатюрных катушек сопротивлений и постоянных резисторов применяют ФМП из раз-

личных резистивных сплавов. В промышленном производстве освоены ФМП из константана и манганина, нихромов Х20Н80, Н80ХЮД, Х20Н75Ю, сплавов Х30Н60Г10, Х27Н63Г10, Х12Ю5ФМ, Х12Ю9 и др. Сложнолегированные сплавы имеют $\rho = (130 \div 160) \times 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, $\text{TK}_\rho = \pm 3 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; сопротивление проводов при диаметре 20 мкм достигает $5 \text{ кОм} \cdot \text{м}^{-1}$. Для термокомпенсации резисторов из ФМП с положительным TK_ρ , используемых в прецизионных электронных схемах, разработаны ФМП с отрицательным TK_ρ на базе системы Ni—Mn—Cr.

К достоинствам ФМП необходимо отнести относительно простую технологию производства и возможность его намотки на каркасы, имеющие диаметры, равные трем—пяти наружным диаметрам провода. Иными словами, ФМП диаметром 20 мкм может быть намотан на каркас, имеющий диаметр 60—100 мкм.

Недостатками тянутого микропровода являются неровности поверхности, наличие на ней царапин и заусенцев, нестабильность толщины и механических свойств по длине. Фильерный МП имеет тенденцию к осевому скручиванию и завиванию (возможно, из-за неоднородности внутренних напряжений, вызванных пластической деформацией). При диаметре ФМП, равном 20 мкм, максимальное его сопротивление не превышает $5 \text{ кОм} \cdot \text{м}^{-1}$, что ограничивает номиналы резисторов величиной порядка 10^5 Ом ; увеличения номинала можно достигнуть либо уменьшением диаметра ФМП, что приводит к уменьшению его надежности, либо увеличением длины наматываемого провода, но тогда снижается миниатюризация.

Многих отмеченных недостатков нет у литого микропровода в стеклянной изоляции (ЛМП). Принцип получения ЛМП по методу проф. А. В. Улитовского состоит в вытягивании из размягченной стеклянной трубки капилляра, заполняемого расплавленным металлом или сплавом (рис. 32).

Стеклянная трубка 1 с наружным диаметром 10—15 мм и толщиной стенок 0,9—1,4 мм заполняется исходным металлом или сплавом 2. Под действием источника токов высокой частоты 4 происходит плавление загруженного металла и образование микрованны 3; за счет теплоотдачи от металла происходит нагрев стекла и его размягчение. Размягченное стекло вытягивают, при этом образуется капилляр, внутренний диаметр которого может достигать долей микрометра, а толщина стенки — нескольких микрометров; капилляр, за счет создаваемого в нем разрежения, при вытягивании заполняется жидким расплавом из микрованны. После прохождения через устройство принудительного охлаждения 5 получают композиционную стеклометаллическую нить 6,

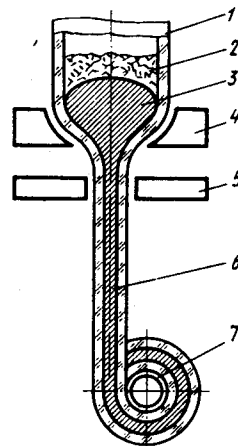


Рис. 32. Схема получения литого микропровода в стеклянной изоляции

состоящую из одновременно сформированных токопроводящей жилы и стеклянной изоляции. Полученный таким образом литой микропровод в стеклянной изоляции наматывается на бобину приемного механизма 7.

Свойства ЛМП зависят от многих переменных факторов — состава микропровода, состава стекла, скорости вытягивания капилляра, диаметра жилы, интенсивности охлаждения и т. п. Например, с уменьшением диаметра манганиновой жилы от 12 до 4 мкм и связанных с этим эффектов его $\sigma_v \approx 600 \div 1000$ МПа. В среднем σ_v жилы ЛМП примерно вдвое выше σ_v фильерной проволоки из того же материала; ряд металлов и сплавов, упрочнясь, сохраняет все же хорошую пластичность. Отмечается рост удельного электросопротивления жилы (иногда — в 2—3 раза по сравнению с ρ исходного материала), уменьшение абсолютной величины положительного TK_p и появление отрицательного. Взаимодействие пары металл — стекло влияет на температурную и временную стабильность электрических свойств, электрическую прочность стеклянной изоляции, влагостойкость и т. п.

Для повышения стабильности свойств ЛМП подвергают специальной термической обработке, чаще всего — стабилизирующему отжигу при температурах от 100 до 550°C.

Отличительными особенностями ЛМП являются повышенная термо-, влаго- и химическая стойкость, хорошие электроизоляционные свойства, повышенная электрическая прочность, отсутствие поверхностных дефектов на жилах и др.

Литые микропровода выпускают как с низкоомными, так и с высокоомными жилами, имеющими в основном диаметры от 3 до 20 мкм, хотя в отдельных случаях они могут быть уменьшены до долей или увеличены до сотни микрометров; толщина стеклянной изоляции колеблется от 1 до 15 мкм.

Низкоомные ЛМП выпускают с жилами из Cu и Al. Их применяют при изготовлении микротрансформаторов, микродвигателей, миниатюрных катушек индуктивности, звуковых катушек, катушек отклоняющих систем ЭЛТ и т. д.; медный ЛМП используют для изготовления коаксиальных кабелей с внешней токопроводящей оболочкой толщиной 0,2—1 мкм, полученной вжиганием чистого Au в стеклянную поверхность. ЛМП с жилами из Cu и Ni используют в качестве миниатюрных и малоинерционных терморезистивных датчиков, имеющих широкий диапазон номиналов. Никелевый ЛМП применяют в конструкциях теплоэлектрических датчиков давления (разрежения); ЛМП на базе Cu и Al используют в качестве плавких вставок в слаботочных предохранителях. ЛМП с жилами из Cu, Ag, Au, Pt, Pb, Sn применяют в качестве электродов для физиологических исследований. Известны и другие применения ЛМП на базе чистых металлов: из Au — электрические выводы транзисторов и микросхем, из Cu — обмотки ЗУ на ферритовых сердечниках для ЭВМ и т. д.

Широкое распространение получили ЛМП с жилами из высокоомных материалов. Их применяют для изготовления резисторов,

магазинов сопротивлений, высоковольтных делителей напряжения, термопреобразователей и т. д.

В качестве материала жил применяют манганин и константан, нихромы Х20Н80, Х80ХЮФ, сплавы Х20Н75ЮД, сплавы Х30Н60Г10, Х27Н63Г10 и ряд других.

Манганиновый ЛМП с жилами диаметром 3—15 мкм имеет следующие характеристики: $TK_p = (\pm 1,5 \div \pm 6) \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, сопротивление $(3 \div 150) \text{ кОм} \cdot \text{м}^{-1}$, разрывное усилие $F_{\text{разр}} = (0,03 \div 0,1) \text{ Н}$. Интервал рабочих температур — $(-60 \div +80^\circ\text{C})$. ЛМП из сплавов Х30Н60Г10 и Х27Н63Г10 при диаметре жилы 3—20 мкм и внешнем диаметре 12—35 мкм имеет $TK_p = \pm 5 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $R_{\text{пог}} = 5 \div 180 \text{ кОм} \cdot \text{м}^{-1}$, $F_{\text{разр}} = 0,04 \div 0,25 \text{ Н}$.

Манганин и сплавы Х30Н60Г10 и Х27Н63Г10 применяют для изготовления миниатюрных резисторов и схемных элементов сопротивления с $R_{\text{ном}} = 10^3 \div 10^7 \text{ Ом}$. Один из недостатков этих сплавов — посредственная воспроизводимость состава и свойств. С этой точки зрения более предпочтителен разработанный специально для ЛМП никелевый сплав Ц, содержащий около 13% Mn, 9% Cr, 7% Si, 1% Ce, 0,5% Pt и 0,2% В. Этот сплав имеет $TK_p = 1 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ и повышенную температурную стабильность — до 280°C.

Для резисторов из ЛМП в прецизионной аппаратуре необходимы термокомпенсационные материалы, снижающие или полностью исключаящие температурную погрешность, вызываемую положительным TK_p резисторов и межсоединений. С этой целью на основе систем Cu—Mn—Si, и Cu—Ga—Mn были разработаны сплавы, позволяющие получать ЛМП с отрицательным $TK_p = (250 \div -400) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, с удельным сопротивлением, достигающим $(210 \div 350) \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ и с сопротивлением до $160 \text{ кОм} \cdot \text{м}^{-1}$.

Одной из привлекательных сторон ЛМП является возможность получения, путем уменьшения диаметра жилы и соответствующего подбора ее состава, погонных сопротивлений, недостижимых для фильерного микропровода. С этой целью были специально разработаны сплавы на базе системы Ni—Cr—Si с редкоземельными металлами (РЗМ). Из сплавов Н8ХС и Н10ХС, содержащих 8—10% Cr, 10—12% Si, 0,5% Ce и 0,8% La, получены ЛМП с жилами диаметром 1,5—3 мкм, имеющими $\rho = 140 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, $R = 160 \div 1250 \text{ кОм} \cdot \text{м}^{-1}$, что позволило изготавливать резисторы с номиналами до 10^7 — 10^8 Ом . Еще более высокое сопротивление — до $2500 \text{ кОм} \cdot \text{м}^{-1}$ — получено у ЛМП из сплава Н50ХС, содержащего 20—21% Cr, 6,5—7% Si, и также добавки Pt, Y, Ca. TK_p этого сплава составляет $\pm (3 \div 8) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ и сохраняется в широком интервале температур. Применение этого сплава позволило получить резисторы с R до 200 МОм. Отличными эксплуатационными характеристиками обладают и безмарганцевые сплавы на основе кобальта. ЛМП из указанных сплавов имеют необходимую прочность и технологичность при намотке изделий и пайке контактных узлов. Намотка ЛМП осуществляется на каркасы, имею-

щие диаметры, равные 100—150 внешним диаметрам провода; уменьшение диаметра каркаса сдерживается опасностью растрескивания стеклянной изоляции; во избежание такой опасности в ряде случаев прибегают к намотке с подогревом.

Для пайки контактных узлов необходимо удалить с ЛМП стеклянную изоляцию, для чего применяют химические и механические методы.

В качестве жил ЛМП принципиально могут быть использованы не только металлические, но и неметаллические материалы. Назовем в качестве примера ЛМП с жилами из соединения AuCd

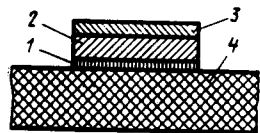


Рис. 33. Схема тонкопленочного проводника резистора:

1 — нижний адгезионный слой (подслой); 2 — основной проводящий слой; 3 — верхний (защитный слой); 4 — диэлектрическая подложка

с $\rho \approx 200 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ и TK_p в интервале температур 20—100°C, равно $(4,8 \div 6,7) \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$; из соединения FePd_3 с $\rho \approx 180 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ и $\text{TK}_p = (6,8 \div 7,9) \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$; из твердого раствора соединений Bi_2Te_3 — Bi_2Si_3 с $\rho = (5600 \div 9200) \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, $\text{TK}_p = (2,1 \div 2,7) \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Решающий шаг в микроминиатюризации аппаратуры был сделан с применением пленочной техники. При этом потребовалось комплексное решение многих проблем. Выполнены фундаментальные исследования по физике тонких пленок, постоянно совершенствуются способы их нанесения и последующей обработки, для исследования свойств

пленок используется самая совершенная электрофизическая аппаратура.

Металлические пленки. Их используют в различных типах микросхем в качестве проводников, резисторов, контактных площадок, индуктивных, емкостных и других элементов (рис. 33). Разработка ВЧ- и СВЧ-микросхем потребовала создания проводящих микрополосковых линий и узлов на их основе. В высокочастотных устройствах, предназначенных для преобразования сигналов малой мощности, применяют микроэлектронные лампы, электроды которых сформированы из пленок.

Резисторы могут составлять основную долю элементов пленочных микросхем, а в состав последних входят также проводники и контактные площадки. Поэтому (а также с учетом того, что емкостные, индуктивные и терморезистивные элементы ИМС выполняются из низкоомных, а нагревательные — из высокоомных материалов) основное внимание будет уделено проводниковым и резистивным пленкам.

В общем случае пленочные микросхемы представляют собой многослойные композиции, включающие проводниковые, полупроводниковые и диэлектрические слои, находящиеся в непосредственном контакте. В связи с этим конечные характеристики элементов и микросхем в целом зависят от соотношения свойств упомянутых слоев. Свойства слоев зависят от свойств исходных материалов, использованных для их формирования, технологии

формирования, последующей обработки, условий хранения и эксплуатации и т. п.

Процесс получения пленочных структур включает в себя следующие основные этапы: подготовку подложки, нанесение пленки, формирование рисунка, термическую обработку, присоединение контактов, контроль и подгонку номиналов, корпусную и бескорпусную герметизацию.

Наносят металлические пленки на подложки различными способами — химическим осаждением из газовой фазы, вакуумно-термическим испарением, катодным и ионно-плазменным распылением, вжиганием паст и некоторыми другими. Выбор конкретного способа нанесения зависит от многих переменных факторов. Наиболее распространенными способами нанесения *тонких пленок* (их толщина лежит в пределах долей единиц мкм) являются испарение и распыление в первую очередь ввиду их технологической совместимости с другими операциями изготовления интегральных тонкопленочных схем. Но даже в пределах одного метода существует множество факторов, влияющих на качество пленок и надежность микросхем. Такими факторами являются: материал и состояние поверхности подложки — микроструктура (аморфная, поликристаллическая, монокристаллическая), наличие или отсутствие на поверхности оксидных пленок, загрязнений и посторонних включений, наличие дефектов кристаллического строения, шероховатость (класс чистоты), температура нагрева подложки $t_{\text{под}}$ и т. д.; состояние остаточной газовой среды — ее состав и остаточное давление $P_{\text{ост}}$; скорость осаждения $v_{\text{ос}}$; свойства испаряемого материала — исходный состав, чистота по примесям, способность к взаимодействию с компонентами остаточной вакуумной среды и газовой атмосферы, с материалом подложки и др. Эти факторы влияют на прочность схватывания (*адгезии*) пленки с подложкой, элементный состав пленки, характер полученной микроструктуры, тип и плотность дефектов кристаллического строения, наличие упругих напряжений в пленке, а через них — на свойства пленок — значение ρ , значение и знак TK_p , временную стабильность, надежность, долговечность.

В качестве подложек для изготовления тонкопленочных схем используют: стекла, керамику, ситалл и фотоситалл, синтетический сапфир и др. Каждый из них обладает своими достоинствами и недостатками: стекло обладает низкой теплопроводностью; керамика — более теплопроводна, но плохо поддается полировке, что очень важно, так как поверхность подложек перед нанесением пленки должна иметь шероховатость не хуже 14-го класса чистоты, с высотой гребешков рельефа не более 25 нм; ситалл обладает хорошей обрабатываемостью, его электрическая прочность не уступает керамике, а механическая — выше, чем у стекла, и т. д. В случае полупроводниковых микросхем подложками являются монокристаллы кремния с нанесенными на них изолирующими окисными слоями.

Температура подложки $t_{\text{под}}$, наряду со скоростью осаждения,

определяет условия кристаллизации пленки, а с учетом состава пленки — и ее микроструктуру.

Вследствие того, что напыление пленок производят на подложки, температура которых значительно ниже, чем температура кристаллизации металла, формирование пленок идет в условиях сильного переохлаждения, в них появляются многочисленные избыточные дефекты-вакансии, их комплексы, дислокации, межфазные и межзеренные границы, поры и др.

Вследствие того, что при охлаждении пленок имеет место изменение их линейных размеров, отличное от изменения размеров подложки, в пленках могут возникать сильные внутренние напряжения, приводящие к короблению подложки, изменению свойств пленок, нарушению их адгезии к подложке, отслаиванию от нее, растрескиванию, разрывам, в результате — к выходу схем из строя.

В связи с многочисленными эффектами, влияющими на состояние пленок, наблюдаются некоторые особенности их электрических свойств. Прежде всего — это увеличение ρ пленки по сравнению с ρ массивного материала того же состава; ρ пленки описывается соотношением

$$\rho_{пл} = \rho(1 + c/h),$$

где c — экспериментально найденная величина.

Полное сопротивление пленки $R = \rho_{пл}(l/s)$ или $R = \rho_{пл}[l/(bh)]$, где b и l — соответственно длина и ширина пленки. Если на поверхности пленки выделить квадрат со стороной $l=b$, то свойства пленки можно охарактеризовать ее поверхностным сопротивлением:

$$R_s = R_{\square} = \rho_{пл}/h.$$

Поверхностное электросопротивление пленок имеет размерность Ом на квадрат (Ом/кв или Ом/□).

Другой особенностью электрических свойств металлических пленок, связанной с их внутренним строением, является переход, при определенной их толщине h , знака TK_p через ноль и изменение его на противоположный (рис. 34).

В связи с этим появляется возможность формирования высокостабильных по температуре пленок определенной толщины, у которых $TK_p \approx 0$.

Реальные условия образования пленок являются причиной их временной и температурной нестабильности. С течением времени наблюдаются самопроизвольные изменения электрических свойств пленок — уменьшение ρ и R_s , увеличение TK_p ; это явление называют *естественным старением* пленок. С целью исключения эффектов, связанных с естественным старением, свеженанесенные пленочные структуры подвергают *искусственному старению* (стабилизации) — отжигу при определенных температурах.

Низкоомные пленки. Основными критериями, определяющими выбор материала для тонких пленок, являются: низкое ρ , способность к адгезии с подложкой, к химическому травлению (для формирования рисунка фотолитографическим методом), совместимость с другими материалами в микросхеме, способность к сварке и пайке (для присоединения внешних выводов), коррозионная стойкость, температурная и временная стабильность, малая чувствительность к изменениям электрического режима работы и т. д.

В качестве проводниковых могут использоваться пленки из Cu, Au, Ag, Al. Золото вследствие своей высокой коррозионной стойкости чаще всего используют в качестве внешнего слоя многослойных структур для защиты схемы от окисления (особенно — для работы при повышенных температурах) и для приварки микропроволочных выводов. Пленка Al_2O_3 , образуемая на алюминии, способствует улучшению его адгезии с подложкой и служит внешней защитой от окисления.

Толщина проводящих пленок изменяется обычно от одного до нескольких мкм, ширина — от 10 до 100 мкм, расстояние между проводящими дорожками — от 10 до 100 мкм, общая их длина в составе современной микросхемы может превышать 1 м. Температура отжига зависит от материала пленки и для Cu, например лежит на уровне 250°C.

Для получения однослойных проводящих структур чаще других используют алюминий (преимущественно А999), обладающий хорошей адгезией к подложке и простотой технологии его нанесения. Алюминий широко используют при изготовлении полупроводниковых приборов и интегральных схем для формирования соединений между их элементами, омических контактов, контактных площадок и др. Пленку наносят на подложку, разогретую до $\approx 200^\circ\text{C}$. Отжиг пленок выполняют при $t = 100 \div 500^\circ\text{C}$. Температуру отжига выбирают с учетом ряда конкретных условий. Сопротивление однослойных проводящих пленок лежит в пределах $0,02 \div 0,05 \text{ Ом}/\square$.

В ряде случаев, однако, однослойные пленки не удовлетворяют поставленным требованиям (например, по прочности адгезии, электрическому режиму работы и др.), и тогда прибегают к нанесению многослойных пленок. Вначале наносят слой из Cr, Ni, никрома, Ti, Mo, W, Ta толщиной 10—30 нм, отличающийся высокой прочностью адгезии к подложке (в несколько раз прочнее, чем у алюминия). На этот адгезионный слой («подслой») наносят собственно проводящий слой из Al, Cu, Ag, Au толщиной

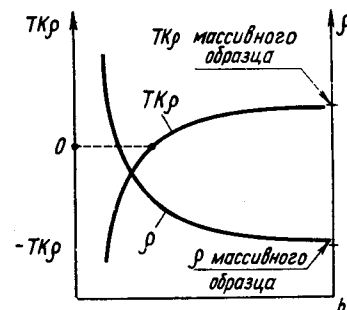


Рис. 34. Характер изменения ρ и TK_p пленок в зависимости от толщины

1—5 мкм. Если проводящий слой выполнен из Ni, Ag, Au, Pt, Pd, на него наносят дополнительный слой толщиной ≈ 1 мкм для защиты от внешних воздействий. Выбор материала слоев определяется рядом технологических и физико-химических соображений, в том числе возможностью взаимодействия слоев между собой. Сопротивление многослойных структур изменяется в пределах $0,02 \div 0,2$ Ом/□.

В связи с необходимостью экономии дефицитных металлов ведутся поиски их эффективной замены. Большое внимание уделяется системе медь — легирующий элемент, причем выбор легирующих элементов определяется их способностью увеличить адгезию меди, улучшить ее совместимость с другими материалами микросхем, повысить коррозионную стойкость, улучшить свариваемость (и это — при сохранении низкого ρ) и т. д. Легирование меди такими металлами, как Mn, Ni, Co, Pt, Ti, Mg, Cr, Al, Sn и др., может быть однокомпонентным и комплексным.

Интересные результаты были получены на пленках системы Cu—8% Sn, обнаруживших высокую стабильность электрических свойств и коррозионную стойкость. Медно-оловянные пленки обладают хорошей свариваемостью, паяемостью, а повышенная износостойкость позволяет использовать их и в качестве напыленных скользящих контактов.

Высокоомные пленки. К материалам для высокоомных пленок предъявляют повышенные требования по величине ρ и TK_p , их температурной и временной стабильности, рассеиваемой мощности и др.

Допустимая мощность рассеивания пленочного резистора $P_{\text{доп}}$ связана с удельной поверхностной рассеиваемой мощностью, зависящей от поверхностного сопротивления R_s , а также геометрией резистивного элемента — шириной b и длиной l . На практике ширина резистивной пленки равна 10—100 мкм.

На базе тонких резистивных пленок создают не только резисторы, входящие в состав той или иной микросхемы, но и монолитные резисторные схемы на различные номиналы, могущие встраиваться в состав соответствующих устройств. Отличительными чертами резисторных схем являются возможность обеспечения прецизионных параметров, удобство использования, малая стоимость.

Важное значение имеет точная подгонка номиналов резисторов. Ее осуществляют либо химическим травлением и окислением (анодированием) поверхности, либо изменением геометрических размеров различными методами — механическим, лазерным, электроэрозионным, электронно-лучевым, а в последнее время — и рентгенолитографическим. В зависимости от материала резистора и метода подгонки удается достигнуть отклонений от номинальных сопротивлений, лежащих в пределах 0,1—1% и менее.

Для уменьшения суммарного TK_p схемы применяют методы его компенсации, соединяя в определенной последовательности резисторы с положительным и отрицательным TK_p .

Современные пленочные резисторы могут быть выполнены из самых разнообразных материалов — чистых металлов, сплавов — твердых растворов, механических смесей, химических соединений, металлодиэлектрических композиций и т. п. Применение столь разнообразных материалов позволяет получать резисторы с широким диапазоном номиналов — от ≈ 10 до $\approx 10^9$ Ом.

Для стабилизации свойств резистивных пленок используют различные методы — термическую обработку, анодирование, электрическую тренировку и др.

Из чистых металлов для получения пленочных резисторов наиболее применимы Cr, Ti, Zr, W, Mo, Nb, Re, Ta.

Пленки из этих металлов наносят на подложки преимущественно методами катодного и ионно-плазменного распыления. Диапазон изменений поверхностного сопротивления резистивных пленок из чистых металлов достаточно широк — от ≈ 10 Ом/□ до $\approx 10^4$ Ом/□; значения TK_p в зависимости от толщины пленки могут быть и положительными, и отрицательными (см. рис. 34).

Большое распространение получили пленки из металлических сплавов, характеризующихся широким диапазоном величины сопротивления и TK_p . Для создания низкоомных пленочных резисторов (с R_s от долей до единиц Ом/□) используют медные сплавы, в частности на базе систем Cu—Mn—Ti и Cu—Sn—Ge. Пленки из них после вакуумного стабилизирующего отжига имеют $R_s = 0,5 \div 5$ Ом/□ при $TK_p = 5 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. В отдельных случаях такие пленки используют для замены Au в межсоединениях, контактных площадках, обкладках пленочных конденсаторов.

Достаточно широкий диапазон сопротивления, возможность обеспечения низкого ТКС, относительная простота нанесения пленок, последующей термообработки и лазерной подгонки явились причиной широкого применения нихромов для формирования высоконадежных пленочных резисторов и резисторных схем, в том числе и прецизионных. Обычно используют нихром, соответствующий стандартному составу Х20Н80. Истинный состав и свойства нихромовых пленок зависят от условий их нанесения, последующей обработки и эксплуатации. Массовая технология позволяет получать пленки с $R_s = 40 \div 400$ Ом/□ и $TK_p = \pm 30 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Отрицательный TK_p характерен для пленок с $R_s > 100$ Ом/□. Наиболее однородные и стабильные характеристики $R_s = 10 \div 100$ Ом/□, $TK_p = (10 \div 2) \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ удается получить при $t_{\text{под}} = 350 \div 400 \text{ } ^\circ\text{C}$. Для обеспечения высокой стабильности нихромовых пленок осуществляют их термостабилизацию в вакууме или в инертной атмосфере.

Для повышения R_s и снижения TK_p прибегают к легированию нихрома кремнием, алюминием, медью и некоторыми другими элементами.

Для получения тонкопленочных резисторов используют также сплавы сложных составов, например Х27К50ТМ, обладающий повышенной теплостойкостью и временной стабильностью. В отдельных случаях используют пленки на основе двой-

ных систем благородных и тугоплавких металлов Pt, Ru, Ir, Pd, Au, Ag с W, Re, Ta, Hf, Mo, Zn.

Для высокотемпературных пленочных резисторов наряду с упомянутыми выше тугоплавкими металлами используют тугоплавкие сплавы на ренийевой основе, имеющие высокий уровень R_s и способные длительно работать при $t = 500-600^\circ\text{C}$.

Как видно из сказанного выше, R_s металлических и металлосплавных пленок ограничивается, как правило, уровнем порядка нескольких кОм/□, в целом ряде случаев недостаточным. В связи с этим широкое распространение получили так называемые металлосилицидные и керметные пленки.

Металлосилицидные пленки названы так потому, что в их состав входят элементы, например, Cr, Ni, Fe, Co, образующие химические соединения — *силициды* — с кремнием, также входящим в их состав. Такие пленки имеют $R_s = 5-10^8$ Ом/□. Двойные металлосилицидные пленки (состоящие из кремния и одного какого-то металла) могут содержать от 15 до 96% Si (по массе).

Отличительными особенностями силицидных пленок являются: прочная адгезия к подложке; температурная и временная стабильность, лучшая, чем у нихрома; возможность точной подгонки сопротивлений. Все это позволяет использовать их для формирования прецизионных высокостабильных пленочных резисторов.

Кроме двухкомпонентных, используются также многокомпонентные системы, например типа РС («резистивные сплавы»), состоящие из 54% Si, 38% Cr, 9% Ni и 69% Si, 30% Cr, 5% Fe и иногда включающие вольфрам.

Структура пленок может быть различной — от аморфной до крупнокристаллической, в ней кроме силицидов могут иметь место и оксиды типа SiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , WO_3 и т. п.; все это зависит от конкретных условий нанесения и обработки пленок — состава исходного сплава, состава среды, скорости нанесения пленки, температуры подложки, температуры отжига и т. д. Например, пленки из сплава РС3710, напыленные на ситалл с $t_{\text{под}} \leq 350^\circ\text{C}$, имеют аморфную структуру с $R_s \approx 600$ Ом/□ и отрицательный $\text{TK}_p = -2 \cdot 10^{-4}^\circ\text{C}^{-1}$. Увеличение температуры подложки, способствующее переходу структуры от аморфной к поликристаллической, приводит к постепенному увеличению R_s за счет увеличения в структуре относительной доли CrSi_2 , а также — к повышению TK_p и его переходу от отрицательных значений к положительным: при $t_{\text{под}} = 400^\circ\text{C}$ $R_s = 1000$ Ом/□, $\text{TK}_p \approx 0$; при $t_{\text{под}} = 525^\circ\text{C}$ $R_s = 1200$ Ом/□, $\text{TKC} = +4 \cdot 10^{-4}^\circ\text{C}^{-1}$. А вообще пленки из сплавов типа РС имеют $R_s = 5-5 \cdot 10^5$ Ом/□, $\text{TK}_p = (0,3-15) \cdot 10^{-4}^\circ\text{C}^{-1}$.

Высокой стабильностью свойств обладают *керметные* (керамико-металлические) пленки, представляющие собой смеси диэлектрических (керамических) составляющих SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , стекла, ситалла и др., с проводниковой фазой, состоящей из металлов Au, Cr, Re, сплавов типа нихрома, силицидов хрома и др. Микроструктура керметов состоит из проводящих частиц, окруженных

прослойками аморфных или кристаллических оксидов. К числу наиболее распространенных керметных систем относятся: система Cr-SiO_2 с содержанием SiO_2 от 10 до 60%, которая при R_s до 10 кОм/□ обладает $\text{TK}_p = (\pm 1,4) \cdot 10^{-4}^\circ\text{C}^{-1}$ и высокой стабильностью свойств; система $\text{Cr-SiO}_2 + (40-80)\%$ ситалла, обеспечивающая получение R_s до 10^6 Ом/□ при $\text{TK}_p = -(7-10) \cdot 10^{-4}^\circ\text{C}^{-1}$; широко известен кермет на базе сплава РС4800 и стекла, имеющий $R_s = (0,5-10)$ кОм/□, $\text{TK}_p = (2-6) \cdot 10^{-4}^\circ\text{C}^{-1}$.

Для получения высокотемпературных керметных пленок используют системы $\text{Re-Al}_2\text{O}_3$ и $(\text{Re}+\text{W})-\text{Al}_2\text{O}_3$, обеспечивающие получение R_s до 100 кОм/□, $\text{TK}_p \leq 1 \cdot 10^{-3}^\circ\text{C}^{-1}$.

Важную роль в обеспечении работоспособности микросхем играют материалы их *контактных площадок*. Чаще всего это — золотая пленка толщиной $\approx 1-2$ мкм (на нихrome, кермете, сплавах РС, нитриде тантала и пр.), под которую, для предотвращения взаимодействия между материалами резистора и контактной площадки, наносят разделительный слой из Cr, Ti, Ni, Cr толщиной 0,25—0,5 мкм. Используется также алюминий (на сплаве Ti+Al, кермете Al+ Al_2O_3 и т. д.) толщиной до 1 мкм, который для защиты от воздействия внешней среды анодируют на толщину ≈ 10 нм. Иногда применяют специальные материалы, например бронзу БрНМцТ 5—2—0,1 и т. п.

Формирование проводников, резисторов, конденсаторов и контактных площадок в микросхемах осуществляется также на базе так называемых *толстых пленок* (толщиной 10—70 мкм), наносимых на подложку методом трафаретной печати или шелкографии (сеткографии) в виде предварительно подготовленных паст, подвергающихся затем сушке и обжигу (вжиганию) в подложку. Главные достоинства толстопленочной техники: все технологические приемы осуществляются в воздушной среде и не требуют дорогостоящего электровакуумного оборудования, а простота технологии обеспечивает возможность ее автоматизации. В результате обеспечивается высокая производительность процесса и относительно низкая цена толстопленочных схем, что в совокупности с высокой надежностью является причиной все возрастающего их применения; на базе толстых пленок создаются, например, резисторные и резисторно-емкостные микросборки.

Подложки для толстопленочных схем должны обеспечивать прочную адгезию, хороший теплоотвод, механическую прочность системы, стойкость к высоким температурам при вжигании паст и к химическим воздействиям при фотолитографических процессах.

Могут быть использованы подложки из стекла и керамики, но по совокупности свойств предпочтительна керамика, в особенности высокоглиноземистая (*алюмооксидная*) 22ХС, бериллиевая (*берокерит*) и др. Недостаток керамики в применении к подложкам тонкопленочных микросхем — плохая шлифуемость — для толстопленочных таковым не является, так как в последнем случае шероховатость поверхности должна соответствовать 8—9-му

классам чистоты с высотой гребешков неровностей 0,3—1,2 мкм. Слишком малая шероховатость поверхности приводит к снижению прочности адгезии. В отдельных случаях используют подложки из титанатов бария (TiBa_2O_5) и циркония, шпинелей, нержавеющей стали с эмалевым или фарфоровым покрытием и др. Выбор материала подложки определяется также конкретными условиями работы схемы — мощностью, рабочей частотой и др. Толщина подложек колеблется, как правило, в пределах 0,25÷1 мм. Проводящие и резистивные пасты, наносимые на подложку, включают функциональный электропроводящий материал (наполнитель) — порошки металлов, сплавов, оксидов с диаметром частиц до 5 мкм; связующий диэлектрик (фритту) — порошки легкоплавких свинцово-боросиликатных стекол с примесями Bi, Cd и других элементов (d -частиц 1—3 мкм); органический пластификатор, обеспечивающий необходимую вязкость паст — этилцеллюлозу, вазелин и пр. На долю твердых составляющих приходится $\approx 2/3$, а на долю пластификаторов $\approx 1/3$ объема пасты. У паст для проводниковых пленок это соотношение сильно изменяется в пользу наполнителя (до 85—90%).

Нанесение (печать) осуществляют механическим способом — продавливанием (экструзией) пасты с помощью специального инструмента — ракеля — через соответствующий трафарет, выполненный в виде сетки из капрона, нейлона и стальной проволоки или в виде маски из фольги. Пасты должны обладать заданной вязкостью, с одной стороны, обеспечивающей их продавливание через трафарет, а с другой — препятствующей растеканию по подложке.

После нанесения, для формирования окончательных свойств, пасту сушат и обжигают в многослойных конвейерных печах. Сушку осуществляют при $t = 125 \div 150^\circ\text{C}$ с целью удалить легколетучие составляющие органического растворителя. Температура и длительность обжига зависят от состава пасты. При обжиге происходит выгорание нелетучих остатков органики и размягчение фритты, которая смачивает проводящие частицы, как бы растворяя их, и припекается к подложке (вжигается в нее) так, что при охлаждении обеспечивается их прочный контакт. Температура вжигания проводящих паст лежит обычно в пределах 750—1000°C, резистивных — 500—850°C; длительность — соответственно 40—70 и 20—45 мин.

Если ТКР подложки и пленки сильно отличаются, а прочность их адгезии достаточно высока, то при охлаждении структуры в месте их контакта могут возникнуть сильные внутренние напряжения, способные привести к разрушению приповерхностного слоя подложки и отслаиванию от нее пленки.

После вжигания к контактным площадкам пайкой или термокомпрессионной сваркой присоединяют внешние выводы, производят контроль параметров и подгонку номиналов, после чего осуществляют корпусную или бескорпусную герметизацию схемы. Для пайки применяют либо стандартные припои, например

ПОС-61, либо специальные, например на базе системы Pb—Ag—Zn. Подгонку номиналов осуществляют воздушно-абразивным, механическим, лазерным или электронно-лучевым методом.

Толстые пленки являются, таким образом, металлокерамической механической смесью, электрофизические свойства которой зависят от соотношения объемов проводящей и диэлектрической фаз, их природы, размера функциональных частиц, расстояния между ними.

Проводниковые толстые пленки должны удовлетворять тем же требованиям, что и тонкие (см. выше), в качестве наполнителя в них используют порошки благородных металлов Au, Pt, Ag, Pd.

Обобщенные характеристики толстопленочных проводников: $R_s = 0,001 \div 0,3 \text{ Ом/□}$, $\text{TK}_p = (2,5 \div 30) \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $h = 10 \div 25 \text{ мкм}$, $b = 100 \div 125 \text{ мкм}$ (иногда и больше). Основное направление исследований в этой области — замена дорогостоящих благородных металлов на неблагородные Ni, Cu, Al, W, Mo и др. Задача эта непростая, так как для высокотемпературной обработки этих металлов обязательно требуются контролируемые защитные газовые среды, что неминуемо должно привести к усложнению и удорожанию технологии, снижающим преимущества толстопленочной техники.

Толстые резистивные пленки имеют широкий диапазон R_s — от 1 до 10^7 Ом/□ (что дает возможность получать резисторы с $R_{\text{ном}} = 1 \div 10^9 \text{ Ом}$), $\text{TK}_p = (\pm 0,5 \cdot 10^{-4}) \div (\pm 3 \cdot 10^{-4}) \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. В качестве функционального материала в них используют: порошки твердых растворов типа Pd+Ag и Ru+Ir, механические смеси металлов и оксидов типа Ag+PdO, Pt+IrO₂, Ag+Pd+PdO и др. Широкое распространение нашли резисторы на основе оксида рутения RuO₂, имеющего положительный ТКР. Стехиометрический RuO₂ имеет $\rho_{20} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ Ом} \cdot \text{м}$. Отклонения от стехиометрии влияют на величины ρ и ТКР. Варьируя состав и количество наполнителя и связующего, размеры частиц и параметры процесса вжигания, получают резисторы на основе RuO₂ с $R_s = 60 \div 10^5 \text{ Ом/□}$.

Для стабилизации структуры и изменения ρ и ТКР в пасту, содержащую RuO₂, вводят модифицирующие добавки CdO, TiO₂, MnO₂, Nb₂O₅; например введение Nb₂O₅, имеющего отрицательный ТКР, дает возможность получить после вжигания $R_s = (25 \div 1,3) \times 10^6 \text{ Ом/□}$, $\text{TK}_p = (-0,8 \div +3,7) \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Толстопленочные схемы наряду с достоинствами обладают и недостатками: меньшая прецизионность (точность номиналов) и более высокий уровень шумов (при сравнимой температурной и временной стабильности), необходимость, в ряде случаев, использовать дефицитные материалы, нагрев до высоких температур при вжигании и др.

Повышение прецизионности может быть обеспечено более строгой технологической дисциплиной на всех этапах технологического процесса.

С целью снижения затрат на материалы разрабатываются резистивные пасты на основе оксидов In, Tl, Cd, а также порошков Ni, Cu, Al, W, Mo и их оксидов; при этом необходимо решить комплекс проблем.

Описанные выше проволочные и пленочные резисторы, при всех их достоинствах, обладают некоторыми недостатками, преодолеть которые не удастся. Так, проволочные резисторы имеют относительно большие габаритные размеры, большую индуктивность, осложняющую их работу на высоких частотах, недостаточную технологичность. Повышенная плотность дефектов в напыленных тонких пленках является причиной их временной нестабильности и шумов, возрастающих с увеличением R_s ; отжиг полностью этих дефектов не устраняет. Шумы толстых металлокерамических пленок еще выше, чем тонких, и т. п.

Отмеченных недостатков практически нет у *фольговых резисторов*, находящих все более широкое применение. Металлическая фольга, например нихромовая, толщиной до 25 мкм с помощью термостойких клеев наклеивается на диэлектрическую (чаще всего стеклянную) подложку, толщина которой равна 100—1000 толщине фольги; в качестве подложек могут быть использованы металлические пластины с эмалевым покрытием. Затем методом химического или электрохимического травления формируют рисунок резистора и дополнительную подгонку его толщины. В последнее время для формирования рисунка с успехом используют ионное травление.

Особенность фольговых резисторов — отсутствие в них внутренних упругих напряжений, свойственных напыленным тонким пленкам, однородность микроструктуры, низкий $TК_p$. Последний обеспечивается применением легированного нихрома и достигает уровня $(1 \div 2,5) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. В специальных случаях может быть достигнут $TК_p$, не превышающий $0,25 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ в интервале температур $-55 \div +125^\circ\text{C}$. Номинальные значения сопротивления фольговых резисторов определяются материалом фольги и геометрией элементов и лежат в пределах $1—10^5 \text{ Ом}$. По стабильности свойств фольговые резисторы на 1—2 порядка превосходят другие типы резисторов, а их стоимость (при сравнимых характеристиках) ниже, поскольку для их изготовления не требуются дефицитные материалы, а технология предполагает применение групповых методов. Есть все основания предполагать, что их применение возрастет, особенно в высокоточной электронной аппаратуре.

Контрольные вопросы

1. Как изменяется удельное электросопротивление металлов с увеличением температуры?
2. Какие металлы применяются в качестве проводников?
3. Какой принцип измерения температуры с помощью термометра сопротивления?
4. Какие сплавы применяются для изготовления резисторов?
5. Какие сплавы применяются для изготовления нагревателей?

6. Какой принцип измерения температуры с помощью термопары?
7. Где применяется литой микропровод в стеклянной изоляции?
8. В каких единицах измеряется сопротивление тонких пленок?
9. Какие материалы применяются для изготовления низкоомных пленок?
10. Какие материалы применяются для изготовления пленочных резисторов?

ГЛАВА IV

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

§ 27. СВОЙСТВА И ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Полупроводниковые материалы применяются для изготовления приборов и схем микроэлектроники. Полупроводники — это материалы высокой степени чистоты, свойства которых зависят от ничтожно малых количеств примесей. Поэтому требуются особые условия по чистоте на всех этапах изготовления приборов и схем микроэлектроники.

Особенности электрофизических свойств полупроводников определяются природой химической связи. Химическая связь между атомами полупроводника осуществляется за счет взаимодействия валентных электронов, при этом каждый атом получает от соседа в совместное владение и отдает ему свои валентные электроны, недостающие до образования устойчивой восьмизлектронной зоны. Таким образом, *в идеальном полупроводнике все валентные электроны участвуют в образовании химической связи и свободных электронов нет. Такой тип химической связи называется ковалентной.*

На рис. 35 показана схема образования химической связи в кристаллической решетке кремния, у атома которого в свободном изолированном состоянии имеется четыре валентных электрона, а в кристаллической решетке внешний электронный уровень каждого атома заполняется до восьми электронов, за счет совместного владения электронами четырех ближайших атомов-соседей.

При сообщении полупроводнику энергии, например при нагреве, электрон связи возбуждается, покидает химическую связь и способен перемещаться по кристаллической решетке, т. е. становится носителем тока *n*-типа с отрицательным зарядом, а на его месте образуется незанятая связь — дырка. Дырка имеет положительный заряд и является положительным носителем *p*-типа.

Полупроводник, в котором электропроводность осуществляется за счет возбуждения электронов химической связи, называется собственным полупроводником. Носителями тока в таких полупроводниках являются собственные электроны и дырки.

На рис. 36 приведена схема кристаллической решетки собственного полупроводника. При возбуждении собственного валентного электрона образуется *n*-тип носитель тока — свободный элек-

трон и p -тип носитель тока — дырка — незанятая химическая связь.

Носители тока, как электроны, так и дырки, могут быть созданы в полупроводниках путем введения элементов-примесей. Полупроводники, в которых электропроводность осуществляется за счет электронов и дырок атомов-примесей, называются *примесными*.

На рис. 37 приведена схема образования носителей тока в примесном полупроводнике, например в кремнии при введении трех-

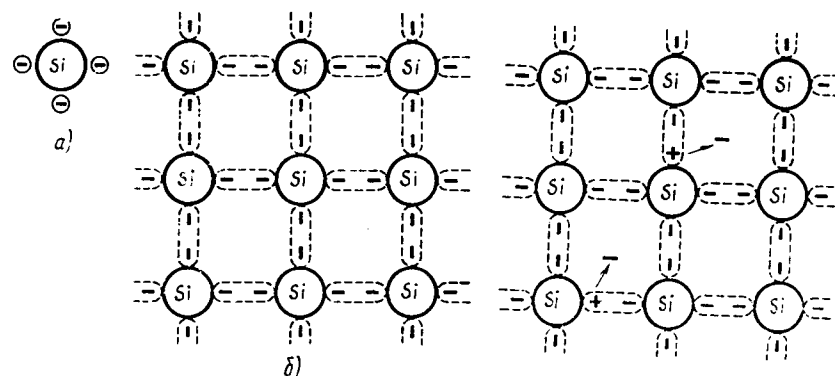


Рис. 35. Схема образования химических связей в кристаллической решетке кремния:

a — изолированный атом кремния; b — схема кристаллической решетки кремния; Si — атом кремния; — валентные электроны изолированного атома — электроны химической связи

Рис. 36. Схема образования носителей тока в собственном кремнии:

Si — атомы кремния; — — — собственные электроны; $\leftrightarrow$ — носитель p -типа — электрон; $\leftarrow +$ — носитель p -типа — дырка

валентного индия In. Атом индия замещает атом кремния в кристаллической решетке. А так как индий имеет только три валентных электрона, то одна из связей с четырьмя «соседями» не заполняется, образуется дырка, т. е. носитель p -типа, и кремний приобретает дырочную p -типа проводимость (рис. 37, a).

При введении пентавалентного фосфора один его валентный электрон остается свободным, не участвует в образовании связи, т. е. возникает носитель тока n -типа, и кремний приобретает электронный n -тип проводимости (рис. 37, b).

Концентрация примесных электронов или дырок зависит от концентрации и типа примеси. Если электронов больше, чем дырок, основными носителями тока будут электроны, и полупроводник приобретает отрицательный электронный n -тип проводимости; если при введении примеси возникает больше дырок, полупроводник приобретает положительный дырочный p -тип проводимости.

Свойства полупроводников определяются следующими параметрами: шириной запрещенной зоны, удельным электросопротив-

лением, типом и концентрацией носителей заряда (соответственно электронов и дырок), подвижностью носителей заряда, временем жизни носителей заряда, термическим коэффициентом удельного электросопротивления.

Удельное электросопротивление ρ (Ом·см) — это свойство, обратно пропорциональное удельной электропроводности γ :

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

Удельная электропроводность γ (1/Ом·см) характеризует способность материала проводить электрический ток и равна

$$\gamma = ne\mu,$$

где n — концентрация носителей тока; e — заряд носителей тока; μ — подвижность носителей тока.

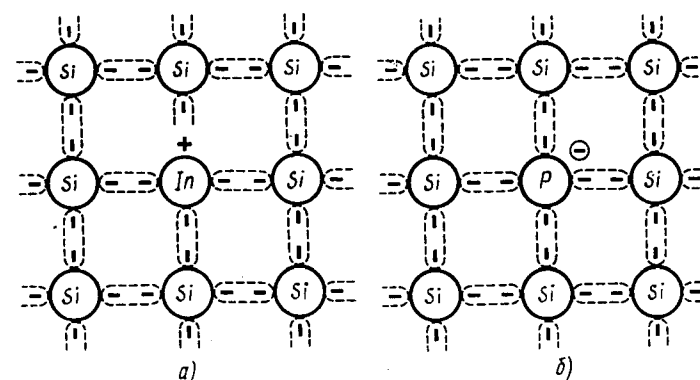


Рис. 37. Схема образования носителей тока в примесном полупроводнике:

a — p -типа; b — n -типа; p -электрон, носитель n -типа

Ширина запрещенной зоны ΔE_0 (эВ) — это энергия, которую необходимо сообщить собственному электрону, чтобы он покинул химическую связь и стал носителем заряда. Ширина запрещенной зоны больше у тех полупроводников, которые имеют большую температуру плавления.

Концентрация собственных носителей заряда (см⁻³) зависит только от температуры: чем выше температура, тем большее количество электронов приобретает энергию больше ширины запрещенной зоны и соответственно больше возникает дырок.

Концентрация примесных носителей заряда зависит от концентрации примеси. Каждый атом примеси в зависимости от валентности примеси и полупроводника создает определенную концентрацию носителей заряда, и чем больше концентрация примеси, тем больше концентрация носителей заряда. При нагреве наблю-

дается возбуждение примесных носителей и концентрация их увеличивается.

Подвижность носителей заряда и $[cm^2/(V \cdot c)]$ электронов и дырок — это параметр, который характеризует скорость перемещения (cm^2/c) носителей заряда в направленном поле за время их «жизни» при разности напряжений (V). Подвижность носителей заряда зависит от концентрации примеси, дефектов кристаллической структуры и температуры.

За условную подвижность, равную абсолютной u_0 , можно принять подвижность электронов в монокристалле полупроводника идеально чистом, без дефектов и без примесей, при абсолютном нуле.

Наличие атомов примесей в кристаллической решетке полупроводника приводит к ее искажению и деформации, к смещению атомов из положения равновесия.

При нагреве, т. е. при повышении температуры, увеличивается частота и амплитуда колебания атомов от положения равновесия в узлах кристаллической решетки. Следовательно, и при введении примесей, и при наличии дефектов, и при нагреве наблюдается смещение атомов из узла решетки, что приводит к увеличению числа столкновений носителей тока со смещенными атомами и подвижность носителей падает ниже u_0 .

Время жизни τ (с, мс, мкс) носителей заряда показывает время существования носителей тока с момента их возбуждения до момента потери энергии.

Температурный коэффициент удельного электросопротивления TK_p показывает изменение удельного электросопротивления при нагреве на $1^\circ C$.

§ 28. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Полупроводниковые материалы (полупроводники) в зависимости от содержания элементов, определяющих их кристаллическое строение и основные свойства, можно разделить на две группы: простые и сложные. Например, кремний или германий состоят только из атомов одного элемента — кремния или германия, в состав арсенида галлия GaAs входят два элемента: галлий и мышьяк (Ga и As). Кремний и германий входят в группу простых полупроводников, а арсенид галлия — в группу сложных.

Параметры полупроводников: температура плавления, ширина запрещенной зоны, удельное электросопротивление, концентрация собственных носителей и их подвижность зависят от характера химической связи, а химическая связь зависит от строения атомов основных элементов. Строение атома элемента определяет его положение в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Следовательно, полупроводники классифицируют по составу и свойствам в зависимости от положения в Периодической системе основных элементов, входящих в состав полупроводника.

§ 29. ПРОСТЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Полупроводниковые свойства проявляют элементы III В подгруппы — бор; элементы IV В подгруппы: C — с кристаллической решеткой алмаза, Si — кремний, Ge — германий, α -Sn — серое олово; V В подгруппы: P — фосфор черный, As — мышьяк серый, Sb — сурьма; VI В подгруппы: Se — селен кристаллический, Te — теллур; VI В подгруппы: I — иод.

Из всех перечисленных элементов в промышленности применяют элементы IV В подгруппы — кремний, германий и VI В подгруппы — селен.

Кремний. Кремний — элемент IV В подгруппы Периодической системы элементов, атомный номер 14. Для кремния характерна чисто ковалентная химическая связь. Кристаллизуется в решетку типа алмаза (рис. 38). Элементарная ячейка имеет форму куба. Атомы расположены следующим образом: по вершинам куба (атомы 1—8), в центре каждой грани (атомы 9—14) и в центре четырех из восьми малых кубов элементарной ячейки (атомы 15—18). Малые кубы получаются путем деления элементарной ячейки взаимно перпендикулярными плоскостями, проходящими через центр элементарной ячейки и середины граней.

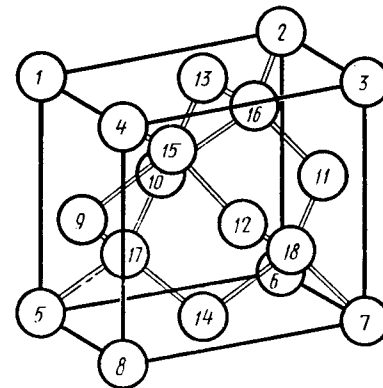


Рис. 38. Элементарная ячейка кристаллической решетки алмаза

Каждый атом, например 15, имеет четыре ближайших соседа (атомы 4, 13, 9, 12), расположенные от атома 15 на минимальном расстоянии по сравнению с расстояниями до других атомов этой же ячейки. Число ближайших соседей называется *координационным числом* и для кремния равно четырем.

Кристаллическая решетка типа алмаза относится к решеткам с низкой плотностью упаковки: только 36% объема элементарной ячейки занято атомами, а 72% приходится на пустоты; плоскостью наиболее плотно упакованной атомами является плоскость (III), проходящая через узлы 2, 5 и 7 элементарной ячейки.

Кремний активно реагирует с кислородом уже при низких температурах, но на его поверхности образуется плотная прочно связанная с поверхностью пленка SiO_2 , препятствующая дальнейшему окислению.

При высоких температурах в вакууме 10^{-1} — 10^{-2} Па кремний окисляется до образования легколетучей SiO , нерастворимой в расплавленном кремнии. Пленка SiO легко удаляется с поверхности кремния и окисление кремния в вакууме идет непрерывно. Кремний не реагирует с разбавленными и концентрированными кислотами, но легко растворяется в смеси кислот, например в сме-

си, состоящей из концентрированной азотной HNO_3 и плавиковой HF кислот. Кремний активно реагирует с водным раствором едких щелочей NaOH и KOH при температуре их кипения.

Кремний относится к хрупким материалам: при растяжении разрушается без деформации, легко, как стекло, раскалывается при ударе, падении, при нарушении плавности режима резки. При температурах выше 400°C кремний становится пластичным.

По электрофизическим полупроводниковым свойствам кремний занимает ведущее место (табл. 7). Ширина запрещенной зоны у кремния равна 1,12 эВ. При такой ширине запрещенной зоны кремниевые приборы могут работать стабильно в широком интервале температур от -40 до $+180^\circ\text{C}$. Сопротивление кремния собственной проводимости велико и равно $\sim 3 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. За счет легирования свойства кремния можно изменять в широком интервале значений, что позволяет кремний применять практически для изготовления всех классов приборов и интегральных схем микроэлектроники. Кремний легируют элементами III В и V В, II В и VI В подгрупп Периодической системы элементов (табл. 8).

Таблица 7. Физические свойства кремния и германия

Параметры	Единицы	Кремний Si	Германий Ge
Температура плавления	$^\circ\text{C}$	1417	937
Ширина запрещенной зоны	эВ	1,15	0,700
Собственное электросопротивление	$\text{Ом} \cdot \text{см}$	$2,3 \cdot 10^5$	47
Подвижность собственных носителей:			
электронов	$\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	1300 (при 300 К)	3800 (при 300 К)
дырок	$\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	500 (при 300 К)	1820 (при 300 К)

Примесями акцепторного p -типа являются элементы III В подгруппы: алюминий — Al, бор — B, галлий — Ga, индий — In; примесями донорного n -типа являются примеси V В подгруппы: азот — N, фосфор — P, мышьяк — As, сурьма — Sb.

В настоящее время промышленность выпускает кремний в виде поликристаллических и монокристаллических слитков, а также готовые эпитаксиальные структуры на кремнии.

Поликристаллические слитки состоят из множества кристаллов — зерен, различно ориентированных относительно друг друга и оси слитка, монокристаллический слиток — из одного кристалла — зерна с определенной заданной кристаллографической ориентацией относительно оси слитка. Эпитаксиальная структура состоит из пластины-подложки толщиной 200—300 мкм из полупроводника или диэлектрика, на которой закристаллизована из газовой или жидкой фазы полупроводниковая монокристаллическая пленка заданного состава толщиной 20—100 мкм. Причем кристалличе-

ская решетка пленки продолжает, наследует с определенной степенью соответствия кристаллическую решетку подложки.

Таблица 8. Влияние примесей на свойства германия и кремния

Примесь	Кремний Si		Германий Ge	
	тип проводимости	энергия ионизации, эВ	тип проводимости	энергия ионизации, эВ
Al	p	0,057	p	0,0102
B	$\gg$	0,046	$\gg$	0,0104
Ga	$\gg$	0,065	$\gg$	0,0108
In	$\gg$	0,16	$\gg$	0,0112
P	n	0,044	n	0,0120
As	$\gg$	0,049	$\gg$	0,0127
Sb	$\gg$	0,039	$\gg$	0,0096
Au	p	0,36; 0,67	p	0,16; 0,59; 0,75

Поликристаллический кремний является исходным продуктом для получения монокристаллического легированного кремния.

Поликристаллический кремний имеет маркировку: КП-1, где К — кремний, П — поликристаллический, 1 — уровень свойств и размеры.

В марке монокристаллического кремния 1А1 кц КДБ 7,5/2,5-7В (ТУ 48-4-295—85): 1А1 — группа и подгруппа марки кремния; кц — индекс дополнительных требований; К — собственно кремний, полученный методом Чохральского; Д(Э) — тип проводимости — дырочный (электронный); Б — легирующая примесь — бор; 7,5 — номинал удельного электросопротивления ($7,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$); 2,5 — время жизни носителей заряда (2,5 мкс); 7В — номинал диаметра слитка.

Применяется кремний практически для всех типов приборов твердотельной микроэлектроники и интегральной схемотехники: для изготовления диодов, транзисторов, фотодиодов, фототранзисторов, оптических фильтров, пропускающих только инфракрасное излучение, детекторов инфракрасного излучения и т. д. Кремний, легированный литием, применяется для изготовления детекторов ядерного излучения. Приборы на кремнии отличаются большой надежностью.

Германий. Германий — элемент IV В подгруппы, атомный номер 32. Для германия так же, как и для кремния, характерна чисто ковалентная химическая связь. Кристаллизуется в решетку типа алмаза (см. рис. 38).

По своим химическим свойствам подобен кремнию: не реагирует с разбавленными и концентрированными кислотами, растворяется в смесях азотной и плавиковой кислот, плавиковой кислоты и перекиси водорода, хорошо растворяется в «царской водке» —

смеси азотной и соляной кислот в слабом водном растворе кипящей перекиси водорода.

В расплавленном состоянии менее активен, чем кремний: не реагирует с кварцем, керамикой, не смачивает графит. Расплавленный германий не окисляется в низком вакууме.

Германий так же, как и кремний, относится к материалам хрупкого разрушения, легко раскалывается при ударе, изгибе.

Физические свойства германия приведены в табл. 8.

Промышленность выпускает поликристаллический и монокристаллический германий, а также германиевые эпитаксиальные структуры.

Поликристаллический германий применяют для изготовления оптических фильтров и как исходный материал для получения марочного германия.

Монокристаллический германий выпускается различных марок в зависимости от типа легирующей примеси. Принцип маркировки монокристаллического германия аналогичен маркировке кремния и является общим для всех технических условий. Например, в марке германия ГЭС-1566-жп/30 (ТУ 48-4-283—82) буквы и цифры обозначают: Г — собственно германий; Э(Д) — тип проводимости электронный (дырочный); С — легирующий элемент (сурьма); 15 — номинал удельного электросопротивления (15 Ом·см); 6 — индекс группы по отклонению удельного электросопротивления; 6 — индекс группы по плотности дислокаций; жп — индекс группы по дополнительным требованиям: ориентация слитка, отклонения по размерам и свойствам и т. д.; 30 — номинал диаметра слитка.

Германий используется для изготовления большого числа полупроводниковых приборов, например: выпрямителей с большим обратным напряжением, точечных диодов, транзисторов с граничной частотой 600 МГц, фотодиодов и фототранзисторов. Германий, легированный элементами III и V групп, используется для изготовления детекторов в далекой инфракрасной области спектра и в области волн около 100 мкм.

Однако германиевые приборы в отличие от кремниевых работают только при температурах до +80°C, практически не работают при отрицательных температурах; вследствие небольших интервалов изменения подвижности и носителей тока и малой ширины запрещенной зоны германий уступает по областям применения полупроводниковым соединениям.

Селен. Селен — элемент VI В подгруппы, атомный номер 34. Он может существовать как в нескольких аморфных, так и в нескольких кристаллических модификациях.

Полупроводниковыми свойствами обладает только кристаллическая гексагональная модификация селена, схема кристаллической решетки которого показана на рис. 39. Атомы селена соединяются в цепочку так, что каждый имеет двух соседей. Атомы в цепочке владеют одновременно восемью электронами: шесть — свои валентные и по одному получают в совместное владение от

каждого из двух соседей. С помощью этих электронов осуществляется ковалентная связь, определяющая полупроводниковые свойства селена. Друг относительно друга цепочки расположены по гексагональному закону.

Кристаллический гексагональный селен серого цвета с металлическим блеском, хрупкий, легко раскалывается при ударе. Основные свойства селена: температура плавления 217°C, удельное электросопротивление $\sim 10^2$ — 10^7 Ом·см. Чистый селен имеет дырочный тип проводимости. Ширина запрещенной зоны $\Delta E_0 \approx 1,5$ — 2 эВ.

Акцепторными примесями, т. е. примесями, создающими р-тип проводимости, являются неметаллы VI группы: хлор, бром, йод. При введении этих примесей до $5 \cdot 10^{-4}$ % по массе электропроводность растет, при увеличении — уменьшается.

Донорными примесями, т. е. примесями, создающими n-тип проводимости, являются металлы II группы: ртуть, кадмий, при введении которых электропроводность падает.

Гексагональный кристаллический селен применяется для изготовления фотоэлементов, селеновых выпрямителей для частот до 50 Гц. Селеновые выпрямители надежны, просты по технологии, не требовательны к соблюдению высокой чистоты производственных помещений, экономичны.

§ 30. СЛОЖНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

К сложным полиатомным полупроводникам относятся практически все полупроводниковые материалы, кроме простых — монокристаллических. Они обладают широким диапазоном свойств.

В состав сложных полупроводников входят два или более элемента, расположенные слева и справа от элементов IV В подгруппы. Например, антимонид индия InSb состоит из атомов индия — элемента III В подгруппы Периодической системы и сурьмы — элемента V В подгруппы, сульфид кадмия CdS состоит из кадмия — элемента II В подгруппы и серы — элемента VI В подгруппы.

Для полупроводниковых химических соединений характерна ковалентно-ионная (т. е. смешанная) связь. Ионная составляющая связи возникает вследствие различного сродства к электронам у элементов, входящих в состав соединения. Например, в соединении InP сродство к электрону у пятивалентного фосфора больше,

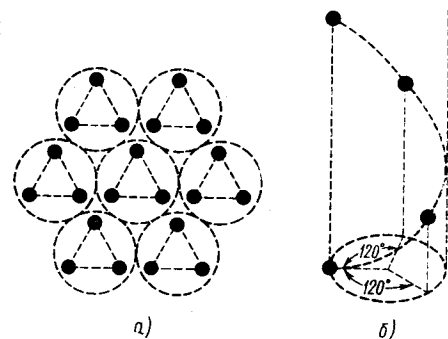


Рис. 39. Схема кристаллической решетки селена:

а — расположение цепочек в плоскости базиса; б — расположение атомов в цепочке

чем у трехвалентного индия, электронная плотность у фосфора больше, чем у атома индия, а за счет электронной неоднородности возникает ионная составляющая связи. В зависимости от состава изменяется доля ионной составляющей и изменяются свойства соединений.

К сложным полупроводникам относятся широко применяемые двойные соединения типа $A^{III}BV$, $A^{II}B^{VI}$ и тройные на основе соединений $A^{III}BV-A^{IV}B^{IV}$.

Полупроводниковые соединения типа $A^{III}BV$. Полупроводниковые соединения типа $A^{III}BV$ — это соединения, образованные между

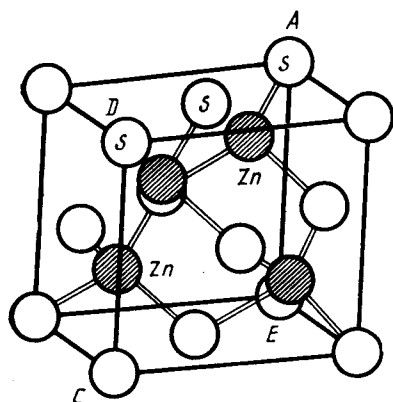


Рис. 40. Элементарная ячейка кристаллической решетки сфалерита: Zn — атом цинка; S — атом серы

элементами III В подгруппы Периодической системы элементов: бором В, алюминием Al, галлием Ga, индием In и элементами V В подгруппы: азотом N, фосфором P, мышьяком As и сурьмой Sb. Причем каждый элемент III В подгруппы образует только одно химическое соединение с каждым элементом V В подгруппы: с азотом — нитриды, с фосфором — фосфиды, с мышьяком — арсениды, с сурьмой — антимониды.

Соединения $A^{III}BV$ кристаллизуются в решетку типа сфалерита ZnS кубической модификации. Кристаллическая решетка сфалерита подобна кристаллической решетке алмаза (рис. 40).

Соединениям $A^{III}BV$ присуща ковалентно-ионная химическая связь, и доля ионной составляющей больше у соединений, в состав которых входят элементы с большим атомным номером. С изменением доли ионной составляющей химической связи изменяются свойства: соединения, у которых доля ионной составляющей больше, имеют меньшую ширину запрещенной зоны, большую подвижность носителей заряда (табл. 9).

Арсенид галлия. Арсенид галлия GaAs состоит из атома галлия — элемента III В подгруппы и атома мышьяка — элемента V В подгруппы Периодической системы элементов. Арсенид галлия кристаллизуется в решетку типа сфалерита.

Отличительной особенностью арсенида галлия от кремния и германия является большая подвижность электронов при большей ширине запрещенной зоны, что и обуславливает области его применения.

Арсенид галлия легируют элементами I, II, IV и VI групп Периодической системы. Донорными примесями в арсениде галлия являются элементы VI группы: сера, селен, теллур, хром и элементы IV группы: кремний, германий, олово; акцепторными примесями — литий, цинк, кадмий, ртуть.

Таблица 9. Электрофизические свойства соединений типа $A^{III}BV$

A^{III}	BV	$A^{III}BV$	$T_{пл}, ^\circ C$	$E_g, эВ$	$\mu_n, см^2/(В \cdot с)$	$\mu_p, см^2/(В \cdot с)$
В	N	BN 12	2700—3000	6,00	—	—
	P	BP 20	2500	4,5	—	100
	As	BAAs 38	2000	—	—	100
	Sb	BSb 56	—	—	—	—
Al	N	AlN 20	2400	3,9—4,0	—	14
	P	AlP 28	2550	3,00	—	—
	As	AlAs 48	1650	2,20	1200	100
	Sb	AlSb 64	1080	1,70	700/200	2000—400
Ga	N	GaN 38	1700	3,30	—	400
	P	GaP 46	1467	2,3	300	75
	As	GaAs 64	1238	1,5	8500	420
	Sb	GaSb 82	712	0,8	1000	1000
In	N	InN 56	1200	2,4	—	250
	P	InP 64	1070	1,4	1000	100
	As	InAs 82	943	0,4	$10^5-3 \cdot 10^4$	200
	Sb	InSb 100	525	0,20	78000	750

Наиболее эффективной акцепторной примесью в арсениде галлия является цинк с энергией ионизации $\sim 0,08$ эВ, предел растворимости цинка в арсениде галлия равен $10^{20} см^{-3}$. Наиболее эффективным донором является селен, предел растворимости которого равен $10^{19} см^{-3}$, а энергия ионизации 0,008 эВ.

Высокоомный арсенид галлия получают путем легирования никелем. Очень резко возрастает сопротивление в присутствии кислорода, что объясняется компенсацией акцепторов и доноров.

Арсенид галлия — материал хрупкого разрушения, легко раскалывается при ударе. Не реагирует с концентрированными кислотами, такими, как азотная, соляная, плавиковая, серная; хорошо растворяется в разбавленной азотной кислоте. Азотная кислота HNO_3 и перекись водорода H_2O_2 — активные окислители и являются основными компонентами для травителей.

Арсенид галлия применяется в виде монокристаллов. Слитки режут на пластины толщиной 300—400 мкм, которые затем шлифуют, химически полируют. Полученные пластины в зависимости от назначения используют для изготовления отдельных приборов и микросхем.

Арсенид галлия n -типа, легированный селеном, применяется для изготовления туннельных импульсных диодов.

В марках арсенида галлия буквы и цифры обозначают: АГ — собственно арсенид галлия, Н или Ч метод изготовления: Ч — вытягивание по Чохральскому, Н — направленная горизонтальная

плавка; следующая буква обозначает легирующую примесь: Т — теллур, О — олово, Ц — цинк, К — кремний, Х — хром; а, б, в — номиналы носителей заряда от номинала; П — полуизолирующий; М — арсенид галлия для модуляторов.

Например, марка АГЧТ-1-25а-1-(2—18)V(111) расшифровывается так: АГ — арсенид галлия, Ч — выращенный по методу Чохральского, Т-1 — легированный теллуром, 25 — диаметр слитка, а — номинал плотности дислокаций по ТУ (равен $5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$), 2—18 — концентрация носителей ($2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), V — калиброванный слиток, (111) — слиток выращен в направлении [111]. Промышленность выпускает также эпитаксиальные структуры на арсениде галлия для фотодиодов и солнечных батарей.

Фосфид галлия. Фосфид галлия GaP состоит из галлия — элемента III В подгруппы и фосфора — элемента V В подгруппы Периодической системы элементов. Так же как и арсенид галлия, фосфид галлия кристаллизуется в решетку типа сфалерита; обладает теми же кристаллическими особенностями, что и арсенид галлия.

Фосфид галлия является полупроводником, отличительной особенностью которого является большая, чем у арсенида галлия, ширина запрещенной зоны, равная 2,25 эВ, малая подвижность носителей тока: электронов — $u_n = 300 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и дырок $u_p = 75 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Фосфид галлия легируют примесями II—VI групп: цинком, кадмием, ртутью. Это примеси акцепторного типа, замещают атомы основных элементов в кристаллической решетке GaP. Элементы VI группы: сера, селен, теллур, хром — примеси донорного типа, также занимают узлы кристаллической решетки, т. е. являются примесями замещения. Энергия активации примесей донорного типа $\sim 0,077 \text{ эВ}$, а акцепторного $\sim 0,04 \text{ эВ}$, при концентрации носителей $\approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Фосфид галлия имеет рабочий температурный предел, равный 1000°C . Транзисторы на арсениде галлия, в которых эмиттеры изготовлены из фосфида галлия, имеют значительно больший выход по мощности, чем транзисторы на германии. На фосфиде изготавливают фотодиоды с красным и оранжевым свечением.

Промышленность выпускает фосфид галлия в виде монокристаллов и многослойных эпитаксиальных пленок.

В марках фосфида галлия буквы и цифры обозначают: ФГ — собственно фосфид галлия, Э (Д) — тип проводимости электронный (дырочный), Т — легированный теллуром, С — легированный серой, Ч — выращенный по методу Чохральского, 4—18 — номинал концентрации основных носителей заряда $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Например, марка ФГЭТЧ-3-17 расшифровывается так: фосфид галлия, электронный тип проводимости, легированный теллуром, выращенный по методу Чохральского, с концентрацией основных носителей заряда $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Антимонид индия. Антимонид индия InSb — один из наиболее изученных, давно и широко применяемых полупроводников группы $A^{III}B^V$, сравнительно прост в получении и химически стоек

в любой атмосфере. Антимонид индия состоит из индия элемента III В подгруппы и сурьмы элемента V В подгруппы Периодической системы элементов. Кристаллизуется в решетку типа сфалерит. Следовательно, кристаллической структуре присущи все особенности кристаллической структуры арсенида и фосфида галлия.

Антимонид индия обладает самой узкой запрещенной зоной из всех двойных полупроводников, равной 0,236 эВ при большой подвижности носителей тока: подвижность электронов $u_n = 78\,000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, а дырок $u_p = 750 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, собственная электропроводность $\rho_i = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, $\sigma_i = 174 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25°C .

Отличительной особенностью антимонида индия является весьма малое время жизни неосновных носителей заряда, равное 0,36 мкс у образцов с собственной проводимостью.

Антимонид индия легируют элементами II группы: кадмием, цинком, ртутью, которые действуют как акцепторные примеси с энергией активации $\sim 0,0007 \text{ эВ}$ и элементами VI группы: серой, селеном, теллуром, которые действуют как донорные примеси с энергией активации $\sim 0,01$ — $0,05 \text{ эВ}$. Удельное электросопротивление так же, как и других полупроводников, зависит от концентрации носителей и температуры. Так, при незначительном изменении концентрации носителей заряда p -типа от $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ до $8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при $T = 10 \text{ К}$ удельное электросопротивление изменяется от 3 до $2 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, т. е. практически в 100 раз. Удельное электросопротивление очень резко изменяется в магнитных полях.

Только на InSb изготавливают диоды, работающие при низких температурах.

Антимонид индия является основным полупроводником для изготовления приборов, работающих на гальваномагнитном эффекте.

Гальваномагнитный эффект — это эффект изменения электросопротивления под действием магнитного поля. Гальваномагнитный эффект используется в таких приборах, как холловские датчики, магнетометры, усилители на эффекте Холла; в антимониде индия наибольший магниторезистивный эффект по сравнению с другими полупроводниками. Наибольший эффект достигается в InSb p -типа. Кроме того, в этом материале слабее зависимость удельного электросопротивления от температуры.

Из антимонида индия изготавливают датчики инфракрасного излучения.

Промышленность выпускает монокристаллический антимонид индия с p - n -переходами и специальные магниторезистивные сплавы.

В марках InSb указывают тип проводимости и индексы, в соответствии с которыми по техническим условиям определяют параметры свойств. Например, ИДС-2-а обозначает: ИДС — индий сурьмянистый, донорный тип проводимости, 2 — индекс цифровой марки, а — индекс по толщине.

Полупроводниковые соединения типа $A^{III}B^V$. Полупроводниковые соединения типа $A^{III}B^V$ — это соединения, образованные

элементами VI В подгруппы Периодической системы элементов (Zn — цинком, Cd — кадмием и Hg — ртутью) с элементами VI В подгруппы (S — серой, Se — селеном и Te — теллуром).

Для соединений этой группы характерен *полиморфизм*, т. е. они могут кристаллизоваться в кристаллические решетки различного типа. Соединения цинка и кадмия при низких температурах имеют кристаллическую решетку типа сфалерита ZnS — цинковой обманки кубической модификации, при нагреве претерпевают перекристаллизацию в решетку типа вюртцита — гексагональной модификации. Соединения ртути кристаллизуются в решетку типа сфалерита и только сернистая ртуть HgS претерпевает превращение в кристаллическую решетку гексагональной модификации.

Соединениям группы $A^{II}B^{VI}$ присуща ковалентно-ионная химическая связь; ионная составляющая больше, чем в соединениях $A^{III}B^{V}$, причем доля ионной составляющей увеличивается в ряду соединений $A^{II}B^{VI}$ с увеличением атомного номера соединения: $Z_{A^{II}B^{VI}} = Z_{A^{II}} + Z_{B^{VI}}$, где $Z_{A^{II}}$ и $Z_{B^{VI}}$ — атомные номера элементов A^{II} и B^{VI} . Так как энергия связи валентных электронов у атомов A^{II} -элементов больше, чем у атомов B^{VI} -элементов, эта разница увеличивается с увеличением атомного радиуса.

Свойства соединений изменяются в соответствии с изменением атомного номера соединений: с увеличением среднего атомного номера уменьшается температура плавления, ширина запрещенной зоны, удельное электросопротивление, увеличивается подвижность.

Электрофизические свойства соединений типа $A^{II}B^{VI}$ приведены в табл. 10.

Соединения кадмия. Соединения кадмия — сульфид кадмия CdS, селенид кадмия CdSe и теллурид кадмия CdTe — наиболее изучены и находят широкое применение.

Они имеют достаточно широкую запрещенную зону от 2,4 до 1,5 эВ, малую подвижность электронов и дырок. Отличительной особенностью является их высокая чувствительность к свету, т. е. при освещении резко меняется сопротивление.

Свойства соединения зависят от отклонения от стехиометрии, т. е. от степени отклонения от формульного состава. Стехиометрический состав равен 50% ат. Cd и 50% ат. IV В — элемента. Если в соединении концентрации Cd больше 50%, то соединение приобретает электронный *n*-тип проводимости, если концентрация IV В — элемента больше 50%, соединение приобретает дырочный *p*-тип проводимости. Зависимость типа проводимости и сопротивления от степени отклонения от стехиометрического состава используют для получения соединений кадмия заданных свойств. Например, при нагреве теллурида кадмия CdTe в парах кадмия в соединении образуется избыток кадмия и соединение будет иметь донорный *n*-тип проводимости.

Соединения кадмия применяют для изготовления приборов оптоэлектроники: фотодиодов, фотосопротивлений, фотодатчиков

Таблица 10. Электрофизические свойства соединений типа $A^{II}B^{VI}$

II A	VI B	$A^{II}B^{VI}$	z_{cp}	$T_{пл}, ^\circ C$	$\Delta E_0, эВ$	$\mu_n, см^2/(В \cdot с)$	$\mu_p, см^2/(В \cdot с)$
Zn	S Se Te	ZnS	23	1830	3,6	100	25
		ZnSe	32	1515	2,6	160	25
		ZnTe	41	1295	2,2	260	100
Cd	S Se Te	CdS	32	1750	2,4	200	20
		CdSe	41	1258	1,7	600	—
		CdTe	50	1098	1,5	1500	100
Hg	S Se Te	HgS	48	1450	2,0	—	—
		HgSe	56	800	0,6	22 000	—
		HgTe	66	670	0,08	22 960	100

ультрафиолетового, рентгеновского излучений, γ -излучения, датчиков ультракоротковолнового излучения.

Полупроводниковые соединения типа $A^{IV}-B^{IV}$. Карбид кремния SiC. В состав карбида кремния входят кремний и углерод. Карбид кремния — полиморфное соединение, т. е. может кристаллизоваться в несколько кристаллических модификаций: α -SiC — гексагональная модификация и β -SiC — кубическая модификация типа сфалерита. Кубическая модификация β -SiC при температуре 2273 К переходит в гексагональную α -SiC модификацию. И для кубической, и для гексагональной модификаций координационное число равно четырем, химическая связь ковалентная с большой ионной составляющей.

Чистый нелегированный карбид кремния имеет чистый прозрачный неокрашенный вид. При введении донорных примесей: железа, висмута, сурьмы, мышьяка кристаллы β -SiC окрашиваются в зеленый цвет, при введении акцепторных примесей цинка, кадмия — в голубой цвет.

Монокристаллический карбид кремния применяется для изготовления термисторов, светодиодов, поликристаллический используется для изготовления варисторов-регуляторов напряжения в высоковольтных линиях.

Контрольные вопросы

1. Какие вещества относятся к простым полупроводникам?
2. Какие вещества относятся к сложным полупроводникам?
3. Перечислите основные электрофизические свойства кремния и германия.
4. Для изготовления каких приборов применяют кремний и германий?
5. Назовите приборы, для изготовления которых применяется селен.
6. Перечислите основные электрофизические свойства арсенида и фосфида галлия.
7. Каковы особенности применения арсенида и фосфида галлия в полупроводниковой микроэлектронике?
8. Для изготовления каких приборов применяется антимонид индия?

9. Для изготовления какой группы приборов применяются соединения $\text{Al}_2\text{B}_2\text{V}_2$?

10. Какими свойствами обладает карбид кремния SiC и для изготовления каких приборов он применяется?

ГЛАВА V

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ (ДИЭЛЕКТРИКИ)

Диэлектрики являются самой многочисленной группой материалов. Они бывают природными и синтетическими, органическими и неорганическими, газообразными, жидкими, твердыми, аморфными, монокристаллическими и поликристаллическими и т. д.

Разнообразно применение диэлектриков в современной технике. Кроме широко известного использования диэлектрических материалов в качестве изоляции от воздействия электрического тока, диэлектрики все в большей степени применяются в качестве активных элементов современной радиоэлектронной аппаратуры: запоминающих устройств вычислительной техники, преобразователей механических воздействий в электрический сигнал и, наоборот, термочувствительных датчиков и т. п.

При всем многообразии диэлектрических материалов все диэлектрики обладают характерными свойствами, наиболее важным из которых является их способность поляризоваться в электрическом поле. Основными параметрами электрических свойств диэлектриков являются: удельное электрическое сопротивление, диэлектрическая проницаемость, коэффициент диэлектрических потерь и электрическая прочность.

§ 31. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Основное электрическое свойство диэлектрика — это способность поляризоваться под воздействием электрического поля, в котором возможно существование внутреннего электрического поля.

Поляризация представляет собой процесс смещения и упорядочения связанных электрических зарядов в диэлектрике под действием внешнего электрического поля. По этому признаку все диэлектрические материалы подразделяются на полярные и неполярные.

Все материалы обладают атомным строением. В простейшем случае атом состоит из протона и электрона, вращающегося вокруг него. В отсутствие внешнего электрического поля электрон быстро вращается вокруг ядра по круговой орбите (рис. 41, а). Центры приложения зарядов как положительного, так и отрицательного совпадают. За счет быстрого вращения по круговой орбите отрицательный заряд электрона практически находится в центре системы. Таким образом дипольный электрический момент атома $\mu = ql$, где q — положительный или равный ему отрицатель-

ный заряд частицы, l — расстояние между зарядами, в данном случае $l=0$.

Диэлектрики, у которых собственный дипольный электрический момент равен нулю, называются неполярными. К таким диэлектрикам относятся одноатомные (He , Ar , Kr) и двухатомные (H_2 , N_2 , Cl_2) газы. Слабо полярны все углеводороды и некоторые органические материалы.

Если атом поместить в однородное электрическое поле с напряженностью E , электрон при своем вращении сместится в сторону положительного электро-

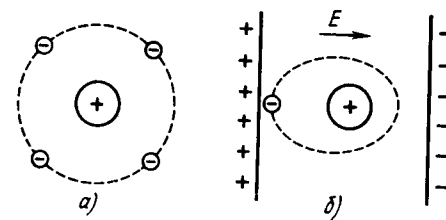


Рис. 41. Схема электронной поляризации диэлектриков:

а — в отсутствие поля; б — при воздействии электрического поля

Рассмотренный вид поляризации называется электронной и происходит практически мгновенно (за время $\sim 10^{-15}$ с). Этот вид поляризации относится к упругим видам, не сопровождается рассеиванием энергии, т. е. к тем видам поляризации, которые возникают при приложении электрического поля за счет упругой деформации или смещения атомов, ионов или молекул материала из положения равновесия и быстро возвращаются в исходное положение при снятии воздействия внешнего электрического поля. Необходимо отметить, что электронная поляризация является общим видом поляризации, характерным для всех типов диэлектриков.

Примером полярного диэлектрика может служить материал, обладающий молекулярным строением, когда центры положительного и отрицательного зарядов не совпадают. В простейшем случае молекула вещества состоит из положительного и отрицательного иона (рис. 42). В отсутствие внешнего электрического поля каждая молекула обладает собственным электрическим дипольным моментом $\mu \neq 0$. За счет теплового движения все дипольные молекулы расположены хаотично и суммарная поляризация материала равна нулю.

Если теперь такой диэлектрик поместить в однородное электростатическое поле с напряженностью $E_{\text{внеш}}$, то дипольные молекулы примут некоторое ориентированное положение. На поверхности материала появятся связанные поверхностные заряды. Эти заряды некомпенсируются в отличие от внутренних зарядов, и именно они создают собственное поле диэлектрика $E_{\text{внутр}}$, вызванное поляризацией, напряженность которого направлена навстречу

напряженности внешнего поля. Суммарная напряженность электрического поля E оказывается несколько меньше, чем в случае отсутствия диэлектрика между электродами (в вакууме). Такой вид поляризации называется *дипольно-релаксационной замедленной поляризацией*, так как связан с перемещением крупных частиц материала и происходит за более ощутимое время 10^{-2} — 10^{-10} с. За время установления поляризации (время релаксации) принимают время, в течение которого при снятии электрического поля

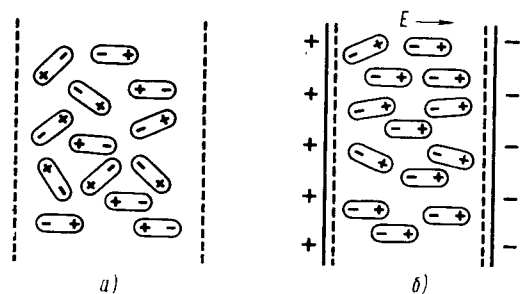


Рис. 42. Схема дипольно-релаксационной поляризации диэлектриков:

а — в отсутствие поля; б — при воздействии электрического поля

поляризация диэлектрика уменьшается в e раз.

Величина, характеризующая степень ослабления напряженности внешнего приложенного поля внутренним полем диэлектрика, является одной из важнейших электрических характеристик диэлектрика — диэлектрической проницаемостью и обозначается буквой ϵ :

$$\epsilon = \frac{E_{\text{внеш}}}{E_{\text{внеш}} - E_{\text{внутр}}}$$

В неполярных диэлектриках происходят только упругие виды поляризации, в полярных — как упругие, так и релаксационные. Значение ϵ зависит от вида поляризации. Для полярных диэлектриков она обычно больше, чем для неполярных и зависит от температуры, частоты приложенного напряжения и влажности.

Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты приложенного напряжения. В переменном электрическом поле при повышении частоты приложенного напряжения f диэлектрическая проницаемость в полярных диэлектриках некоторое время сохраняет неизменным свое значение (рис. 43). Однако при достижении некоторого критического для данного вещества значения частоты $f_{\text{кр}}$ (зависящего от вида материала) диэлектрическая проницаемость падает и стремится к минимальному значению ϵ_{∞} . Такая зависимость ϵ от частоты приложенного напряжения вызвана замедленным механизмом релаксационной поляризации, присущей полярным диэлектрикам.

При низкой частоте приложенного поля диполи успевают поворачиваться вслед за изменением направления поля. При частотах выше критической ($f_{\text{кр}}$) диполи из-за трения при переориентации уже не успевают за изменением поля и диэлектрическая проницаемость ϵ снижается.

Для неполярных диэлектриков, для которых характерны только упругие виды поляризации, обладающие исчезающе малым временем релаксации и не связанные с процессами трения, диэлектри-

ческая проницаемость практически не зависит от частоты приложенного напряжения (по крайней мере, в диапазоне применяемых в технике частот).

Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры. Для полярных диэлектриков наиболее характерна зависимость диэлектрической проницаемости от температуры (рис. 44). Весь диапазон температуры можно разделить на три области: область I — высокая вязкость материала (низкие температуры), область

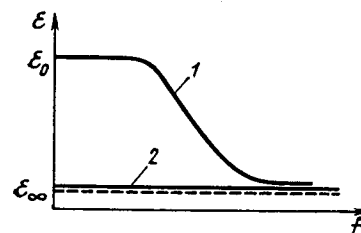


Рис. 43. Зависимость диэлектрической проницаемости диэлектриков от частоты приложенного напряжения:

1 — полярные диэлектрики; 2 — неполярные диэлектрики

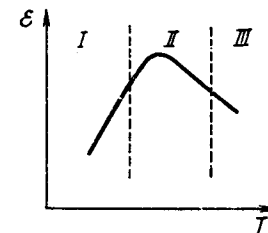


Рис. 44. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для полярных твердых диэлектриков

II — средняя вязкость, область III — низкая вязкость, размягчение материала, увеличение хаотического теплового движения частиц.

В области I с ростом температуры увеличивается подвижность молекул (частиц) диэлектрика, тем самым, облегчается процесс поляризации и растет диэлектрическая проницаемость, которая достигает своего максимального значения уже в области II, при более высокой температуре. Однако дальнейший рост температуры, с одной стороны, снижает вязкость материала в еще большей степени, с другой стороны, с ростом температуры возрастает хаотическое тепловое движение частиц материала, которое мешает процессу ориентации диполей, разрушая его. Диэлектрическая проницаемость снижается.

Для неполярных диэлектриков с ростом температуры влияние на изменение диэлектрической проницаемости оказывают два параллельно идущих процесса: во-первых, уменьшение числа частиц диэлектрика в единице объема за счет теплового расширения; во-вторых, уменьшение силы связи между частицами, за счет увеличения тепловой энергии. Первый из этих процессов вызывает уменьшение величины ϵ , второй — увеличение. Таким образом, преобладание одного из них может приводить как к увеличению, так и уменьшению величины диэлектрической проницаемости. Равновесие процессов приводит к постоянству диэлектрической проницаемости. Надо отметить, что для неполярных диэлектриков

влияние температуры на величину диэлектрической проницаемости весьма незначительно.

Зависимость ϵ от температуры можно учесть через температурный коэффициент диэлектрической проницаемости TK_ϵ

$$TK_\epsilon = \frac{1}{\epsilon} \frac{\Delta \epsilon}{\Delta T},$$

значение которого даются в справочниках для каждого диэлектрического материала.

При создании аппаратуры можно управлять характером изменения величины ϵ , используя комбинации диэлектрических материалов, которые при данных температурах имеют противоположные по знаку коэффициенты TK_ϵ .

Кроме частоты приложенного к диэлектрику электрического поля и температуры на величину диэлектрической проницаемости оказывает влияние влажность. Для всех диэлектриков с повышением влажности наблюдается увеличение ϵ . Особенно чувствительны к влажности пористые диэлектрики.

§ 32. ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Все применяемые в технике диэлектрики обладают большим удельным электрическим сопротивлением. При оценке любых диэлектрических материалов учитывают их объемное электрическое сопротивление ρ_v , а для твердых диэлектриков также и удельное поверхностное сопротивление ρ_s . Для диэлектриков характерны следующие значения удельных сопротивлений: $\rho_v = 10^8 \div 10^{18}$ Ом·м, $\rho_s = 10^6 \div 10^{16}$ Ом.

При приложении к диэлектрику электрического поля по нему проходят токи:

1. Ток сквозной проводимости $I_{ск}$, обусловленный перемещением некоторого количества свободных заряженных частиц, наличие которых в диэлектрике связано в первую очередь с примесями.

2. Ток смещения $I_{см}$, связанный с упругими видами поляризации, вызываемый смещением заряженных частиц от положения равновесия при поляризации.

3. Ток абсорбции $I_{аб}$, связанный с релаксационными видами поляризации, процессами ориентации диполей.

При постоянном напряжении по диэлектрику проходит только ток сквозной проводимости, а поляризационные токи проходят очень короткое время и прекращаются при установлении поляризации. При переменном напряжении они проходят непрерывно. Вот почему электрические характеристики диэлектриков измеряют обычно при постоянном напряжении после некоторой выдержки для установления поляризации.

Электропроводность диэлектриков в первую очередь определяется наличием в них загрязнений, т. е. примесей. При увеличении температуры электропроводность диэлектриков увеличивается,

так как за счет воздействия температуры происходит разрушение молекул диэлектрика, появляются свободные носители. Чем выше температура, тем сильнее увеличивается проводимость диэлектриков, падает сопротивление.

Повышение влажности также вызывает падение сопротивления диэлектриков. Вода в реальных условиях содержит большое количество растворенных веществ и является хорошим проводником (несмотря на то, что дистиллированная вода — диэлектрик).

При длительном пропускании тока возможно увеличение сопротивления диэлектрика. Так как в проводимости участвуют в первую очередь ионы примеси, то возможна электроочистка диэлектрика, что и приводит к увеличению сопротивления.

§ 33. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ

При прохождении электрического тока через диэлектрик он нагревается и теплота рассеивается в окружающее пространство, т. е. электрическая энергия теряется на нагрев диэлектрика. Мощность, рассеиваемая в пространство, составляет диэлектрические потери.

При приложении к диэлектрику электрического напряжения по нему будут проходить токи сквозной проводимости и поляризационные токи. Ток сквозной проводимости называют *активным током*, он вызывает нагрев диэлектрика, и следовательно, определяет диэлектрические потери. Поляризационные токи тоже частично вызывают потери. Это относится к процессам релаксационной поляризации, когда происходит ориентация (поворот) крупных частиц материала (диполей), и в результате за счет трения частиц друг относительно друга выделяется теплота. Упругие виды поляризации не вызывают диэлектрических потерь.

Если изобразить токи, проходящие через диэлектрик в виде векторной диаграммы, то получим некоторый параллелограмм токов, который изображен на рис. 45. По горизонтальной оси отложено значение токов, которые вызывают диэлектрические потери (ток сквозной проводимости и часть поляризационных токов, вызывающих нагрев диэлектрика) — *активный ток* I_a . По вертикальной оси отложено значение реактивного тока I_p .

Общий ток $I_{об}$ равен сумме активных и неактивных токов. За величину, характеризующую диэлектрические потери в диэлектрике, принимают отношение активной части токов к реактивной. Отношение $I_a/I_p = \tan \delta$, т. е. к тангенсу угла между вектором суммарного тока $I_{об}$ и его реактивной составляющей. Безразмерная величина тангенса угла δ принята за характеристику материала

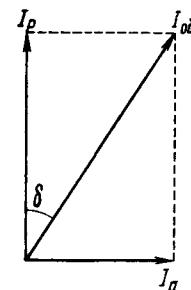


Рис. 45. Векторная диаграмма токов, протекающих по диэлектрику при приложении переменного напряжения

и называется *тангенсом угла диэлектрических потерь*. Для хороших высокочастотных диэлектриков $\operatorname{tg} \delta \leq 10^{-3}$. Произведение $\epsilon \operatorname{tg} \delta$ называется *коэффициентом диэлектрических потерь*. При больших значениях этого коэффициента диэлектрик склонен к перегреву и разрушению за счет выделяемой теплоты.

Величина диэлектрических потерь в диэлектрике зависит от частоты приложенного напряжения и температуры. С ростом температуры, как уже отмечалось, уменьшается удельное сопротивление диэлектрика, а следовательно, растет ток сквозной проводимости (рис. 46).

Нагрев диэлектрика влияет и на процессы поляризации (см. рис. 44). В процессе нагрева сначала происходит увеличение подвижности частиц диэлектрика, что увеличивает количество теплоты, выделяемой за счет трения частиц при их ориентации. Однако при дальнейшем повышении температуры растут хаотические тепловые колебания частиц диэлектрика, препятствующие его поляризации. С другой стороны, при интенсивном нагреве снижается вязкость материала, а следовательно, уменьшается трение при ориентации дипольных частиц. Все это приводит к снижению величины диэлектрических потерь за счет поляризации. Суммируя действие всех факторов, вызывающих диэлектрические потери, получаем зависимость, которая изображена на рис. 47 сплошной линией.

Изменение частоты приложенного к диэлектрику напряжения также влияет на величину диэлектрических потерь. Здесь необходимо отметить, что изменение частоты влияет только на потери за счет процессов поляризации. На ток сквозной проводимости частота приложенного напряжения практически не сказывается. Как уже отмечалось, частота не оказывает влияния на упругие виды поляризации, таким образом, только релаксационные виды поляризации вызывают изменение диэлектрических потерь при изменении частоты приложенного напряжения.

Графически зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от f для полярных материалов (рис. 47) повторяет уже рассмотренную зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от T для тех же материалов. Это понятно, так как при постоянной температуре ориентация диполей сначала успевает за изменением полярности приложенного напряжения, а затем, с ростом частоты, пройдя максимальное значение для $\operatorname{tg} \delta$, начинает отставать. Вместо полного поворота вслед за полем диполи начинают колебаться все с меньшей амплитудой, что и снижает уровень диэлектрических потерь.

Для каждого материала при данной температуре можно определить частоту приложенного напряжения, которая вызывает наибольшие диэлектрические потери, так называемую *критическую частоту* $f_{кр}$, используя условие $f_{кр} \tau = 1$, где $f_{кр}$ — критическая частота, τ — время релаксации поляризации для данного материала. На этом принципе основано определение времени релаксации поляризации полярного диэлектрика при постоянной температуре. Надо отметить, что увеличение температуры диэлектрика увели-

чивает и значение критической частоты приложенного напряжения, сдвигая всю зависимость в сторону более высоких частот, как это изображено на рис. 47 ($T_2 > T_1$, $f_{кр2} > f_{кр1}$).

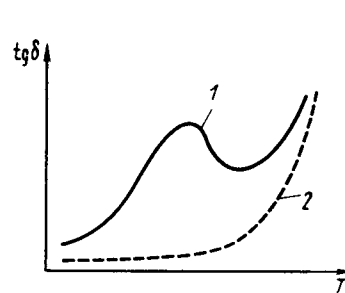


Рис. 46. Зависимость диэлектрических потерь от температуры:

1 — полярные диэлектрики; 2 — неполярные диэлектрики

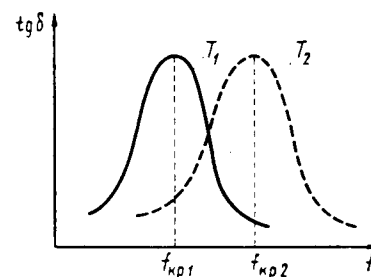


Рис. 47. Зависимость диэлектрических потерь от частоты приложенного напряжения для полярных диэлектриков

Наличие диэлектрических потерь в диэлектрике не всегда считается его недостатком. Например, известно использование диэлектрических потерь для разогрева диэлектрика, в процессе которого происходит реакция полимеризации и получение пластмассы.

§ 34. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Повышение напряжения электрического поля, приложенного к диэлектрику, вызывает увеличение его проводимости. При достижении определенного значения напряжения $U_{пк}$ ток в диэлектрике резко возрастает, образуется канал высокой проводимости и наступает пробой диэлектрика. Напряжение, при котором происходит это явление, называется пробивным напряжением. Величина его зависит от многих факторов, и в первую очередь от толщины диэлектрика. Поэтому за величину $E_{пр}$ (МВ/м), характеризующую *электрическую прочность диэлектрика* (т. е. стойкость к высокому напряжению), принимают отношение пробивного напряжения к толщине диэлектрика $U_{пр}/h$, т. е. напряженность электрического поля, соответствующую моменту пробоя:

$$E_{пр} = U_{пр}/h.$$

По механизму протекания электрический пробой диэлектриков может быть чисто электрическим, электротепловым и электрохимическим.

Для *чисто электрического пробоя* характерно образование канала высокой проводимости за счет резкого увеличения количе-

ства заряженных частиц, которые возникают в процессе соударения свободных электронов, ускоренных электрическим полем, с нейтральными частицами диэлектрика. В процессе соударения возникают новые свободные заряженные частицы, которые в свою очередь ускоряются электрическим полем. Свободные электроны, которые начинают процесс ударной ионизации, присутствуют в диэлектрике в основном за счет примеси либо вырываются электрическим полем с поверхности металлических электродов, приложенных к диэлектрику.

При приложении к диэлектрику электрического поля любой напряженности он разогревается за счет диэлектрических потерь. Повышение температуры диэлектрика, как известно, снижает его электрическое сопротивление, т. е. увеличивает сквозной ток при той же напряженности электрического поля. Этот процесс может привести к сильному разогреву диэлектрика, изменению за счет температуры его механических свойств, растрескиванию, оплавлению и электрическому пробоя при относительно низком напряжении. Этот вид пробоя называется *электротепловым*.

Под действием электрического поля и теплоты в диэлектрике начинают происходить электрохимические процессы, а именно: электролиз, ионизация, окисление и т. д. В результате возможно образование веществ — продуктов разложения материала диэлектрика — с низкой электрической прочностью. Этот вид пробоя называется *электрохимическим*. Он облегчается с повышением температуры и влажности.

В реальных условиях трудно отделить один вид пробоя от другого. Чисто электрический пробой чаще встречается у газообразных диэлектриков, которые обладают достаточно высокой теплопроводностью и химической стойкостью. В жидких диэлектриках основной вид пробоя электротепловой, а также электрохимический, так как электрический пробой возможен только в максимально очищенных от примесей жидкостях. В твердых диэлектриках наблюдаются все три основных вида пробоя, в зависимости от условий, в которых находится диэлектрик.

Электрическая прочность диэлектриков зависит от множества факторов: рода материала, его размеров, температуры, влажности, частоты приложенного напряжения, времени приложения напряжения и т. д. Например, увеличение толщины диэлектрика уменьшает его электрическую прочность. С ростом толщины диэлектрика ухудшается теплоотвод, особенно от внутренних слоев, что приводит к разогреву материала и электротепловому пробоя при меньшей напряженности поля. Для чисто электрического пробоя существенное значение имеет однородность электрического поля. Так, при одной и той же толщине диэлектрика пробивное напряжение при плоских электродах значительно выше, чем для электродов в виде иглы или конуса. При конической форме электродов на острие резко возрастает напряженность электрического поля (за счет сгущения силовых линий поля) при том же подведенном к электродам напряжении.

В случае электротеплового или электрохимического пробоя форма электродов не оказывает существенного влияния. Эти виды пробоя чувствительны к частоте приложенного напряжения, что связано с выделением теплоты при диэлектрических потерях. Наиболее существенное значение для электрической прочности диэлектрика имеет его однородность, наличие различных дефектов внутреннего строения, которые имеют обычно низкую электрическую прочность и часто определяют величину пробивного напряжения.

§ 35. МЕХАНИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЭЛЕКТРИКОВ

В процессе работы диэлектрические материалы подвергаются воздействию не только электрических полей, но и механических нагрузок, высоких и низких температур, влажности и т. п. Определяя возможность диэлектрика работать в заданных условиях, необходимо учитывать помимо электрических свойств и его другие физико-химические свойства.

Механические свойства. Для оценки механических свойств диэлектриков применяют такие показатели, как прочность на разрыв σ_r , сжатие $\sigma_{рс}$ и изгиб $\sigma_{и}$. Обычно используются удельные единицы, т. е. величины разрушающих нагрузок при том или ином воздействии на диэлектрик к площади его поперечного сечения.

Существенными характеристиками для диэлектрических материалов являются: относительное удлинение $\frac{\Delta l}{l}$ и ударная вязкость Q . Большинство диэлектриков обладают низкой ударной вязкостью, т. е. хрупки. Для многих диэлектрических материалов важна их твердость, т. е. способность поверхности противостоять деформации.

Тепловые свойства. Важнейшим тепловым свойством диэлектрических материалов является *нагревостойкость*, т. е. способность диэлектрика сохранять длительное время исходный уровень свойств при постоянном или прерывистом воздействии высоких температур. Длительность воздействия температуры должна быть сравнима со сроком службы предполагаемого изделия.

Для изоляционных материалов введены классы нагревостойкости, которые обозначаются латинскими буквами. Каждому классу соответствует наибольшая допустимая рабочая температура.

Класс нагревостойкости	Y	A	E	B	F	H	C
Допустимая рабочая температура, °C	90	105	120	130	155	180	свыше 180

Для жидких диэлектриков нагревостойкость оценивается по температуре вспышки паров и температуре воспламенения.

К важным тепловым свойствам относится *морозостойкость (хладостойкость)* т. е. способность диэлектрика сохранять свои свойства в допустимых пределах при воздействии низких темпе-

ратур. Способы ее определения аналогичны нагревостойкости. Сумма этих двух параметров дает интервал рабочих температур.

К тепловым свойствам диэлектриков относятся также:

1. *Теплопроводность*, которая характеризуется коэффициентом теплопроводности κ [Вт/(м·К)], и для большинства диэлектриков имеет очень низкое значение.

2. *Теплоемкость* C_p [Дж/(кг·К)], имеющая большое значение для жидких диэлектриков, применяющихся в радиоэлектронной аппаратуре (РЭА) в качестве охлаждающих сред.

3. *Тепловое расширение*, являющееся важным параметром для узлов, в которых контактируют или соединяются различные материалы. Оно характеризуется *температурным коэффициентом линейного расширения* α_l (К⁻¹)

$$\alpha_l = \frac{1}{l} \cdot \frac{\Delta l}{\Delta T},$$

где Δl — изменение линейного размера изделия, ΔT — интервал температуры, который вызвал эти изменения, l — исходное значение линейного размера изделия. Обычно более нагревостойкие диэлектрики обладают наименьшим тепловым расширением, и наоборот.

4. *Вязкость* используется для характеристики жидких диэлектриков либо диэлектриков, при определенных условиях переходящих в жидкое состояние. Количественно оценивается по *коэффициенту кинематической вязкости* ν , который всегда уменьшается с ростом температуры.

5. *Влагостойкость*, т. е. способность сохранять свои свойства в атмосфере, близкой к насыщенным водяным парам. Влагостойкость непосредственно связана с такими характеристиками материалов, как *влагопроницаемость* — способность диэлектрика пропускать сквозь себя пары воды, *влагопоглощаемость* — способность впитывать влагу при контакте с водой или водяными парами.

В оценке диэлектрического материала на влагостойкость существенное значение имеет его склонность к смачиванию, которая характеризуется *краевым углом смачивания* θ (рис. 48). При величине угла θ больше 90° материал относится к несмачиваемым и, следовательно, является более стойким к воздействию влаги. Полярные диэлектрики сильнее смачиваются водой, чем неполярные. Здесь необходимо отметить проникающую способность молекул воды. Если сравнить данные по размерам молекул воды и основным пустотам в диэлектрических материалах (табл. 12), то становится очевидным, что без применения специальных методов или средств практически все материалы в той или иной степени подвержены воздействию влаги и, следовательно, учет этого фактора необходим при оценке работоспособности любого изделия.

6. *Тропикостойкость*. С тепловыми свойствами и влагостойкостью связано еще одно свойство диэлектриков, а именно — *тропикостойкость*. Эта характеристика используется для оценки

Таблица 11. Размеры молекул воды и основных пустот в диэлектриках

Вид пустоты	Размер, нм
Молекула воды	0,27
Крупные внутренние поры	10 ² —10 ⁵
Капилляры в волокнистых материалах	100
Межмолекулярная пористость	1—50
Внутримолекулярная пористость	1

работоспособности диэлектрических материалов в районах земного шара с тропическим климатом. За тропические условия принимают относительную влажность воздуха 98—100% при температуре 30—40°C. Здесь же учитывается плеснеобразование, воздействие тропических насекомых (например, термитов) и ряд других факторов. Повышение тропикостойкости обычно достигается применением водоотталкивающих покрытий, а для борьбы с плесенью и насекомыми — введением в состав диэлектрического материала некоторых ядохимикатов.

Химические свойства. Эти свойства определяют ряд технических возможностей диэлектрических материалов: растворимость для получения различных жидких диэлектрических лаков, эмалей и т. д.; возможность склеивания, стойкость к воздействию агрессивных сред (кислот, щелочей) и т. д.

Химическая стойкость диэлектрика характеризуется его растворимостью. Количественно она оценивается скоростью растворения и предельной растворимостью (состоянием насыщения). Эти параметры зависят от температуры и давления. Обычно лучше растворяются вещества, близкие по природе к растворителю: резина — в бензине, органическое стекло — в дихлорэтане и т. п. Растворимость уменьшается с ростом молекулярной массы материала. Увеличение температуры, обычно, увеличивает растворимость диэлектриков.

§ 36. ГАЗООБРАЗНЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ

Наиболее распространенным газообразным диэлектриком является воздух. Он заполняет все окружающее пространство, проникает во все открытые поры, заполняет пустоты, растворяется в жидкостях. Воздух состоит из смеси газов (в основном азота и кислорода), содержит углекислый газ, а также инертные газы. В технике применяют помимо воздуха составляющие его газы в чистом виде (например, инертные газы для заполнения газосветных ламп), а также газы, полученные искусственно химическим способом.

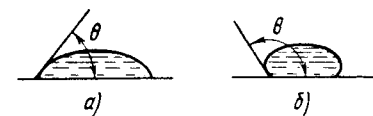


Рис. 48. Схема определения краевого угла для оценки смачиваемости диэлектрика:

a — угол смачивания $\theta < 90^\circ$; b — $\theta > 90^\circ$

Основное применение газообразных диэлектриков — охлаждение различных устройств и аппаратуры. Кроме того, обладая рядом характерных диэлектрических свойств, они имеют и специальные применения.

Газы обладают малой плотностью, поэтому основной вид поляризации — электронная. Несмотря на это, газы подразделяются на: неполярные O_2 , H_2 , Cl_2 , полярные CO , HF , H_2S и т. д.

Газы обладают хорошей теплопроводностью, высоким электропротивлением в слабых полях, высокой температурной стабильностью свойств, что позволяет использовать их для создания

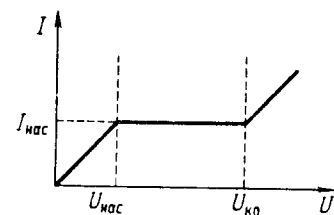


Рис. 49. Зависимость величины тока сквозной проводимости от приложенного напряжения для газообразных диэлектриков

в газе преобладает процесс рекомбинации, т. е. взаимная нейтрализация разноименных ионов газа при соударении, при этом изменение тока пропорционально приложенному напряжению (рис. 49). При достижении определенного напряжения $U_{нас}$ дальнейшее увеличение напряжения не вызывает изменения тока в газе. Ток насыщения при этом невелик и для большинства газов плотность тока составляет величину $10^{-18}—10^{-23}$ А/см².

Основным процессом, происходящим в газе в интервале напряжений от $U_{нас}$ до $U_{кр}$, является нейтрализация ионов на электродах, т. е. перенос зарядов ионами обоих знаков. За счет низкой плотности газов концентрация ионов определяется плотностью тока при этих напряжениях, а изменение напряжения в этом интервале не оказывает на нее влияние. Но уже при достижении значения $U_{кр}$, т. е. критического напряжения, в газе начинает развиваться ударная ионизация молекул, что приводит к резкому увеличению концентрации ионов, увеличению плотности тока, электрическому пробое.

Электрическая прочность газов невелика и для природных газов не превышает 2—3 МВ/м, однако сильно зависит от давления, особенно в области низких давлений. С уменьшением давления электрическая прочность сначала уменьшается, а затем возрастает ввиду того, что уменьшается концентрация молекул в единице объема и падает вероятность соударения частиц, приводящая к их ионизации.

Диэлектрические потери в газах очень малы, что особенно важно для применения их при высоких частотах.

Рассмотрим свойства некоторых газообразных диэлектриков. Воздух представляет собой смесь азота и кислорода с примесью других газов. Не токсичен, взрыво- и пожаробезопасен. В обычных условиях содержит влагу, пыль. Кислород, содержащийся в воздухе, воздействует на металлы и другие материалы. Предохранение конструкций от вредного воздействия достигается применением защитных покрытий, фильтрацией и осушкой воздуха.

Азот по своим диэлектрическим свойствам практически не отличается от воздуха. Применяется в тех случаях, когда недопустимо присутствие кислорода. Пожаро- и взрывобезопасен. Не токсичен. Часто используется в сжиженном состоянии для глубокого охлаждения аппаратуры. Точка кипения — 196°C. В сжиженном состоянии обладает более высокими диэлектрическими свойствами.

Водород — легкий газ, обладающий высокой теплоемкостью и теплопроводностью. Используется для охлаждения радиотехнических устройств. Является восстановительной атмосферой, не окисляет другие материалы, но может образовывать гидриды. Обладает высокой проникающей способностью. В смеси с кислородом пожаро- и взрывоопасен. В сжиженном состоянии кипит при температуре — 253°C.

Аргон — инертный газ широко применяемый для создания защитных от окисления атмосфер, для охлаждения радиоэлектронной аппаратуры. Не взаимодействует с другими материалами. Используется, как и другие инертные газы, в газосветных трубках.

Элегаз (гексафторид серы) — искусственно полученный газообразный диэлектрик с высокой нагревостойкостью ($\sim 800^\circ\text{C}$) и электрической прочностью. Химически стойкий, негорючий, не имеющий запаха. Допускается его длительное применение при температуре до 150°C. Обладает способностью препятствовать возникновению электрической дуги, поэтому применяется для заполнения герметичных корпусов мощных высоковольтных трансформаторов и переключателей.

§ 37. ЖИДКИЕ ДИЭЛЕКТРИКИ

Жидкие диэлектрики имеют ряд существенных преимуществ перед газообразными: они имеют примерно в 30 раз более высокую теплопроводность и в 3 раза большую теплоемкость. Электрическая прочность жидких диэлектриков составляет 10—20 МВ/м. Они практически не меняют своего объема при изменении давления, а следовательно, влияние давления на их электрофизические свойства минимально.

Основной тип электропроводности — ионный. Электрические свойства зависят от степени очистки от примесей, паров воды и растворенных газов. Влияние температуры учитывается через температурный коэффициент TK_θ .

Назначение жидких диэлектриков — повышать электрическую прочность изоляции, отводить теплоту, гасить возникающую электрическую дугу в высоковольтной аппаратуре. Кроме того, они служат добавками для изменения вязкости, а также для образования пленок на поверхности лаков и эмалей.

Самыми распространенными жидкими диэлектриками являются нефтяные масла (трансформаторное, кабельное и конденсаторное) и некоторые синтетические электроизоляционные жидкости (кремнийорганические и фторорганические). Растительные масла (льняное, тунговое, касторовое) в настоящее время в технике применяют ограниченно.

Нефтяные масла. К ним относятся трансформаторное, конденсаторное и кабельное.

Трансформаторное масло представляет собой смесь углеводородов и получается из нефти ступенчатой перегонкой и очисткой дистиллята концентрированной серной кислотой, нейтрализацией раствором едкого натра и многократной промывкой водой.

Трансформаторное масло выпускают двух сортов: ТК_п — масло трансформаторное с антиокислительной присадкой, увеличивающей срок эксплуатации, и ТК — масло трансформаторное без присадки.

В процессе эксплуатации все свойства масла ухудшаются. Происходит «старение» масла, оно темнеет, мутнеет, из светлого становится коричневым. Увеличивается вязкость, температура вспышки. Изоляционные свойства ухудшаются, растет содержание воды, появляются низкомолекулярные кислоты, которые разрушают изоляцию обмоток и вызывают коррозию металлов. В масле появляются осадки, которые ухудшают режим охлаждения аппаратуры. У масла, подвергшегося старению, удельное сопротивление в 50—100 раз меньше, чем у свежего. Такое масло к дальнейшему применению непригодно.

Регенерация (восстановление) масла заключается в фильтрации для удаления механических примесей, очистке от тяжелых фракций серной кислотой, нейтрализации едким натром, промывке водой и сушке с целью уменьшения содержания влаги.

Трансформаторное масло применяется в основном для заливки высоковольтной силовой аппаратуры: трансформаторов, выключателей высокого напряжения, различных высоковольтных вводов.

Конденсаторное масло получается из трансформаторного с помощью вакуумного обезгаживания. Емкость с трансформаторным маслом помещают в замкнутый объем, в котором вакуумными насосами снижают давление. При этом снижается растворимость газов в масле и оно начинает «кипеть». Степень обезгаживания зависит от величины давления, которое создается в вакуумном объеме. Процесс контролируют по прекращению выделения пузырьков газа.

Конденсаторное масло по диэлектрическим свойствам несколь-

ко лучше трансформаторного. Оно используется для заливки и пропитки бумажных конденсаторов.

Кабельное масло получают из газообразных фракций нефти. Основное применение — пропитка бумажной изоляции силовых кабелей, а также заполнение металлических оболочек силовых кабелей. В кабельное масло часто добавляют канифоль с целью повышения вязкости и увеличения электрической прочности.

Общими недостатками нефтяных масел является их низкая нагревостойкость, малая величина диэлектрической проницаемости, гигроскопичность.

Синтетические электроизоляционные жидкости. Лучшими по сравнению с нефтяными маслами свойствами обладают синтетические жидкости. Они имеют более высокие значения $E_{пр}$ и ϵ , нагревостойкости и других показателей.

Совол — хлорированный дифенил — полярный диэлектрик, который применяется для пропитки бумажных конденсаторов. По сравнению с трансформаторным маслом имеет более высокую величину $\epsilon \sim 5$, что позволяет почти в 2 раза уменьшить габариты конденсаторов при равной емкости. Совол более стабильный диэлектрик, стойкий к старению и влиянию электрических полей.

Уступает трансформаторному маслу по значению ρ_r и $\lg \delta$. Практически не применяется для заливки, так как тяжелый. При химическом разложении в процессе эксплуатации вызывает сильную коррозию металлов.

Совтол — это совол, разбавленный трихлорбензолом. Обладая соответствием меньшей вязкостью и меньшей температурой застывания (-35°C), применяется для заливки трансформаторов.

Совол и совтол негорючи, но оба разрушают резину и краски, относятся к токсичным жидкостям.

Полиметилсилоксаны — кремнийорганические жидкости, бесцветные, растворимые в бензоле и других органических растворителях полимеры с линейной структурой молекул. Нерастворимы в воде и спиртах. Обладают высокой нагревостойкостью (до 300°C) и низкой температурой застывания (-60°C). Нетоксичны, не вызывают коррозии металлов. Вязкость и диэлектрические свойства мало изменяются при изменении температуры. Обладают высокой дугостойкостью.

Промышленность выпускает целый ряд марок этих жидкостей (ПМС-1 — ПМС-100), отличающихся по вязкости (чем больше цифра, тем выше вязкость) и другим параметрам.

Эти жидкости используют для пропитки пористой изоляции в широком интервале температур. Они обладают низкой гигроскопичностью, гидрофобностью. Эти свойства используются для защиты керамических и слюдяных материалов. Тонкая пленка жидкости на поверхности значительно увеличивает ρ_r и температурную стабильность диэлектрических свойств этих материалов.

Фреоны — жидкости, представляющие собой соединения

фтора с углеродом. Могут содержать в своем составе Cl, N, O. Для них характерны: негорючесть и взрывобезопасность, малая гигроскопичность, нагрево- и дугостойкость, низкие диэлектрические потери, повышенная теплопроводность, высокая стабильность свойств при повышенных температурах. Основное применение — охлаждающие диэлектрические жидкости, имеющие значительное преимущество перед нефтяными маслами и кремнийорганическими жидкостями.

Фреоны имеют и ряд существенных недостатков. Это прежде всего токсичность. Некоторые жидкости (11ФД) являются сильным ядом и вызывают отравление даже в малых количествах. Фреоны взаимодействуют с органическими веществами, например с резинами. Смыывают окислы, ржавчину, поэтому склонны к быстрому загрязнению и требуют периодической фильтрации. Взаимодействуют они и с медью, вызывая потемнение поверхности. Все это усугубляется высокой проникающей способностью фреонов. Утечки возможны даже через поры обычных чугунных отливок. Применение фреонов категорически запрещает присутствие открытого огня.

Растительные масла. К ним относятся льняное и касторовое масло. Льняное масло — полярный жидкий диэлектрик, склонный к высыханию. Применяется в качестве пленкообразующего вещества в эмалях, красках и лаках. Для ускорения высыхания в него добавляют сиккативы, например оксид свинца PbO. Добывается из семян льна и является дешевым продуктом.

Касторовое масло относится к слабо полярным диэлектрикам с достаточно высокой нагревостойкостью ($\sim 240^\circ\text{C}$). Добывается из семян клещевины аналогично льняному маслу. Основное назначение — пластификатор — добавка в лаки, краски и компаунды.

§ 38. ТВЕРДЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ

Все твердые диэлектрики по химическому составу подразделяются на две группы: *органические* (к этой группе относятся и элементорганические) и *неорганические*.

В свою очередь, все они подразделяются на пассивные и активные. К *пассивным* относятся электроизоляционные, конструкционные и конденсаторные диэлектрические материалы. *Активными* диэлектриками являются сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики, электреты и т. д., т. е. те материалы, свойствами которых можно управлять в широком диапазоне, применяя различные внешние воздействия.

Особенности применения диэлектрических материалов в радиоэлектронной аппаратуре требуют учета влияния частоты электрического поля на свойства диэлектриков, особенно диэлектрических потерь. Поэтому в радиоэлектронике применяется деление всех диэлектрических материалов по их поведению в электрических полях на *полярные (низкочастотные)* и *неполярные (высокочастотные)*.

§ 39. ОРГАНИЧЕСКИЕ ДИЭЛЕКТРИКИ

Большую группу органических диэлектриков составляют смолы как природные, так и синтетические. Смолы представляют собой аморфные, высокомолекулярные вещества, которые при повышении температуры могут находиться в трех последовательных состояниях: стеклообразном (хрупком), эластичном и вязкотекучем. Смолы, которые многократно претерпевают этот переход при повторных нагревах, называются *термопластичными*. Те из них, для которых этот переход необратим и которые после остывания невозможно снова вернуть в эластичное состояние повторным нагревом, называются *термореактивными*.

Смолы в своем большинстве стойки к действию воды, кислот и щелочей. Все они обладают хорошими диэлектрическими свойствами.

Термопластичные смолы служат основой получения термопластичных пластмасс, т. е. полимерных синтетических материалов, которые при нагреве переходят в пластичное состояние и под действием внешнего давления принимают заданную форму, а при охлаждении сохраняют ее. Повторный нагрев снова переводит эту пластмассу в пластичное состояние.

В свою очередь, термореактивные смолы являются основой производства термореактивных пластмасс (реактопластов), которые повторным нагревом невозможно перевести в пластичное состояние.

Термопластичные смолы чаще всего обладают линейной структурой молекул. Термореактивные смолы образуют пространственную структуру молекул и часто называются *пространственными полимерами*. Для термореактивных пластмасс характерна более высокая нагревостойкость и жесткость.

В радиоэлектронике применяются и термопластичные, и термореактивные пластмассы. В зависимости от химического состава, строения и степени полярности они подразделяются на высокочастотные и низкочастотные.

§ 40. НЕПОЛЯРНЫЕ ВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Рассмотрим свойства некоторых неполярных полимеров, которые приведены в табл. 12.

Полиэтилен — продукт полимеризации газообразного этилена. По условию полимеризации подразделяется на полиэтилен высокого давления (ПВД) и полиэтилен низкого давления (ПНД). Полиэтилен НД обладает более высокой прочностью, а ПВД — эластичностью, достигающей 600%. Нагрев резко снижает прочностные характеристики полиэтилена.

Полиэтилен химически стоек, не взаимодействует с кислотами и щелочами. Растворяется в бензоле, толуоле. Твердый, термопластичный. Диэлектрические параметры слабо меняются при изменении температуры и частоты. Нагревостойкость полиэтилена

можно увеличить с помощью радиоактивного облучения, в процессе которого идет образование пространственной структуры. Обладает тропикостойкостью.

Таблица 12. Свойства некоторых неполярных полимеров

Материал	$\rho_v, \text{Ом} \cdot \text{м}$	ϵ	$\text{tg } \delta^*$	$E_{\text{пр}}, \text{МВ/м}$	Нагревостойкость, °С	Холодостойкость, °С	$\sigma_v, \text{МПа}$
Полиэтилен	10^{14}	2,2	0,0004	45	110	—60	12
Полиизобутилен	10^{15}	2,2	0,0006	15	80	—60	2
Полистирол	10^{15}	2,2	0,0004	25	80	—40	35
Фторопласт-4	10^{15}	1,9	0,0003	25	300	—200	14

* Значения для $\text{tg } \delta$ приведены для частоты 10^6 Гц.

Полиэтилен очень распространенный материал. Выпускается в виде гранул, листов, пленки. В РЭА применяется в качестве пленочной изоляции ВЧ-кабелей, для каркасов катушек, ВЧ-конденсаторов.

Полиизобутилен — полимер газообразного изобутилена. Эластичный материал с высокими диэлектрическими свойствами, которые слабо изменяются при изменении температуры и частоты. Полиизобутилен не гигроскопичен, обладает высокой газонепроницаемостью. Его применяют либо в чистом виде, либо часто в смеси с полистиролом для изготовления изоляционных лент, кабельных шлангов, различных уплотняющих шайб. Полиизобутилен используется и как органический клей.

Полистирол — полимер стирола. Прозрачный стеклообразный материал. Химически стойкий, растворимый в органических растворителях (в спиртах или растительных маслах не растворяется). Обладает высокими диэлектрическими свойствами особенно для ВЧ- и СВЧ-диапазона. Влагостоек.

Изделия из полистирола получают различными способами: литьем под давлением, прессованием. Из полистирола получают волокно и пленки, каркасы катушек, ламповые панели, антенные изоляторы, изоляционные детали ВЧ аппаратуры и т. п.

Среди недостатков полистирола кроме низкой нагревостойкости ($\sim 80^\circ\text{C}$) следует отметить склонность к старению. Несколько повысить нагревостойкость и стойкость к старению у полистирола можно добавлением до 30% кварцевой муки либо белой сажи.

Фторопласт-4 (политетрафторэтилен) — термопластичный полимер молочно-белого цвета. Изделия из фторопласта-4 получают с помощью прессования и спекания. Сначала порошкообразный полимер прессуют без нагрева при давлении 30 МПа, затем проводят спекание при температуре $360\text{—}380^\circ\text{C}$. Время спекания определяют из расчета 20 мин на 1 мм толщины изделия.

Фторопласт-4 является одним из лучших диэлектриков для работы в диапазоне ВЧ и СВЧ. Он обладает высокой нагревостойкостью (до $+300^\circ\text{C}$). Химическая стойкость фторопласта-4 превышает стойкость золота и платины. Он негорюч, не растворяется в любых растворителях, не гигроскопичен, практически не смачивается водой, но нестойк к радиационному облучению, особенно нейтронному. Фторопласт-4 имеет малый коэффициент трения, мягок, легко обрабатывается резанием. Обладает низкой теплопроводностью.

Из фторопласта-4 изготавливают пластины, диски, прокладки и другие уплотнительные детали. Используется фторопласт-4 и в виде пленки для ВЧ изоляции и термостойкой изоляции проводов и кабелей. При нагреве выше 400°C фторопласт-4 не плавится, а начинает обугливаться, при этом разлагается с выделением очень ядовитого газообразного фтора. Применение фторопласта-4 дает наибольший эффект там, где необходимы высокие диэлектрические свойства при условии воздействия агрессивных сред.

Воскообразные материалы (парафин, церезин) представляют собой твердые легкоплавкие вещества, обладающие кристаллическим строением, низкой механической прочностью и малой гигроскопичностью. Эти материалы получают в результате перегонки нефти и относятся к легкоплавким диэлектрикам с температурой плавления $50\text{—}70^\circ\text{C}$.

В технике чаще применяют церезин. Он имеет меньшую усадку при затвердевании, легче растворяется в маслах для образования заливочных или пропиточных составов. Церезин обладает хорошими диэлектрическими свойствами: $\rho_v = 10^{14} \text{ Ом} \cdot \text{м}$; $\text{tg } \delta = 0,0004$; $\epsilon = 2$; $E_{\text{пр}} = 20 \text{ МВ/м}$. Основное его применение — добавка в заливочные или пропиточные составы с целью улучшения их диэлектрических свойств.

§ 41. СЛАБОПОЛЯРНЫЕ НИЗКОЧАСТОТНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

К слабополярным диэлектрическим материалам в первую очередь относятся каучуковые материалы или, как их еще называют, эластомеры. Эти материалы производят на основе натурального (НК) или синтетического (СК) каучука, который является высокомолекулярным полимером некоторых углеводов, таких, как бутадиен, хлоропрен, бутил и т. д.

Они обладают низкой прочностью, низкой нагревостойкостью. Каучуки легко растворяются в растворителях, в частности в бензине. Диэлектрические свойства каучука также невысоки. Поэтому каучуки в качестве электрической изоляции не применяются.

Эти недостатки устраняются с помощью вулканизации. Процесс вулканизации заключается в нагреве при повышенном давлении смеси, содержащей каучук, серу, другие наполнители, до температуры $140\text{—}145^\circ\text{C}$ и выдержки в течение $40\text{—}120$ мин. В результате повышается прочность, нагревостойкость и другие физико-механические свойства материала. Получающийся диэлек-

трический материал носит название резины. Содержание серы в исходной смеси влияет на механические свойства получающейся резины. При введении 5—7% серы — получают мягкие резины, при 7—14% — твердые, а при >30—35% — получают «роговую» резину — эбонит.

При нагреве до 200—300°C в присутствии катализатора (металлического натрия) из бутадиена получают твердый материал — эскапон, который по своим свойствам близок к эбониту, но более стойкий к нагреву и воздействию кислот и органических растворителей. Изменяя время полимеризации, можно получать эскапон различной твердости.

Электроизоляционные свойства каучуковых материалов приведены в табл. 13.

Таблица 13. Электроизоляционные свойства каучуковых материалов *

Свойства	Каучук	Резина	Эбонит	Эскапон
ρ_v , Ом·м	10^{14}	10^{13}	10^{13}	10^{15}
ϵ	2,4	3—7	2,8	2,7—3
$\operatorname{tg} \delta$	0,002	0,02—0,10	0,015	0,0005
$E_{пр}$, МВ/м	—	20—30	15	25

* В таблице приведены усредненные значения.

Бутадиеновый каучук — наиболее распространенный, близкий по составу к натуральному. Широко используется для получения как мягких резин, так и эскапона. Твердые сорта резин на его основе отличаются высоким сопротивлением истиранию.

Хлоропреновый каучук — сильно полярный полимер. Обладает невысокими диэлектрическими свойствами, но стоек к действию нефтепродуктов (масла, бензина), озона и других окислителей. Обладает большей, чем натуральный каучук, стойкостью к старению. Используется для изготовления резиновой кабельной изоляции.

Бутилкаучук — получают совместной полимеризацией изопрена и изобутилена. Особенности строения молекул бутилкаучука способствуют его повышенной стойкости к серной и азотной кислотам. Он обладает высокой хладостойкостью и сохраняет эластичность при температуре до -60°C . Для бутилкаучука характерна низкая газопроницаемость, которая в 20 раз ниже, чем у натурального каучука. Это свойство определяет его применение как вакуумной резины, из которой производят различные резиновые герметизирующие прокладки.

Силиконовый — это кремнийорганический каучук, отличительной особенностью которого является высокая нагревостойкость (до 220°C). Хладостойкость аналогична бутилкаучуку и равна -70°C . Обладает хорошими электроизоляционными свойствами. Механические свойства силиконовых резин низкие, они не-

стойки к кислотам и щелочам, растворяются в ароматических углеводородах и маслах.

Из силиконовой резины изготавливают различные электроизоляционные изделия: шайбы, колпачки, трубки и т. д., обладающие высокой нагревостойкостью при сохранении электроизоляционных свойств, кроме того, обладающие тропикостойкостью.

Полиуретановый каучук — синтетический каучук, отличающийся очень высокой механической прочностью, стойкостью к истиранию, малой склонностью к старению.

Общим недостатком резин кроме низкой нагревостойкости и склонности к разбуханию в органических растворителях является наличие в их составе серы, необходимой для процесса вулканизации. При контакте с медным проводником сера в резине может взаимодействовать с медью, разрушая ее. Исключением являются тиурамовые резины, которые не содержат серу в чистом виде. При вулканизации тиурам (органическое сернистое соединение) отдает часть содержащейся серы молекулам каучука, что и обеспечивает его вулканизацию.

Большинство резин склонно к старению, с течением времени теряют эластичность, растрескиваются. Процессу старения способствуют: свет, ультрафиолетовое облучение, нагрев и другие причины.

В электронике резины используются очень широко, в частности для изоляции в цепях низкой частоты, а также для гибких кабелей и проводов.

§ 42. ПОЛЯРНЫЕ НИЗКОЧАСТОТНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

К полярным низкочастотным полимерам относятся: поливинилхлорид, капрон, нейлон, фторопласт-3 и др.

Для полярных полимеров характерна высокая величина диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь. Чаще всего полярные полимеры термопластичны, обладают линейной структурой молекул. Электроизоляционные свойства полярных полимеров приведены в табл. 14.

Поливинилхлорид — термопластичный линейный полимер винилхлорида. Для улучшения свойств, особенно механических и тепловых, добавляют пластификаторы и наполнители. Диэлектрические свойства поливинилхлорида очень чувствительны к изменению температуры, однако влажность атмосферы практически не сказывается на его свойствах. Высокая термопластичность и низкая температура размягчения позволяют изготавливать изделия из этого материала различными способами: литьем, прессованием, штамповкой, экструзией. Отличается высокой химической стойкостью. Выпускается также в виде листового винипласта, легко обрабатываемого резанием материала, который сваривается и изменяет свою форму в струе горячего воздуха. Растворяется 10%-ным раствором перхлорвинила в метиленхлориде. Широко

используется в качестве изоляции монтажных проводов для низкой частоты.

Таблица 14. Электроизоляционные свойства полярных полимеров

Свойства	Поливинилхлорид	Оргстекло	Лавсан	Нейлон, капрон	Фторопласт-3	Силиконы
ϵ	3,5—4,5	2,8—3,5	3—3,5	5—6	3,5	3,5
$\operatorname{tg} \delta$	0,2—0,5	0,02—0,03	0,002	0,06	0,04	0,01—0,03
ρ_v , Ом·м	10^{12}	10^{11}	10^{12}	10^9	10^{13}	10^{14}
$E_{пр}$	10—50	18—40	100	20	13—15	15—25
Нагревостойкость, °C	+80	+70	+200	+200	+130	+250
Холодостойкость, °C	—35	—80	—80	—40	—195	—70

Полиметилметакрилат — полимер эфиров метакриловой кислоты, широко известный под названием органического стекла (плексигласа). В радиоэлектронике из-за своей сильной полярности и низкой нагревостойкости применяется в качестве вспомогательного материала либо при низкой частоте и слабом токе. Прекрасно обрабатывается резанием, шлифуется и полируется. Может обрабатываться горячим давлением (80—100°C). Обладает оптической прозрачностью, но не стоек к царапанию. При нагревании разлагается с выделением газов (CO, H₂, CO₂). Это свойство позволяет использовать органическое стекло в качестве изоляции высоковольтных переключателей и разрядников, так как выделяющиеся при нагреве газы не поддерживают горение электрической дуги. Растворяется в ацетоне, дихлорэтано. Выпускается в виде листов различной толщины, а также литых материалов и порошков.

Лавсан (полиэтилентерефталат) полимерный материал. При медленном охлаждении с температур поликонденсации получают непрозрачный кристаллический линейный материал, а при быстром — прозрачный, аморфный. Таким образом, меняя скорость охлаждения, можно регулировать сочетание кристаллической и аморфной фаз в материале и таким образом изменять его свойства. При содержании до 75% кристаллической фазы лавсан обладает повышенной механической прочностью и нагревостойкостью (265°C). Именно в этом состоянии из него получают нити и пленки. Лавсановые пленки обладают очень высокими электроизоляционными свойствами, особенно электрической прочностью, которая при микронных толщинах достигает 1000 МВ/м.

Растворяется в дихлорэтано, эфире, хлорированных углеводородах и муравьиной кислоте.

Капрон и нейлон — линейные, термопластичные полимеры. Относятся к полиамидным смолам. В полимерном состоянии обладают высокой механической прочностью, поэтому из них изготавливают различные установочные и несущие элементы радиоаппаратуры. Полиамидные смолы входят в состав некоторых компаундов, лаков и эмалей.

Капрон и нейлон хорошо обрабатываются резанием и горячим прессованием. Обладают высокой прочностью и высокой эластичностью. Растворяются в феноле. Плавятся без разложения.

Фторопласт-3 (политрифторэтилен) — термопластичный полимер, при нагревании переходит в высокоэластичное состояние и может обрабатываться давлением. Не обладает текучестью при длительной механической нагрузке. Применяется для изготовления сложных радиотехнических деталей: панелей ламп, гнезд и т. п. Возможно применение в конденсаторах при температурах до 125°C.

Силиконы — кремнийорганические смолы, в состав которых кроме углерода входит кремний. Поэтому эти материалы относятся к элементоорганическим. Наличие кремния определяет повышенную нагревостойкость этих материалов. При образовании линейного строения в процессе полимеризации получают термопластичный полимер; при пространственной структуре — термореактивный. Повышенная нагревостойкость силиконов используется при создании термостойких компаундов, лаков, каучуков, добавками в состав которых они являются. Высокие диэлектрические свойства кремнийорганических полимеров сохраняются при повышенных температурах. Силиконы обладают малой гигроскопичностью и низкой смачиваемостью. Недостатками силиконов является их нестойкость к органическим растворителям и маслам, а также низкая адгезия к металлам и другим конструкционным материалам.

§ 43. КОМПОЗИЦИОННЫЕ (МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ) ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Большинство применяемых в технике диэлектрических материалов представляют собой смеси различных диэлектриков, часто резко отличающихся друг от друга по диэлектрическим свойствам, химическому составу, строению. Такие материалы позволяют создать сочетание свойств, которые трудно получить у однокомпонентных диэлектрических материалов.

Для газообразных диэлектриков — это различные смеси газов (например, воздух), для жидких диэлектриков — смеси различных масел с присадками для улучшения их свойств. При создании твердых диэлектриков также часто применяют смеси различных материалов для получения заданных свойств. Очень широко применяется сочетание твердого волокнистого материала и жидкого диэлектрика, заполняющего поры и другие пустоты. При этом сохраняются механические свойства, присущие твердому диэлектрику, а диэлектрические свойства улучшаются за счет введения жидкого.

§ 44. ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ЛАКИ И ЭМАЛИ

Лаками называются диэлектрические материалы, представляющие собой коллоидные растворы пленкообразующих веществ (смол, высыхающих масел и т. д.) в летучих растворителях с

добавками пластификаторов. При нанесении лака на элемент РЭА растворитель улетучивается, а на поверхности образуется тонкая пленка диэлектрика, обеспечивающая механические, электроизоляционные свойства. Применение лаков позволяет защитить поверхность элементов аппаратуры от коррозии, пыли и влаги.

Этим же целям служат эмали — диэлектрические материалы, аналогичные лакам, которые в своем составе содержат также мелкие частицы минеральных веществ — пигментов, сообщающих эмалям требуемую окраску и улучшающих механические свойства образующихся диэлектрических пленок.

По области применения лаки и эмали подразделяются на пропиточные, покровные и клеящие, по составу — на полимерные, нитроцеллюлозные и масляные.

Полимерные лаки. Пленкообразующими веществами этих лаков являются различные полимеры (полистирол, поливинилхлорид, эскапон) и смолы (эпоксидная, кремнийорганическая и др.). В качестве растворителей используют бензол, толуол, ацетон и спирт.

Полистирольный лак обладает повышенными диэлектрическими свойствами, влагостойкостью, но низкой нагревостойкостью ($+70^{\circ}\text{C}$). Основное использование — пропитка ВЧ контурных катушек.

Эпоксидный лак сочетает высокие диэлектрические свойства с высокой нагревостойкостью ($+180^{\circ}\text{C}$) и хорошей адгезией, т. е. сцеплением с пластмассами, металлами, стеклом. Ему свойственна высокая влагостойкость (после затвердевания). Используется как покровный лак для защиты поверхности плат и отдельных элементов РЭА, а также покрытия катушек индуктивности.

Наибольшей нагревостойкостью обладает кремнийорганический лак ($+200^{\circ}\text{C}$). Он часто используется в сочетании с нагревостойкими неорганическими диэлектриками (например, слюдой, стеклом), влагостоек, обладает хорошими диэлектрическими свойствами. Растворителем обычно служит толуол.

К эластичным лакам относится эскапоновый лак на основе синтетического каучука, растворенного в органических растворителях с добавками катализаторов, пластификаторов и других веществ. Этот лак обладает хорошей адгезией к металлам и образует на поверхности плотную эластичную пленку.

Нитроцеллюлозные лаки. Это растворы нитроцеллюлозы в ацетоне, этилацетате и других летучих растворителях. Эти лаки содержат пластификаторы (например, касторовое масло, дибутилфталат) для предохранения образующейся пленки от растрескивания. Нитролаки дают механически прочные, твердые, блестящие пленки. Быстро сохнут, но плохо сцепляются с металлом. Для улучшения сцепления металлы сначала покрывают специальными грунтами, а на них уже наносят лак. Нитролаки имеют низкую нагревостойкость.

Масляные лаки. В своем составе содержат высыхающие масла (например, льняное или синтетическое), катализаторы — ускорители высыхания (PbO , CoO), смолы и растворители (бензин, керосин). Масляный лак образует на поверхности какого-либо материала плотную, блестящую, электроизоляционную пленку с хорошей адгезией. Для высыхания масляного лака необходим доступ воздуха, так как кроме улетучивания растворителя идет процесс окисления масла.

Асфальто-масляный лак применяется для пропитки дросселей, реле, катушек низкочастотных трансформаторов и дает гибкие черные пленки.

Масляно-глифталевый лак обладает хорошей клеящей способностью к пластмассам, металлам и отличается повышенной нагревостойкостью ($+130^{\circ}\text{C}$). Применяется для защиты печатного монтажа радиоблоков и других элементов РЭА.

Эмали. Обычно они применяются после пропитки изделий другими диэлектрическими материалами, в частности лаками. Покровные эмали обладают влагостойкостью, хорошими электроизоляционными свойствами и нагревостойкостью. Образуют достаточно твердые и эластичные декоративные пленки. Существуют эмали горячей и холодной сушки, в зависимости от состава. Например: масляно-глифталевые эмали марки СПД — горячей сушки ($+105 \div +110^{\circ}\text{C}$), а марки СВД — холодной ($+18 \div +22^{\circ}\text{C}$). Эпоксидные эмали также различаются по режиму сушки в зависимости от отвердителя.

Наиболее нагревостойкими эмалями являются кремнийорганические (200°C и выше). Эти эмали относятся также к тропикостойким эмалям, обладающим к тому же стойкостью против плесневых грибов.

Наибольшую группу составляют эмаль-лаки для эмалирования обмоточных проводов. Имеются эмаль-лаки различной нагревостойкости от 90 до 180°C .

§ 45. КОМПАУНДЫ

Компаунды — диэлектрические материалы, представляющие собой смеси различных изоляционных веществ: смол (синтетических или природных), битумов, воскообразных диэлектриков. Для улучшения механических свойств компаундов в их состав включают пластификаторы, отвердители и наполнители (кварцевая мука, тальк и др.).

Компаунды применяют для пропитки или заливки элементов РЭА — трансформаторов, блоков, монтажных плат, катушек, дросселей и т. п. При этом достигаются следующие цели: защита элементов РЭА от воздействия атмосферы; повышение электроизоляционных свойств; улучшение отвода теплоты; повышение механической прочности.

Заливочные компаунды используют для заполнения больших пространств между элементами аппаратуры, пропиточные — для

заполнения зазоров между витками обмоток либо пор и каналов в пористых или волокнистых материалах.

Обработка элементов РЭА компаундами проводится в жидком состоянии. После обработки осуществляют отверждение компаундов. При этом используются три метода:

а) обработка нагретыми жидкими компаундами с последующим их отверждением при охлаждении;

б) обработка жидким компаундом с введенным в его состав отвердителем при комнатной температуре, и отверждением без нагрева за счет химической реакции с отвердителем;

в) обработка жидким компаундом при комнатной температуре и отверждения при последующем нагреве за счет реакции полимеризации.

Компаунды по механизму отверждения подразделяются на термореактивные, работающие при повышенных температурах, и термопластичные — для работы при низких температурах.

Основные диэлектрические свойства некоторых компаундов приведены в табл. 15.

Таблица 15. Диэлектрические свойства некоторых компаундов при 20°C

Свойства	Термопластичные		Термореактивные		
	битумный	цере- зиновый	мета- криловый	поли- уретановый	эпоксидный
ρ , Ом·м	10^{11} — 10^{12}	10^{13}	10^{12} — 10^{13}	10^{10} — 10^{12}	10^9 — 10^{13}
ϵ	0,01	3,5	3,5—4,7	4,5—6,5	4,0—5,5
$\operatorname{tg} \delta$	3,0	0,005	0,01—0,04	0,02—0,07	0,01—0,07
$E_{\text{пр}}$, МВ/м	14—16	20	18—28	27—29	15—55
Нагревостой- кость, °C	+45	+70	+125	+120	+140
Холодостой- кость, °C	—	—	—60	—20	—60
Усадка, %	—	15	0,5—1,0	—	1,0

Битумные компаунды относятся к термопластичным и создаются на основе нефтяных битумов (МБ-70, МБ-90, МБМ-1). Используются в качестве заливочных материалов. Для повышения морозостойкости и в качестве пластификатора используется трансформаторное масло. Обработка битумным компаундом ведется в нагретом жидком состоянии с последующим затвердеванием при охлаждении. Используется для заливки муфт кабельных соединений.

Церезиновый компаунд (ЦКП-3) — термопластичный, состоит из церезина (87%), канифоли (10%) и изобутилена (3%). Он относится к пропиточным компаундам и применяется, например, для пропитки обмоток электрических машин. Для повышения теплопроводности и прочности в компаунд вводят наполнители — кварцевую муку, тальк и др.

Общим недостатком этих компаундов является их низкая нагревостойкость (45—70°C) и большая усадка (10—15%) при отверждении.

Метакриловый компаунд типа МБК относится к термореактивным компаундам. Основой являются эфиры органической метакриловой кислоты. Может быть использован как для заливки, так и для пропитки элементов РЭА. Обработка компаундом ведется при комнатной температуре с последующим отверждением при нагреве до 75°C в течение 15 мин за счет реакции полимеризации.

Его применяют для герметизации блоков радиоаппаратуры, работающей при высокой влажности и низкой частоте. В случае герметизации блоков с полупроводниковыми элементами, не допускающими нагрева, в компаунд вводят отвердитель. Отверждение идет при 20°C в течение 8—20 ч.

Для получения улучшенных механических свойств вводятся наполнители. Компаунд МБК-1 — твердый после отверждения, а МБК-2 и МБК-3 — более эластичные. Компаунды типа МБК имеют повышенную нагревостойкость (до 120°C) и малую усадку при отверждении.

Полиуретановые компаунды — термореактивные, получают с помощью реакции поликонденсации (т. е. с выделением побочного продукта, обычно, воды). Отличительная особенность этих компаундов — высокая механическая прочность, виброударная стойкость в сочетании с хорошими электроизоляционными свойствами. Кроме того, им свойственна хладостойкость и большая эластичность, достигающая 600% по удлинению. К низкочастотным относятся компаунды марки КТ-102 и К-31 (полиуретановая смола, стирол, касторовое масло). Высокочастотные компаунды (например, марки 10—80) кроме полиуретановой смолы содержат эпоксидную смолу и отвердитель.

Обработка элементов РЭА идет при комнатной температуре, а отверждение либо при нагреве до 60—80°C в течение 2—7 ч, либо при 20°C в течение 2—4 сут.

Полиуретановые компаунды стойки к циклическим температурным ударам. При колебаниях температуры от —60 до +60°C не нарушают герметичности за счет образования трещин.

Применяются как заливочные и пропиточные материалы для высоковольтных трансформаторов, отклоняющих и фокусирующих устройств, катушек, конденсаторов и т. д.

Эпоксидный компаунд — наиболее распространенный вид компаундов. Обладает высокой механической прочностью, влагостойкостью после отверждения, повышенной нагревостойкостью (до 200°C), тропикостойкостью и холодостойкостью. Являясь термореактивным материалом, обладает высокими диэлектрическими свойствами. К достоинствам эпоксидного компаунда относятся также малая усадка при отверждении (0,5—1,0%), невысокая температура затвердевания (<120°C), хорошая адгезия ко всем конструкционным материалам.

К недостаткам следует отнести: горючесть, необходимость за-
твердевания и токсичность.

Для улучшения теплопроводности и повышения механических
свойств в состав вводят наполнители. Для уплотнения — кварце-
вую муку, диоксид титана; для повышения пластичности — пла-
стификаторы: дибутилфталат и др.

Эпоксидные компаунды применяются для пропитки и заливки
узлов РЭА: трансформаторов накала, блоков схем, интегральных
микросхем и многого другого.

Промышленностью разработана большая группа эпоксидных
компаундов, отличающихся температурой полимеризации, ди-
электрическими и механическими свойствами, что позволяет для
каждого конкретного элемента РЭА применять марку с требуе-
мым набором свойств.

Кроме выше названных компаундов разработаны и другие, на-
пример кремнийорганические на основе полисилоксановых смол
с высокой нагревостойкостью ($+250^{\circ}\text{C}$) и морозостойкостью
(-70°C), алюмофосфатные неорганические с полимерными на-
полнителями с нагревостойкостью до 600°C . Существуют также
пенокомпаунды, являющиеся газонаполненными полимерными ма-
териалами с малой плотностью. Их изготавливают на основе орга-
нических смол и применяют для герметизации РЭА, а также для
теплоизоляции и повышения жесткости узлов аппаратуры.

§ 46. ВОЛОКНИСТЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Волокнистые материалы состоят в основном из частиц удли-
ненной формы — волокон. Преимуществом перед другими диэлект-
риками является их достаточно высокая механическая прочность
и гибкость, легкая обрабатываемость и дешевизна. Они обла-
дают невысокой электрической прочностью и теплопроводностью.
К недостаткам этих материалов можно отнести высокую гигро-
скопичность. Свойства волокнистых материалов могут быть улуч-
шены путем пропитки жидкими диэлектриками.

По виду исходного сырья волокнистые материалы подразде-
ляются на материалы из растительных волокон (бумага, картон,
хлопчатобумажная ткань и другие ткани); животных волокон
(натуральный шелк); синтетических волокон (ацетатный шелк,
капрон и др.); неорганических волокон (стеклоткань, асбест).

К наиболее применяемым в РЭА волокнистым материалам
относятся: конденсаторная бумага, электрокартон, хлопчатобу-
мажная ткань, натуральный и искусственный шелк, стеклянное
и асбестовое волокно. Эти материалы в основном применяются
как изоляционные материалы.

Конденсаторная бумага — производят из древесины
хвойных пород. В процессе выработки бумажные волокна ориен-
тируют в одном направлении, в результате чего прочность вдоль
волокон выше, чем поперек. Конденсаторную бумагу выпускают
двух сортов: КОН-1 — средней плотности и КОН-2 — особо высо-

кой плотности. Бумагу различают по толщине от 0,004 и до
0,022 мм. Меньшая толщина бумаги позволяет снизить габариты
бумажных конденсаторов при той же емкости.

Бумага КОН-2 идет на изготовление конденсаторов, работаю-
щих при постоянном напряжении, КОН-1 (с меньшим значением
 $\text{tg } \delta$) — при переменном.

Для улучшения механических и диэлектрических свойств кон-
денсаторную бумагу пропитывают жидкими диэлектрическими
материалами. При этом у пропитанной конденсаторной бумаги,
например, электрическая прочность возрастает в 3—6 раз. Одна-
ко бумага (в том числе и пропитанная) склонна к старению при
длительном воздействии электрического поля. При старении все
диэлектрические характеристики ухудшаются. Это необходимо
брать в расчет при определении возможных условий применения
конденсаторной бумаги.

Электрокартон. Так же, как конденсаторная бумага, из-
готавливается из растительных волокон, но отличается от нее боль-
шей толщиной от 0,1 до 3 мм. При малой толщине выпускается
в виде рулонов, при большей — в виде отдельных листов. При-
меняется как изоляционный материал, а также для производ-
ства композиционных твердых диэлектрических материалов.

Текстильные изоляционные материалы. К ним от-
носятся: хлопчатобумажная ткань (волокно), шелк натуральный
и синтетический, стеклоткань (стекловолокно).

Хлопчатобумажную ткань и шелк применяют в виде пряжи
для обмоток или оплеток проводников и электрических шнуров.
Хлопчатобумажную ткань изготавливают из длинных волокон хлоп-
ка. Натуральный шелк получают из коконов тутового шелкопря-
да. Искусственный шелк представляет собой вытянутые в длин-
ные нити в процессе сушки растворы нитроцеллюлозы. По своим
диэлектрическим свойствам он превышает натуральный шелк.

К волокнистым материалам можно отнести и тонкие нити кап-
рона, нейлона и лавсана. Эти материалы, обладая высокой проч-
ностью, используются в случае необходимости увеличения меха-
нических свойств изоляции.

Особое место среди волокнистых материалов занимает стек-
лянное волокно. Тонкие стеклянные нити диаметром 4—7 мкм
обладают высокой гибкостью и могут обрабатываться обычными
текстильными методами. Из стеклянной нити ткют стеклянные
ткани, ленты. Тонкая стеклянная нить при растяжении ведет себя
почти как абсолютно упругое тело и по прочности сравнима со
стальной нитью того же диаметра. К преимуществам стеклово-
локна можно отнести высокую нагревостойкость, малую гигро-
скопичность и высокие электроизоляционные свойства. Среди
недостатков следует отметить очень малую эластичность, плохие
гибкость и сопротивление истиранию.

Асбестовое волокно. Неорганический электроизоляцион-
ный материал волокнистого строения. Изготавливают в виде шнура
или листового материала. Диэлектрические свойства асбеста

невелики, но его преимущество — высокая нагревостойкость (300—400°C), низкая теплопроводность. Он применяется для производства нагревостойких материалов, тепловой изоляции нагревательных устройств.

Высокий нагрев снижает механические свойства асбеста. При нагреве выше 300—400°C из асбеста удаляется содержащаяся в нем кристаллизованная вода, что приводит к расслоению асбеста на отдельные волокна.

§ 47. СЛОИСТЫЕ ПЛАСТИКИ

Высокие механические и физико-химические свойства получают при создании слоистых композиционных диэлектрических материалов. В качестве армирующего материала используются волокнистые диэлектрики (бумага, хлопчатобумажная ткань, стеклоткань), промежуток между слоями которого заполняется связующим веществом — термореактивной смолой. После затвердения волокнистый диэлектрик и его связующее представляют собой единый монолитный материал, обладающий высокими механическими и диэлектрическими свойствами.

Промышленность выпускает целый ряд слоистых диэлектрических материалов, отличающихся по механическим и электрическим свойствам.

§ 48. МАТЕРИАЛЫ ПЕЧАТНЫХ СХЕМ

Для производства печатных схем применяют слоистые пластики, на которые наклеивают тонкую металлическую фольгу, так называемые фольгированные пластинки. Фольгу наклеивают с одной или с двух сторон пластика. В качестве клея используют те же термореактивные смолы.

Фольгированный гетинакс — дешевый материал, но используется он в основном в бытовой радиоэлектронной аппаратуре. Он чувствителен к температуре, влажности, частоте. Лучшими свойствами обладают фольгированные стеклотекстолиты. Они стойки к повышенным температурам, влажности. Стойки к расплавленному припою.

Характеристика некоторых фольгированных пластиков приведена в табл. 16.

Для печатных схем СВЧ-диапазона применяют фольгированные фторопласт-4 и полиэтилен. Фторопласт-4 имеет высокую нагревостойкость, но полиэтилен более технологичен.

Выбор материала печатной схемы требует учета условий, в которых будет работать конкретное радиотехническое устройство.

Для нужд микроэлектроники освоен выпуск гибких фольгированных лент, которые позволяют по сравнению с обычным радиомонтажом уменьшить в десятки раз массу и объем аппаратуры, значительно снизить затраты на ее производство.

§ 49. ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Жидкие кристаллы — это вещества, которые находятся в промежуточном состоянии между твердым кристаллом и жидкостью, и обладают свойствами, характерными как для кристаллов (анизотропия), так и для жидкостей (текучесть).

Жидкие кристаллы образуются органическими соединениями, молекулы которых обычно имеют удлиненную, палочкообразную форму. Ориентационный порядок в расположении молекул приводит к анизотропии свойств жидких кристаллов: показатель преломления, диэлектрическая и магнитная проницаемости, удельное сопротивление, вязкость и другие параметры в направлении, параллельном осям молекул, и в перпендикулярной плоскости неодинаковы.

Структура жидких кристаллов очень подвижна и легко изменяется при внешних воздействиях: электрического и магнитного полей, температуры, давления и т. д. Изменение структуры приводит к изменению оптических свойств этих материалов, что позволяет использовать их в качестве чувствительных индикаторов этих воздействий.

Индикатор представляет собой две стеклянные пластинки, между которыми расположен тонкий слой (от 5 до 50 мкм) жидкого кристалла, и прозрачные электроды в виде цифр или букв. При подаче напряжения на электроды молекулы жидкого кристалла в промежутках между электродами начинают вращаться и рассеивать свет, высвечивая требуемые знаки.

Примером такого материала может являться бензойнокислый

Таблица 16. Характеристики некоторых фольгированных пластиков

Марка пластика	Связующее	Наполнитель	ϵ	$\operatorname{tg} \delta$	$\rho_v, \text{ Ом} \cdot \text{м}$	$E_{\text{пр}}, \text{ МВ/м}$	Область применения
ГФ-1-11 (гетинакс, фольгированный, прочный)	Эпоксидная, фенолоформальдегидная смолы	Прокладочная бумага	5	0,035	10^{10}	15	Широковещательная РЭА
СФ-1 (стеклотекстолит фольгированный)	То же	Стеклоткань толщиной 0,1 мм	8	0,05	10^{13}	13	Платы с повышенной стабильностью
ФДМЭ-1 (фольгированный диэлектрик для микроэлектроники)	Клей ВС-10Т	Стеклоткань толщиной 35 мм	4	0,025	10^{10}	10	Многослойные микросхемы вычислительной техники
ФФ-4 (фольгированный фторопласт-4)	—	—	2,1	0,0002	10^{17}	25	Платы СВЧ-аппаратуры
ПЭФ-1 (полиэтилен фольгированный)	—	—	2,2	0,0005	10^{15}	45	То же

холестерин, на котором впервые были отмечены изменения оптических свойств при нагреве.

§ 50. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ДИЭЛЕКТРИКИ

Основу неорганических диэлектриков составляют оксиды металлов. Неорганические диэлектрики в зависимости от типа оксидов, входящих в их состав, могут обладать сочетанием высоких диэлектрических и механических свойств.

Для материалов, содержащих оксиды металлов, характерна высокая нагревостойкость, обычно выше, чем у большинства органических диэлектриков.

Неорганические диэлектрики часто используются в смеси с органическими, что позволяет реализовать в сочетании лучшие свойства, присущие обоим классам диэлектрических материалов.

§ 51. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СТЕКЛА

Стекла независимо от состава — аморфные материалы. При нормальных условиях обладают механическими свойствами твердых тел. При нагревании плавно изменяют свои физико-химические свойства. Образуются при охлаждении расплава, состоящего из оксидов и различных технологических добавок — стеклообразующей шихты. В состав шихты входят кислотные оксиды SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 ; основные оксиды Na_2O , K_2O , CaO , MgO , а также PbO , ZnO , Al_2O_3 .

При варке стекла оксиды образуют силикаты, бораты, алюминаты. Если в составе стекла содержится оксид кремния SiO_2 , они называются силикатными. Химический состав стекла определяет его свойства. Увеличение содержания SiO_2 увеличивает тугоплавкость стекла, его диэлектрические свойства, снижает коэффициент линейного расширения (α_l). Увеличение содержания либо присутствие в составе щелочных оксидов Na_2O , K_2O и др. увеличивает α_l , снижает величину $\text{tg } \delta$ и q_v , уменьшает его нагревостойкость.

§ 52. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СТЕКЛА

Полупроводниковые стекла отличаются от обычных электровакуумных стекол величиной проводимости и тем, что проводимость в них осуществляется электронами, а не ионами. Они делятся на оксидные (кислородные) и халькогенидные (бескислородные).

Оксидные стекла имеют в своем составе оксиды переменной валентности, присутствующие в стекле одновременно не менее чем в двух разновалентных состояниях (Ti , V , Fe , Co , Ni , Cu и др.). Халькогенидные стекла в своем составе обязательным компонентом содержат элементы 6-й группы (S , Se , Te).

Все полупроводниковые стекла окрашены, непрозрачны в толстом слое и имеют электронную проводимость n - и p -типа в зависимости от их состава.

Промышленность выпускает полупроводниковое стекло С-84-2, по химическому составу относящееся к низкощелочным железным бариево-стронциевым силикатным стеклам. Стекло — черного цвета. Благодаря большому содержанию оксидов железа имеет электронную проводимость, что полностью исключает в нем явление электролиза. Из него изготавливают тонкие (2—5 мкм) пленки, применяемые для мишеней суперорбитонов — приемных электронно-лучевых трубок телевизионных камер. Мишени из стекла С-84-2 имеют продленный срок службы, так как устраняются выжигание и старение, свойственные стеклам с ионной проводимостью. Удельное сопротивление полупроводникового стекла $q_v = 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ при 45°C .

Если на обычное диэлектрическое стекло нанести тонкое пленочное полупроводниковое покрытие, то такое стекло будет сочетать полупроводниковые свойства с прозрачностью. Для этой цели применяют SnO_2 , In_2O_3 , TiO_2 , CdO и другие оксиды с добавками CaO и ZnO .

Пленки наносят различными методами: испарения и конденсации, термодиффузии и напыления.

Наиболее распространены пленки на основе SnO_2 ; они имеют q_s от 10^9 до 40 Ом . Эти пленки пропускают до 80—95% видимого света.

Пленки на основе In_2O_3 имеют $q_s = 25 \div 500 \text{ Ом}$, пропускают до 85% видимых лучей и выдерживают нагревание до 100°C .

Пленки SnO_2 и In_2O_3 обладают высокой механической прочностью, хорошей адгезией к стеклу, высокой химической стойкостью.

Изоляция пленок от воздействия внешней среды достигается покрытием их стеклами, лаковыми кремнийорганическими пленками или пленками из TiO_2 , Al_2O_3 и др.

Стекла с полупроводниковыми покрытиями используются как антиобледенители, малогабаритные нагреватели, а также как подложки для металлизации стекол. Кроме того, они могут быть использованы для нагревостойких сопротивлений, для прозрачных электродов, для выравнивания напряжений стеклянных баллонов высоковольтных электровакуумных приборов (ЭВП).

Стеклоэмали. Для защиты поверхности металлических или других элементов аппаратуры от коррозии, а также придания им определенной окраски и других целей применяют стеклоэмали.

Эмали получают сплавлением тонкоразмолотой стекломассы (фритты). Перед нанесением эмали на изделие его нагревают до температуры плавления стекла и засыпают порошком фритты. После оплавления на поверхности изделия образуется тонкий защитный слой стекла. Многократным повторением этого процесса можно получить эмалированный слой заданной толщины. Важ-

ным условием является совпадение коэффициентов линейного расширения материала изделия и основы стекломали. В противном случае возможно образование трещин в эмалированном слое. Необходимое значение α стекла достигается подбором состава шихты.

Аморфные пленки оксида кремния SiO_2 . В микроэлектронике при создании микросхем для межслойной изоляции широко применяются аморфные пленки SiO_2 . Нанесение диэлектрического слоя оксида производят испарением в вакууме (10^{-3} — 10^{-4} Па) при температуре 1100 — 1200°C . Источником является порошок оксида серого цвета с размером частиц 1 — 2 мкм. Получение качественного изоляционного слоя зависит от строгого соблюдения технологии нанесения. При правильной технологии создается плотный, ненапряженный однородный слой SiO_2 , стойкий к окислению за счет образования на поверхности тонкой пленки SiO_2 .

В табл. 17 приведены сравнительные характеристики пленок, которые применяют в качестве изоляционных слоев в микроэлектронике.

Таблица 17. Основные характеристики пленок, применяемых в микроэлектронике

Материал	Применяемая толщина, мкм	ϵ	$\text{tg } \delta$ при $f=1$ кГц	$E_{\text{пр}}$, МВ/м
Диоксид кремния (SiO_2)	0,05—1,5	4	0,001—0,04	300
Оксид кремния (SiO)	0,3—3,0	9—12	0,01—0,03	100—300
Оксид тантала (TaO_5)	0,05—0,25	20—50	0,01—0,5	100—200
Нитрид кремния (SiN)	0,5—1,0	5—10	0,003—0,01	До 1000
Оксид алюминия (Al_2O_3)	0,04—0,3	8—10	0,002—0,01	200—600

§ 53. СТЕКЛОКЕРАМИКА (СИТАЛЛЫ)

Стеклокерамика (см. § 16) занимает промежуточное положение между стеклами и керамикой. Ее используют для изготовления электроизоляторов с низкими диэлектрическими потерями при высоких частотах и высоких температурах. По своим электроизоляционным свойствам ситаллы сравнимы с лучшими керамическими диэлектриками (табл. 18).

Таблица 18. Диэлектрические свойства некоторых ситаллов

Марка ситалла	ϵ при 10^6 Гц	$\text{tg } \delta$ при 10^6 Гц	ρ_v при 100°C , Ом·м	Название ситалла
СТ 32-1	10	$20 \cdot 10^{-4}$	10^{10}	Термоситалл
СТ-36	5,8	$20 \cdot 10^{-4}$	10^{10}	То же
СТ 38-1	7,35	$30 \cdot 10^{-4}$	10^{12}	»
СТ 50-1	8,5	$15 \cdot 10^{-4}$	10^{12}	»
СТ 148-1	7,0	$70 \cdot 10^{-4}$	10^{12}	Фотоситалл

§ 54. РАДИОТЕХНИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА

Радиокерамика — наиболее высококачественная керамика, используемая в радиоаппаратуре. Она отличается длительной нагревостойкостью, влагостойкостью и химической нейтральностью, не стареет и не обнаруживает остаточных деформаций, радиационно стойка. Радиокерамика допускает прочный контакт с металлами путем пайки мягкими и твердыми припоями.

Основные компоненты радиокерамики: оксиды алюминия, кремния, титана, циркония, олова, магния и др.

Радиокерамические материалы делятся в зависимости от назначения на три типа: А — высокочастотные для конденсаторов; Б — низкочастотные для конденсаторов; В — высокочастотные для установочных изделий.

Кроме того, материалы разделяются на шесть температурных категорий: $-60 \div +85^\circ\text{C}$; $-60 \div +100^\circ\text{C}$; $-60 \div +125^\circ\text{C}$; $-60 \div +155^\circ\text{C}$; $-60 \div +200^\circ\text{C}$; $-60 \div +300^\circ\text{C}$.

§ 55. СЛЮДЯНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Слюда является минералом, легко расщепляющимся на тонкие листочки. По химической природе слюда относится к водным алюмосиликатам. Различают две разновидности слюды:

мусковит — бесцветный минерал, иногда с красноватым или зеленоватым оттенком;

флогопит — обычно более темного цвета, чем мусковит: янтарного, коричневого до черного тонов. Реже встречаются светлые разновидности.

В качестве примесей слюда содержит Fe, Na, Ca и другие элементы.

Мусковит является одним из лучших электроизоляционных материалов и высокочастотных диэлектриков. Он превосходит флогопит по электроизоляционным свойствам, твердости и гибкости, но несколько тяжелее и менее нагревостоек. Слюда имеет очень высокую электрическую прочность $E_{\text{пр}} = 100 \div 200$ МВ/м. Температура плавления слюды 1250 — 1300°C . Вдоль спайности электроизоляционные свойства слюды хуже ($\rho_v = 10^5$ Ом·м; $\text{tg } \delta = 0,1$). Диэлектрические характеристики слюды зависят от температуры, частоты приложенного напряжения и толщины листа. Примеси даже в небольших количествах резко ухудшают электрические свойства слюды. По достижении определенной температуры слюда «вспучивается» вследствие выделения воды, и свойства ее ухудшаются. К недостаткам слюды относится также трудность ее обезгаживания.

Щепаная слюда представляет собой слюду мусковит или флогопит в виде тонких пластинок, получаемых путем расщепления кристаллов по плоскости спайности. Она применяется для изготовления изоляционных шайб, фасонных штампованных деталей — изоляторов для электронных и осветительных ламп, тепловых эк-

ранов, а также в качестве конденсаторной слюды — в форме штампованных пластинок; в случае образцовых измерительных конденсаторов применяются «образцовая» слюда, свойства которой определяются следующими значениями (для толщины 25 мкм): $\operatorname{tg} \delta$ (при $f=1$ МГц) $=0,0003$; $\operatorname{tg} \delta$ (при $f=1$ кГц) $=0,025$; $\epsilon=5,5 \div 9,5$.

Электроизоляционный листовой или рулонный материал, получаемый путем склеивания пластинок щепаной слюды электроизоляционным лаком или смолой, называется миканитом. Различают коллекторный, прокладочный, гибкий, нагревостойкий и другие виды миканита, используемые в качестве электроизоляционных материалов с повышенной электрической прочностью ($E_{пр}=30$ МВ/м).

Искусственная слюда получается методом выращивания кристаллов из расплава. Она отличается большей нагревостойкостью (вследствие отсутствия в ее составе воды), очень большими значениями $\rho_v=10^{15} \div 10^{16}$ Ом·м и малым $\operatorname{tg} \delta=0,0003 \div 0,0007$.

Разновидностью синтетической слюды является фторфлогопит, который обладает еще меньшим значением $\operatorname{tg} \delta=0,0002$ при $\rho_v=10^{12} \div 10^{13}$ Ом·м и повышенной нагревостойкостью (до 1100°C).

Синтетическая слюда является хорошим ВЧ-диэлектриком и используется как электроизоляционный материал в электронных лампах, для окон волноводов и счетчиков частиц высокой энергии, а также как диэлектрик конденсаторов с рабочей температурой 600—700°C.

Микалекс является продуктом горячего прессования смеси порошкообразной слюды мусковит и тонкоразмолотого легкоплавкого стекла (борно-бариевого). Прессование ведется при $t=600^\circ\text{C}$ и удельном давлении 50—70 МПа.

Микалекс обладает небольшими диэлектрическими потерями, повышенной теплоемкостью, влагостойкостью и хорошей механической прочностью. Микалекс применяется для изготовления держателей мощных ламп, панелей воздушных конденсаторов, гребенок катушек индуктивности, плат переключателей и ряда других деталей.

На основе синтетической слюды изготавливают также новомикалекс. По сравнению с обычным микалексом он обладает повышенной нагревостойкостью (до 600°C), более низким значением $\operatorname{tg} \delta=0,0008$ и повышенной электрической прочностью $E_{пр}=30$ МВ/м.

Слюда служит основой многих других электроизоляционных материалов, используемых в РЭА (микалента, слюдинита, слюдинитовой бумаги, слюдопласта и др.).

§ 56. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКИ

Термин «сегнетоэлектрики» происходит от названия «сегнетовая соль», которая является первым материалом, в котором были обнаружены сегнетоэлектрические свойства, и представляет собой двойную соль калия и натрия винной кислоты $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Основным свойством сегнетоэлектриков является их способность к спонтанной поляризации, возникающей самопроизвольно, без наложения внешнего электрического поля. При наложении поля поляризация становится направленной.

В сегнетоэлектриках самопроизвольная поляризация проявляется только в определенном интервале температур. Выше некоторой температуры Θ_c , называемой сегнетоэлектрической температурой Кюри, спонтанная поляризация исчезает вследствие того, что дальний порядок в расположении диполей разрушается их тепловыми колебаниями. При температуре Кюри диэлектрическая проницаемость ϵ приобретает наибольшее значение.

Близкими к сегнетоэлектрикам являются пьезоэлектрики, представляющие собой диэлектрики, поляризованность которых может возникать и меняться при равномерном нагреве и охлаждении.

Сегнетоэлектрики можно рассматривать как совокупность параллельно ориентированных диполей. Существуют также вещества с антипараллельным расположением диполей; эти вещества называются антисегнетоэлектриками.

Спонтанная поляризация сегнетовой соли связана с особенностями строения. В керамических сегнетоэлектриках она обусловлена смещением ионов титана в кристаллической решетке BaTiO_3 . При этом возникают дипольные моменты, которые под действием электрического поля закономерно ориентируются. В итоге образуются области одинаково ориентированных диполей — домены.

Важной особенностью некоторых сегнетоэлектриков является их способность проявлять пьезоэффект. Пьезоэлектриком называется диэлектрик, поляризованность которого возникает и может меняться при механическом воздействии на него.

Прямой пьезоэффект состоит в появлении разности потенциалов на поверхности пьезоэлектрика при приложении к нему механического усилия; обратный пьезоэффект заключается в его деформации под действием электрического поля.

Наряду с пьезоэффектом, который используется в пьезоэлектрических преобразователях и резонаторах для гидро- и электроакустических устройств, сегнетоэлектрики обладают следующими свойствами:

1. Очень сильной поляризуемостью; поэтому они характеризуются очень высокими значениями диэлектрической проницаемости до значений $\epsilon=50\,000$. В связи с этим их выгодно использовать для изготовления малогабаритных конденсаторов большой емкости.

2. Нелинейной зависимостью заряда Q на обкладках конденсатора с данным диэлектриком от приложенного к конденсатору напряжения U (рис. 50).

При отсутствии потерь, вызванных поляризацией, заряд линейно зависит от напряжения (рис. 50, а). Если же в диэлектрике (сегнетоэлектрике) происходит замедленная поляризация, то на диаграмме появляется гистерезисная петля (рис. 50, б), площадь которой пропорциональна потерям энергии за один период поляризации.

3. Зависимостью диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля. Это позволяет, меняя напряженность, изменять емкость конденсатора. Практически, такой эффект можно использовать для изменения частоты колебательного контура, умножения частоты и в диэлектрических усилителях.

4. Сильной зависимостью поляризации от температуры. В связи с этим, сегнетоэлектрические свойства проявляются только в определенном температурном интервале. Для каждого материала

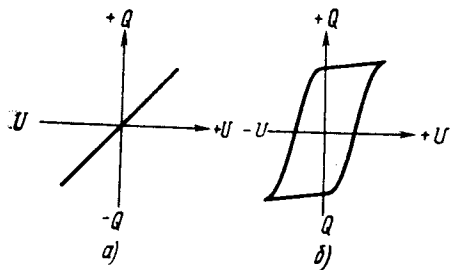


Рис. 50. Зависимость заряда на обкладках конденсатора от приложенного напряжения: а — для линейного диэлектрика; б — для сегнетоэлектрика

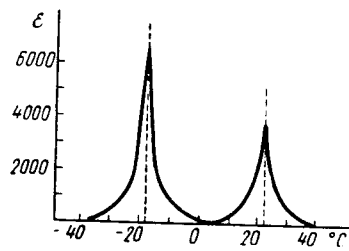


Рис. 51. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости сегнетовой соли (в слабых полях)

существуют температуры верхней и нижней точек Кюри, отвечающие максимальным значениям диэлектрической проницаемости ϵ . Например, для сегнетовой соли нижняя точка Кюри равна -15°C , а верхняя $+22,5^\circ\text{C}$ (рис. 51).

Способность давать прямоугольную петлю гистерезиса, что позволяет использовать подобные сегнетоэлектрики для элементов запоминающих устройств вычислительной техники.

Сегнетоэлектрики можно классифицировать по типу химической связи на две группы:

1) дипольные (дипольные кристаллы с водородными связями), например сегнетовая соль, дигидрофосфат калия KN_2PO_4 и др.;

2) ионные (ионные кристаллы), например титанат бария BaTiO_3 , ниобат калия KNbO_3 и др.

Однако сегнетовая соль имеет следующие недостатки: малую механическую прочность; растворимость в воде; анизотропию свойств (в связи с этим кристаллы можно вырезать только в определенном направлении); низкое значение точки Кюри.

От этих недостатков в значительной мере свободны сегнетоэлектрические материалы. Важнейшим из них является титанат бария BaTiO_3 . Его получают из TiO_2 и BaCO_3 . Он имеет несколько разновидностей. В трех из них, устойчивых до $+120^\circ\text{C}$, атомы Ti смещены, поэтому они проявляют свойства сегнетоэлектриков. Высокотемпературная разновидность титаната бария этими свойствами не обладает.

Керамические сегнетоэлектрики являются анизотропными, влагонепроницаемыми, имеют высокую прочность и отличаются высокой температурой верхней точки Кюри ($+125^\circ\text{C}$). Изменяя состав, можно получать керамические сегнетоэлектрики с различными значениями диэлектрической проницаемости и точки Кюри.

Керамические сегнетоэлектрики применяют в следующих приборах:

1. В малогабаритных конденсаторах с большой емкостью.

Основные параметры материалов (ϵ , θ_c и др.) можно изменять в широких пределах, варьируя состав соответствующих твердых растворов, что позволяет применять их в конденсаторах.

2. В пьезоэлектрических преобразователях и резонаторах, например в микрофонах, звукозаписывающих устройствах, приемниках ультразвука, датчиках давления, ускорений и вибраций.

В них применяются пьезоэлектрики на основе BaTiO_3 , твердых растворов $\text{NaNbO}_3 - \text{KNbO}_3$ (отличаются высокой термостабильностью пьезоэлектрических параметров), твердых растворов $\text{PbTiO}_2 - \text{PbZrO}_3$ (имеющих высокие значения пьезомодуля и $\epsilon=1800$), а также термостабильного по свойствам PbNb_2O_6 (химстойкого при высоких температурах, с хорошими пьезосвойствами).

3. В диэлектрических усилителях, модуляторах и других управляемых устройствах, в которых необходим материал с большой нелинейностью поляризации: например, в варикондах типа ВК (ВК-1, ВК-2), применяющихся для устройств, управляемых электрическим полем, основанных на увеличении емкости нелинейного конденсатора (диэлектрические усилители); в генераторах частоты развертки, спектральных анализаторах, умножителях частоты, для настройки входных контуров приемников и т. д.

4. В счетно-решающих машинах. В этом случае монокристаллы сегнетоэлектриков используют для запоминающих устройств, так как они дают прямоугольную петлю гистерезиса. Их преимущества по сравнению с ферритами состоят в меньших габаритах и значительно меньшем потреблении энергии.

Существуют и новые направления применения сегнетоэлектриков:

1. Использование пирозэффекта сегнетоэлектриков для регистрации инфракрасного и СВЧ-излучения. Разработанные на этом принципе приборы с BaTiO_3 , сегнетовой солью, триглицинсульфатом — очень чувствительны и обладают малой инерцией.

Следует отметить, что сегнетоэлектрики весьма перспективны вообще для регистрации быстро меняющихся тепловых потоков.

2. Применение сегнетоэлектриков для изготовления позисторов, обладающих положительным температурным коэффициентом удельного сопротивления TK_p . Чистый BaTiO_3 при 20°C имеет высокое $\rho_v = 10^8 - 10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ и отрицательный TK_p ; при введении в него 0,2—0,3 мол. % ионов La^{3+} , Nb^{5+} и других ρ_v падает до значений $10 - 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{м}$; при нагревании таких веществ вблизи точки Кюри ρ_v резко возрастает (на 2—7 порядков). Это позволяет использовать сегнетоэлектрические позисторы для изготовления

термосопротивлений, ограничителей тока, тепловых реле, термокомпенсаторов, стабилизаторов напряжений и т. д.

3. Использование сегнетоэлектриков (например, КДР — калий дигидрофосфат KH_2PO_4) и антисегнетоэлектриков (например, АДР — аммоний дигидрофосфат $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) в электрооптических устройствах для управления интенсивностью светового пучка с помощью электрического поля, в частности для высокочастотной модуляции света. Это имеет большое значение для приборов современной квантовой электроники.

4. Применение сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков в лазерной технике, в качестве нелинейных оптических материалов. Практически для этих целей служат кристаллы LiNbO_3 , KH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NaNbO_3 и др.

5. Разработка сегнетоэлектрических преобразователей тепловой энергии в электрическую (высокого напряжения), базирующихся на изменении ϵ сегнетоэлектриков при нагревании. Здесь могут быть использованы материалы на основе BaTiO_3 , модифицированного различными добавками.

§ 57. ПЬЕЗОКВАРЦ

К пьезодиэлектрикам относится также пьезокварц, используемый преимущественно для стабилизации и эталонирования частот.

Применяется как природный кварц SiO_2 (горный хрусталь), так и искусственный пьезокварц, близкий по свойствам к природному.

Кварц отличается большой твердостью, тугоплавкостью и высокими диэлектрическими характеристиками.

Кварцевые кристаллы анизотропны. Оси x (рис. 52, а, б) равноценны; наибольшая величина зарядов создается, если пластинка вырезана перпендикулярно оси z . Для получения зарядов под действием механического воздействия для кварца не нужно предварительной поляризации. Поверхность вырезанной пластины шлифуют и наносят на нее металлические электроды методами вакуумного распыления, химического осаждения или вжигания. Такая пластинка является кварцевым резонатором. Перед эксплуатацией, в целях стабилизации частоты, необходимо пластинку подвергнуть искусственному старению при нагревании.

§ 58. ЭЛЕКТРЕТЫ

Электретами называют постоянно наэлектризованные диэлектрики, несущие на противоположных сторонах разноименные заряды и способные создавать в окружающем пространстве электрическое поле. Это — аналоги постоянных магнитов. Электретное состояние мо-

жет быть вызвано как «внутренней» релаксационной поляризацией, так и захваченными инжекторными зарядами («внешняя» поляризация).

Величина остаточной электризации в электретах составляет от 10^{-9} до 10^{-5} Кл/см². С течением времени эта величина меняется; на рис. 53 показано изменение величин поверхностных зарядов для сторон, обращенных к «+» или «-» поляризующего напряжения для электрета из MgTiO_3 . Примерно через 10 недель индуцированные заряды становятся постоянными.

К электретным материалам относятся:

природные диэлектрики — воск, парафин, канифоль и их смеси;

синтетические полимеры — фторопласт-4, органическое стекло, поливинилхлорид и др.; используются также пленочные полимерные материалы (фторопласт-4, полистирол, лавсан); пленки из фторопласта-4 наиболее стабильны, в них поверхностная плотность заряда $Q \sim 10^{-8}$ Кл/см² сохраняется неизменной в течение нескольких лет;

керамические материалы из керамических поликристаллических материалов, особенно титаната на основе $\text{TiO}_2(\text{CaTiO}_3, \text{MgTiO}_3$ и др.);

стекла и ситаллы;

органические соединения в основном ароматического ряда, например нафталин C_{10}H_8 .

В зависимости от метода получения различают следующие виды электретов:

1. **Термоэлектреты** — получаемые путем нагрева диэлектрика до температуры, близкой к температуре плавления, и последующего охлаждения в электрическом поле.

2. **Фотоэлектреты** (ZnS , CdS), подвергаемые вместо нагрева освещению.

3. **Электроэлектреты** (CaTiO_3 и т. п.), получаемые только при воздействии электрического поля.

4. **Псевдоэлектреты**, в которых электретное состояние возникает без воздействия электрического поля, в результате механической деформации (механоэлектреты) или радиоактивного облучения (радиоэлектреты).

Электреты используются главным образом как датчики сигналов или электретные преобразователи. Принцип их действия

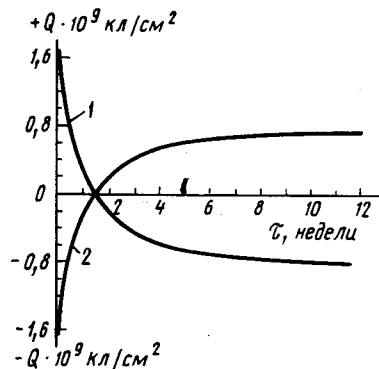


Рис. 53. Зависимость заряда керамического электрета от времени:

1 — сторона электрета, обращенная к минусу поляризующего напряжения; 2 — к плюсу

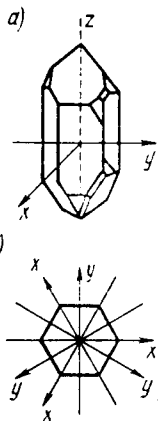


Рис. 52. Кристалл кварца:

а — общий вид кристалла и его главные оси; б — сечение кристалла, перпендикулярное оси

основан на индуцировании переменного тока в поле электретов (электретные микрофоны, вибродатчики, тахометры, датчики давления, генераторы высокого напряжения и т. д.).

Действие других приборов основано на непосредственном использовании электростатического поля электрета: фильтры для газов, дозиметры проникающей радиации, электретные электрометры и вольтметры, фокусирующие и сортирующие системы, приборы для измерения атмосферного давления, гигрометры.

Кроме того, электреты могут быть использованы в приборах для записи информации, в электрофотографии, в качестве кратковременных источников тока, пьезоматериалах и в других целях.

Контрольные вопросы

1. По каким признакам все диэлектрики подразделяются на низкочастотные и высокочастотные?
2. Почему газообразные диэлектрики относятся к высокочастотным материалам?
3. Какие жидкие диэлектрики являются наиболее нагревостойкими и их электрические свойства?
4. Какие материалы называются компаундами; и в каких случаях применяются эти диэлектрические материалы?
5. В чем преимущество стеклопластиков перед другими слоистыми диэлектриками?
6. Какое свойство жидких кристаллов используется в производстве радиоэлектронной аппаратуры?
7. В чем отличие полупроводниковых стекол от остальных типов электровакуумных стекол?
8. Чем отличаются сегнетоэлектрики от других диэлектрических материалов?

ГЛАВА VI

МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

§ 59. ХАРАКТЕРИСТИКИ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Магнитные свойства материалов определяются следующими основными характеристиками.

Напряженность магнитного поля H (А/м) можно определить для прямолинейного и кольцевого проводника. Напряженность прямолинейного проводника выражается формулой

$$H = I / (2\pi r),$$

где I — постоянный ток в проводнике, А; r — расстояние от проводника до точки, в которой определяется напряженность магнитного поля, м.

Напряженность магнитного поля кольцевого проводника

$$H = \omega_1 I / \pi d_{\text{ср}},$$

где ω_1 — число витков намагничивающей обмотки; $d_{\text{ср}}$ — средний диаметр кольцевого проводника (образца).

Намагниченность (A/m) — это отношение магнитного момента тела к его объему

$$M = m/V,$$

где V — объем тела, m^3 , m — магнитный момент тела.

Магнитная восприимчивость χ_m (безразмерная величина) определяется как отношение намагниченности к напряженности магнитного поля

$$\chi_m = M/H.$$

Магнитная восприимчивость характеризует способность вещества изменять свой магнитный момент под действием внешнего магнитного поля. В вакууме $\chi_m = 0$.

Магнитную индукцию B (Тл) можно рассматривать как сумму двух составляющих: внешней H и внутренней M , т. е.

$$B = \mu_0 (H + M),$$

где μ_0 — магнитная постоянная, или проницаемость вакуума, Гн/м:

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Гн/м} = 1,257 \cdot 10^{-6} \text{ Гн/м}.$$

Магнитная проницаемость является характеристикой среды, в которой возникает магнитное поле.

Абсолютная магнитная проницаемость μ_a (Гн/м или Тл/А/м) определяется формулой

$$\mu_a = B/H.$$

Относительная магнитная проницаемость (безразмерная величина) определяется формулой

$$\mu = \mu_a / \mu_0 = B / \mu_0 H.$$

Магнитная проницаемость связана с магнитной восприимчивостью следующей формулой:

$$\mu = 1 + \chi_m.$$

§ 60. ПОВЕДЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

По поведению в магнитном поле все материалы делятся на следующие основные группы: 1) диамагнетики ($\chi_m < 0$, $\mu < 1$); 2) парамагнетики ($\chi_m > 0$, $\mu > 1$); 3) ферромагнетики ($\mu \gg 1$); 4) ферримагнетики ($\mu \gg 1$).

Принадлежность к той или иной группе определяется строением электронных оболочек атомов. Каждый атом можно рассматривать как элементарный магнитик. От их взаимного расположения в отсутствие магнитного поля и зависит их поведение в магнитном поле. У диа- и парамагнетиков магнитные моменты соседних атомов расположены хаотично (рис. 54, а). Их разная магнитная проницаемость определяется разной природой этих магнитных моментов. У ферромагнетиков магнитные моменты

соседних атомов в пределах области, называемой доменом, расположены параллельно (рис. 54, б). У ферромагнетиков магнитные моменты расположены антипараллельно, но так как величина их различна, то в целом такой домен оказывается намагниченным (рис. 54, в). При температуре Кюри θ_c ферро- и ферримагнетики переходят в парамагнитное состояние.

Магнитные моменты атомов в различных доменах расположены в различных направлениях. В области стенки или границы

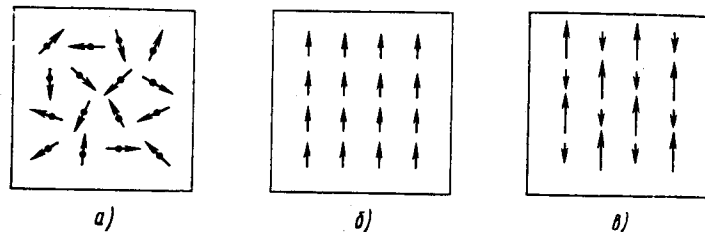


Рис. 54. Ориентация магнитных моментов соседних атомов:
а — парамагнетиков; б — ферромагнетиков; в — ферримагнетиков

между доменами магнитные моменты атомов постепенно меняют направление — от направления в одном домене до направления в другом домене.

Обычно ширина домена не более нескольких микрометров, хотя в длину они могут простираются от одной границы кристаллита (зерна) до другой. Ширина доменной границы зависит от различных физических факторов и, например, у железа составляет около $500 \cdot 10^{-10}$ м (50 нм), что составляет несколько сот межатомных расстояний.

В технике в качестве магнитных материалов применяются ферро- и ферримагнетики, имеющие высокую магнитную проницаемость.

К ферромагнетикам относятся чистые металлы: железо ($\theta_c = 770^\circ\text{C}$), кобальт ($\theta_c = 1131^\circ\text{C}$), никель ($\theta_c = 358^\circ\text{C}$), их сплавы, сплавы некоторых неферромагнитных металлов (например, марганец — висмут) и шесть редкоземельных металлов, точка Кюри которых очень низкая. Редкоземельные металлы становятся ферромагнетиками при температурах ниже комнатной и имеют практическое применение как магнитные материалы только в криогенной технике. Здесь они рассматриваться не будут.

Ферримагнетики (ферриты) представляют собой сложные оксиды металлов. Они широко применяются в технике. Температура Кюри технических ферритов находится в пределах $70\text{—}450^\circ\text{C}$.

У монокристаллов ферромагнетиков зависимость намагниченности M от напряженности магнитного поля H неодинакова для разных кристаллографических направлений. Например, у монокристаллов железа (рис. 55) намагниченность в направлении ребра куба

уже в слабых полях достигает насыщения (кривая 1). При намагничивании в направлении диагонали грани куба кривая намагничивания 2 сначала круто идет вверх, как и при намагничивании в направлении ребра куба, затем рост намагниченности замедляется, и далее кривая идет полого до достижения насыщения. При намагничивании в направлении пространственной диагонали излом на кривой намагничивания 3 наблюдается еще ранее.

Таким образом, у монокристаллов имеются направления легкого и трудного намагничивания. У железа направлением легкого намагничивания является направление ребра куба, более трудного — диагонали грани куба и самого трудного — пространственной диагонали куба. У никеля, наоборот, направлением легкого намагничивания является пространственная диагональ, а трудного — ребро куба. Кобальт, как большинство кристаллов с гексагональной плотноупакованной решеткой, имеет направление легкого намагничивания вдоль главной оси. В отсутствие магнитного поля магнитные моменты в доменах расположены в одном из направлений легкого намагничивания.

Ферромагнитные материалы при намагничивании изменяют свои размеры. Относительное изменение размеров ферромагнетика вдоль направления намагничивания называется продольной магнитострикцией λ . Если материал при намагничивании удлиняется, то магнитострикция считается положительной, если укорачивается — отрицательной. Магнитострикция зависит от напряженности поля и кристаллографического направления. Сплавы с высокими значениями магнитострикции широко применяются в качестве сердечников ультразвуковых генераторов, линий задержки и т. п.

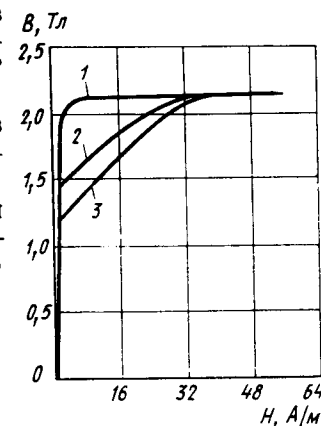


Рис. 55. Кривые намагничивания монокристалла железа

§ 61. ПРОЦЕССЫ НАМАГНИЧИВАНИЯ И ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ. ПЕТЛЯ ГИСТЕРЕЗИСА

Зависимость намагниченности, или индукции, от напряженности поля имеет обычно вид, приведенный на рис. 56. Кривая зависимости индукции первоначально размагниченного образца от напряженности внешнего поля носит название первичной, или основной, кривой намагничивания.

В полях относительно малой напряженности намагничивание происходит в основном за счет роста доменов, имеющих вектор намагниченности, близкий к направлению внешнего поля. Этот рост происходит путем смещения доменных границ в сторону доменов, неблагоприятно ориентированных по отношению к внешнему полю.

В слабых магнитных полях (участок I кривой намагничивания) этот процесс протекает обратимо.

На участке II граница изменяет свое положение скачкообразно (эффект Баркгаузена). Кривая намагничивания становится более крутой. Движение границ здесь в основном необратимое. Процесс смещения продолжается до тех пор, пока не исчезнут домены. При этом весь кристалл оказывается намагниченным до насыщения в направлении оси легкого намагничивания.

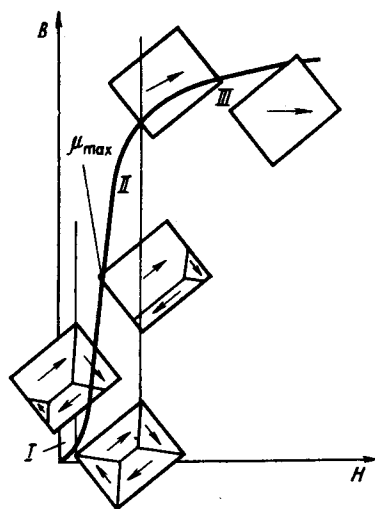


Рис. 56. Основная кривая намагничивания

Крутизна кривой намагниченности, а следовательно, легкость, с которой намагничивается материал, характеризуется магнитной проницаемостью.

Кривая магнитной проницаемости (рис. 57) имеет максимум; соответствующая ему проницаемость называется максимальной проницаемостью $\mu_{\max}$. Проницаемость при $H \rightarrow 0$ называется начальной μ_n . Если после достижения магнитного насыщения уменьшать напряженность магнитного поля, то вектор намагниченности будет поворачиваться в направлении ближайшей оси легкого намагничивания до совпадения с ней. Когда поле станет равным нулю, намагниченность не будет равна нулю, так как магнитные моменты окажутся ориентированными вдоль оси легкого намагничивания, направление которой близко к направлению поля. Индукция при размагничивании, соответствующая нулевому полю, называется остаточной индукцией и обозначается B_r (рис. 57).

При приложении поля противоположного знака (отрицательного) возникают так называемые зародыши перемагничивания, т. е. домены с векторами намагниченности, направление которых близко к направлению этого поля. Эти зародыши растут также в результате смещения доменных границ, и при некотором значении поля индукция обращается в нуль. Напряженность поля, которое необходимо приложить для размагничивания, называется коэрцитивной силой и обозначается H_c . При дальнейшем возрастании отрицатель-

ного поля индукция станет также отрицательной, причем, как и при намагничивании предварительно размагниченного материала, сначала будет происходить смещение доменных границ, а затем вращение вектора намагниченности. При уменьшении отрицательного поля, а затем при увеличении положительного поля повторятся все процессы размагничивания и перемагничивания, описанные выше, и кривая перемагничивания опишет петлю, называемую петлей гистерезиса. Площадь этой петли пропорциональна работе, затрачиваемой на перемагничивание за один цикл. Эта работа идет на нагревание материала и называется потерями на гистерезис.

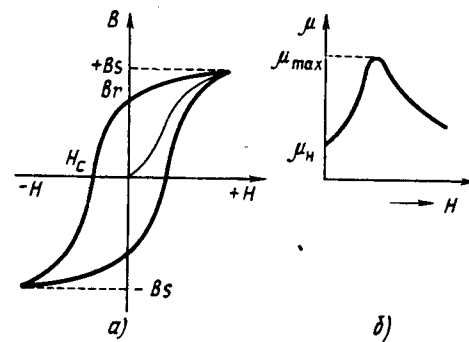


Рис. 57. Петля гистерезиса (а) и кривая магнитной проницаемости (б)

Показано, что чем более однородна структура материала, чем меньше несовершенств кристаллической решетки: дислокаций, напряжений, тем легче намагничивается и перемагничивается материал, т. е. тем выше его магнитная проницаемость и ниже коэрцитивная сила. Эти характеристики являются структурно-чувствительными в отличие от точки Кюри, индукции насыщения, которые зависят только от химического состава материала.

Ферромагнетики также обладают доменной структурой. Процессы намагничивания и перемагничивания происходят в них аналогичным образом. Магнитные характеристики, определенные при намагничивании постоянным полем, называются статическими.

§ 62. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ В ПЕРЕМЕННЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

В большинстве случаев на магнитные материалы действуют переменные поля, которые возникают при прохождении по обмотке переменного тока частотой от 50 Гц (частота промышленного тока) до десятков тысяч мегагерц. При этом весьма существенную роль начинают играть два фактора: 1) вихревые токи, возникающие при изменении магнитного потока в проводящей среде; 2) появление сдвига фаз между напряженностью поля и индукцией, т. е. отставание индукции от поля.

Поэтому при перемагничивании переменным полем к потерям на гистерезис P_h , пропорциональным площади петли гистерезиса и частоте f , добавляются потери, связанные с возникновением вихревых токов P_f и пропорциональные квадрату частоты, квадрату толщины материала h и обратно пропорциональные удельному электрическому сопротивлению ρ , $\rho_f \sim f^2 h^2 / \rho$. Таким образом, при уве-

личении рабочей частоты потери на вихревые токи растут значительно быстрее, чем потери на гистерезис. Поскольку потери энергии переходят в теплоту, увеличивается разогрев магнитного сердечника (магнитопровода). Для уменьшения потерь на вихревые токи металлические сердечники делают не сплошными, а набирают из пластин или навивают из тонкой ленты. Чем выше частота, для которой предназначен сердечник, тем тоньше материал, из которого его изготавливают. При работе в диапазоне радиочастот и СВЧ в основном применяют ферриты, которые имеют удельное электро-сопротивление на много порядков выше, чем металлы.

При намагничивании переменным магнитным полем наблюдается отставание по фазе индукции от напряженности магнитного поля. Угол отставания называется *углом потерь* δ . Можно представить индукцию в виде двух составляющих: совпадающей по фазе с направлением поля $B_{m1} = B_m \cos \delta$ и отстающей на 90° $B_{m2} = B_m \sin \delta$, где B_m — амплитудное значение индукции.

Величина $\mu' = B_{m1}/(\mu_0 H)$ называется *упругой проницаемостью*, а $\mu'' = B_{m2}/(\mu_0 H)$ — *вязкой или проницаемостью потерь*. Отношение $\mu''/\mu' = \tan \delta$ — *тангенс угла магнитных потерь*.

Магнитные характеристики, определяемые в переменных магнитных полях, P , μ'' , μ' называются *динамическими*.

§ 63. ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Многие аппараты радиоэлектронной техники работают в условиях изменения температуры как в «климатическом интервале» (от -70 до $+70^\circ\text{C}$), так и более широком интервале, достигающем нескольких сот градусов. Поэтому большое значение имеет температурная стабильность магнитных свойств. Температурные изменения магнитных свойств могут быть обратимыми и необратимыми.

Обратимые изменения магнитных свойств, зависящие от температуры, связаны с изменением физических параметров, а именно, магнитоупругости, константы магнитной анизотропии и т. п., что, в свою очередь, сказывается на уровне намагниченности насыщения и ходе кривой намагничивания. Особенно сильно изменяются свойства в области температур, близких к температуре Кюри θ_c .

На рис. 58, а и б представлена кривая зависимости намагниченности насыщения M_s и магнитной проницаемости μ_n ферромагнетиков от температуры. В области температур, близких к θ_c , не только резко падает M_s , но обычно растет начальная проницаемость и падает коэрцитивная сила, т. е. все рабочие магнитные характеристики становятся нестабильными. Поэтому для обеспечения температурной стабильности аппаратуры, работающей с применением магнитных материалов, необходимо, чтобы их точка Кюри была значительно выше диапазона рабочих температур.

Необратимые изменения свойств вызываются в основном процессами, приводящими к изменению структуры материала, например изменением расположения ионов в структуре ферритов или вы-

делением со временем из твердого раствора дисперсных частиц второй фазы. Это так называемое старение магнитных материалов. Для уменьшения эффекта старения необходимо применять материалы со стабильной структурой или применять искусственное старение. Для этого материал нагревают несколько раз до повышенной температуры, обычно выше рабочей. При этом ускоренно протекают изменения структуры, которые при рабочей температуре протекали бы в течение длительного времени, приводя к изменению рабочих характеристик.

§ 64. МАГНИТОМЯГКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Магнитные материалы, применяемые в технике, делятся на два основных класса, отличающиеся по свойствам и назначению: магнитомягкие и магнитотвердые.

Магнитомягкие материалы применяются там, где намагничивание должно происходить в полях малой напряженности, а потери при перемагничивании должны быть минимальными. Их широко применяют в радиоэлектронике в качестве сердечников различных трансформаторов, дросселей, реле, экранов и т. п., а в микроэлектронике как элементы интегральных схем.

Основными свойствами магнитомягких материалов являются: низкая коэрцитивная сила H_c и высокая магнитная проницаемость μ . В ряде случаев необходимо иметь особую форму петли гистерезиса, например прямоугольную, высокую индукцию насыщения B_s и высокую температуру Кюри θ_c . Для магнитных материалов, работающих в переменных магнитных полях, необходимо иметь высокое удельное электро-сопротивление. Причем этот фактор приобретает тем большее значение, чем выше рабочая частота.

Поэтому при низких частотах: промышленной, звуковой применяются металлические магнитные материалы. При более высоких частотах в большинстве случаев применяются ферриты.

Как уже было сказано в § 61, высокая магнитная проницаемость и низкая коэрцитивная сила могут быть получены только в материале с малой плотностью дислокаций, однородном по структуре, т. е. состоящем только из одной фазы. Металлические магнитомягкие материалы должны содержать минимальное количество примесей: кислорода, углерода, серы, которые образуют соединения: оксиды, карбиды, сульфиды, не растворяющиеся в металле. В настоящее время для уменьшения количества вредных примесей выплавку большинства металлических магнитомягких сплавов производят в вакууме или другой защитной среде. Для получения металла с малым количеством внутренних напряжений и дислокаций его подвергают термической обработке — отжигу, который производится в

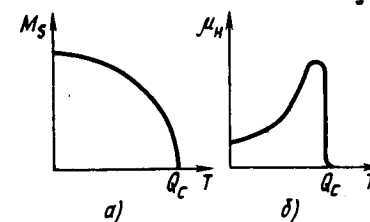


Рис. 58. Изменение намагниченности насыщения (а) и магнитной проницаемости (б) ферромагнетиков в зависимости от температуры

вакууме или водороде. Режим отжига указывается в ГОСТе. Обычно температура отжига 1000—1200°C.

Магнитомягкие материалы, работающие в полях звуковой частоты (металлические). Для уменьшения потерь на вихревые токи изделия из металлических магнитомягких материалов, работающие в переменных полях любой частоты, изготовляют не из целого куска металла, а набирают из пластин или навивают из ленты. Между пластинами или витками наносят изоляцию.

Толщина применяемого для изготовления магнитопровода металлического материала определяется частотой переменного тока, при которой используется изделие. При уменьшении толщины уменьшаются потери на вихревые токи, но увеличивается коэрцитивная сила, т. е. растут потери на гистерезис. При низких частотах потери на гистерезис составляют большую часть полных потерь. При увеличении частоты они возрастают пропорционально первой степени частоты. Потери на вихревые токи возрастают пропорционально квадрату частоты и при какой-то частоте начинают преобладать. Таким образом, каждой частоте соответствует толщина листа, при которой полные потери минимальны.

При выборе толщины материала следует также учитывать влияние коэффициента заполнения:

$$K_s = V_\phi / V_c,$$

где V_ϕ — объем ферромагнетика в сердечнике; V_c — объем всего сердечника.

Чем больше коэффициент заполнения, тем лучше свойства магнитопровода: выше индукция при той же напряженности поля и меньше потери. Коэффициент заполнения тем выше, чем толще металлические пластины и тоньше слой изоляции.

Изоляционное покрытие микронных лент имеет толщину, близкую к 1 мкм. Покрытие электротехнической стали толщиной 0,35—0,5 мм имеет толщину 2—5 мкм. Металл толщиной 0,3—0,5 мм применяется для изделий, работающих при частоте 50 Гц, толщиной 0,08—0,2 мм — при 400 Гц; 0,05 — при 1—20 кГц; 0,001 мм — при ≈ 100 кГц.

Металлические магнитомягкие материалы можно разделить по особенностям свойств и применению на металлы и сплавы с высоким магнитным насыщением (железо, кремнистая электротехническая сталь), сплавы на основе системы железо — кобальт и сплавы с относительно невысоким насыщением и исключительно высокой магнитной проницаемостью (на основе системы железо — никель, с прямоугольной петлей гистерезиса и т. п.).

Железо. Достоинством железа является его невысокая стоимость и высокое магнитное насыщение $B = 2,15$ Тл, недостатком — малое удельное электросопротивление $\rho = 0,1$ мк Ом·м, поэтому чистое железо применяется только в постоянном магнитном поле и в виде порошка в качестве ферромагнитной фазы в магнитодиэлектриках, представляющих собой прессованную смесь магнитного материала и диэлектрика.

Магнитные свойства железа зависят в значительной степени от содержания в нем примесей (углерода, кислорода, серы). Примесями объясняется и магнитное старение железа, т. е. ухудшение магнитных свойств со временем. При старении коэрцитивная сила железа может увеличиваться до двух раз.

Детали, изготовленные из железа, подвергают термической обработке — отжигу при температуре 880—900°C. Если отжиг производить в водороде, то количество примесей в железе уменьшается и свойства его улучшаются.

Техническое железо марки 20832 имеет: $H_c \leq 32$ А/м, $\mu_{\max} \geq 32000$. Электролитическое железо, полученное после переплавки в вакууме и отжига, имеет $H_c = 7,2$ А/м и $\mu_{\max} \geq 33000$.

Чистое порошковое железо называется карбонильным. Его получают путем термического разложения пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$. После термической обработки в водороде, способствующей удалению углерода до 0,005—0,1%, оно имеет $H_c = 6,4$ А/м и $\mu_{\max} = 20000$. Карбонильное железо широко применяется в качестве магнитной фазы магнитодиэлектриков.

Электротехническая сталь. Широко применяется при изготовлении магнитопроводов электромагнитных узлов, работающих при частоте 50—400 Гц. Ее преимуществом является высокая индукция насыщения и относительно невысокая стоимость. Она является наиболее широко распространенным магнитомягким материалом и представляет собой сплав железа с кремнием (до 4,8%), входя в твердый раствор, повышает удельное электросопротивление примерно на $0,12 \cdot 10^{-6}$ Ом·м на 1%, что приводит к уменьшению потерь на вихревые токи. К сожалению, при увеличении содержания кремния несколько снижается индукция насыщения железа, примерно на 0,048 Тл на 1%. Кроме того, кремний увеличивает хрупкость стали. Если кремния содержится более 3,5%, то возникают затруднения при холодной прокатке.

Примеси (углерод, кислород, сера) так же, как и в железе, отрицательно влияют на свойства железокремнистых сплавов.

Электротехническая сталь выпускается в виде листов и лент. Марка стали обозначается числом из четырех цифр:

первая цифра указывает структурное состояние стали (1 — горячекатаная изотропная, 2 — холоднокатаная изотропная, 3 — холоднокатаная анизотропная с ребровой текстурой);

вторая цифра — содержание кремния ($0 < 0,4\%$ Si; 1 — 0,4—0,8% Si; 2 — 0,8—1,8% Si; 3 — 1,8—2,8% Si; 4 — 2,8—3,8% Si; 5 — 3,8—4,8% Si);

третья цифра — основную нормируемую характеристику: (1 — $P_{1,5/50}$ потери при $B_m = 1,5$ Тл и $f = 50$ Гц; 2 — $P_{1,0/400}$; 6 — $B_{0,4}$ — индукция при напряженности магнитного поля 0,4 А/м). Основная нормируемая характеристика является показателем основной области применения данной марки по частоте и напряженности магнитного поля;

четвертая цифра указывает сорт стали: чем она больше, тем выше сорт.

Большая часть электротехнической стали выпускается в термически обработанном состоянии (ТО) с термостойким электроизоляционным покрытием (ЭТ).

Пример обозначений: лента 0,08×10—ТО—ЭТ—3422 ГОСТ 21427.4—78 — лента толщиной 0,08 мм, шириной 10 мм, термически обработанная, с термостойким электроизоляционным покрытием из стали марки 3422.

Наиболее дешевая — горячекатаная сталь. Однако свойства ее хуже, чем холоднокатаной. Она изотропна, т. е. имеет одинаковые свойства в различных направлениях относительно прокатки. Холоднокатаная сталь выпускается в виде изотропной и анизотропной.

Изотропная сталь применяется в основном в электромашиностроении, например для крупных штамповок роторов, т. е. там, где нужны одинаковые свойства в различных направлениях.

В тех случаях, когда по условиям конструкции надо изготовить магнитопровод, в котором большая часть магнитного потока совпадает с направлением прокатки, применяется анизотропная сталь. Она производится в виде ленты и листов из металла, содержащего 2,8—3,8% Si. Ее магнитные свойства вдоль направления прокатки значительно выше, чем поперек.

Окончательный отжиг стали производится при температуре 1100—1150°C в вакууме, с остаточным давлением не более 1 Па, в чистом сухом водороде или в диссоциированном аммиаке, состоящем из 75% водорода и 25% азота по объему. Охлаждение со скоростью не более 20°C/ч до 200°C.

Электротехническая сталь поставляется в основном в термически обработанном состоянии. На заводе-потребителе из анизотропной стали штампуют или навивают магнитопроводы таким образом, чтобы направление магнитного потока совпадало по крайней мере в большей части магнитопровода с направлением прокатки. После этого их подвергают низкотемпературному отжигу при 800—820°C.

Коэффициент старения стали не должен быть выше 6%. Его определяют по формуле

$$\frac{P_1 - P_0}{P_0} \cdot 100,$$

где P_0 и P_1 — удельные потери, определяемые до и после нагрева в течение 120 ч при 120°C, Вт/кг.

Сталь толщиной 0,2—0,5 мм применяется для работы при частоте 50 Гц.

Использование для мощных трансформаторов текстурованной стали вместо изотропной горячекатаной позволяет снизить потери энергии на 30%, вес до 10%, расход стали на 20%, а применение этой стали для трансформаторов малой мощности дает еще большие преимущества.

Например, анизотропная сталь марки 3414 толщиной 0,35 мм имеет $P_{1,5/50} = 1,1$ Вт/кг и $B_{2500} = 1,85$ Тл, изотропная сталь марки 2411 той же толщины имеет $P_{1,5/50} = 3,0$ Вт/кг и $B_{2500} = 1,5$ Тл.

Сталь меньших толщин (0,2—0,05 мм) применяется для работы

при частоте 400 Гц и выше. Например, сталь марки 3425 толщиной 0,08 мм имеет $P_{1,5/400} = 15$ Вт/кг и $B_{2500} = 1,82$ Тл.

Железоникелевые сплавы (пермаллои). На основе системы железо — никель разработан ряд сплавов с исключительно высокой магнитной проницаемостью и малой коэрцитивной силой. Эти сплавы широко применяются в различных областях электроники, радиотехники, электротехники, приборостроения. Их изготавливают в виде холоднокатаных листов или лент толщиной 0,0015—2,5 мм, горячекатаных листов толщиной 3—22 мм, прутков диаметром 8—100 мм и проволоки диаметром 0,05—0,1 мм.

Сплавы могут содержать от 45 до 89% никеля. Сплавы, содержащие около 80% никеля, высоконикелевые пермаллои, применяются в качестве магнитных экранов, для сердечников малогабаритных трансформаторов, дросселей, реле, работающих в слабых магнитных полях, дефектоскопов, головок аппаратуры магнитной записи. В виде ленты толщиной 0,05 мм и менее они используются в качестве магнитопроводов импульсных трансформаторов, магнитных пускателей и т. д. Из-за малой индукции насыщения (около 0,7 Тл) в силовых трансформаторах их применять нецелесообразно. Для магнитопроводов малогабаритных силовых трансформаторов, дросселей и деталей магнитных цепей, работающих в области высоких индукций, применяют сплавы, содержащие около 50% никеля, — низконикелевые пермаллои. Они имеют не столь высокую проницаемость, но более высокую индукцию насыщения и удельное электросопротивление, чем высоконикелевые.

Например, сплав 79НМ II класса толщиной 0,35—1,0 мм имеет $\mu_n = 3000$, $\mu_{max} = 220\,000$ и $H_c = 1$ А/м. Сплав 50Н имеет $\mu_n = 4000$, $\mu_{max} = 45\,000$ и $H_c = 10$ А/м.

Для увеличения удельного электросопротивления, а также улучшения магнитных характеристик и прочности в железоникелевые сплавы добавляют легирующие элементы — молибден, хром, кремний, медь и т. д. Медь вводят также для повышения температурной стабильности.

Магнитные свойства этих сплавов зависят от толщины: чем тоньше материал, тем ниже его магнитная проницаемость и выше коэрцитивная сила.

Основой маркировки пермаллоев является их химический состав. Первое число указывает содержание никеля в процентах, буквы М, Х, С — соответственно добавки молибдена, хрома, кремния.

В зависимости от уровня магнитных свойств железоникелевые сплавы делятся на три класса: I — с нормальными магнитными свойствами; II — с повышенными магнитными свойствами; III — с высокими магнитными свойствами.

Все эти сплавы очень чувствительны к напряжениям. Поэтому изделия из них подвергают в вакууме или водороде термической обработке, в результате которой сплавы приобретают необходимые магнитные свойства. Обработку проводят на предприятии, изготовляющем магнитопроводы или аппаратуру. Ее производят после всех операций изготовления магнитопровода: навивки, штамповки.

Магнитные свойства магнитопроводов в переменных и импульсных полях существенно зависят от качества электрической изоляции между витками или пластинами. Электроизоляционное покрытие должно обладать: высокой однородностью, сплошностью и достаточным электрическим сопротивлением при толщине покрытия 0,5—5 мкм; высокой термической стойкостью при температурах отжига в среде глубокого вакуума или водорода; отсутствием химического взаимодействия или взаимной диффузии компонентов металла и покрытия. В качестве покрытия обычно применяют один из устойчивых оксидов MgO или Al_2O_3 .

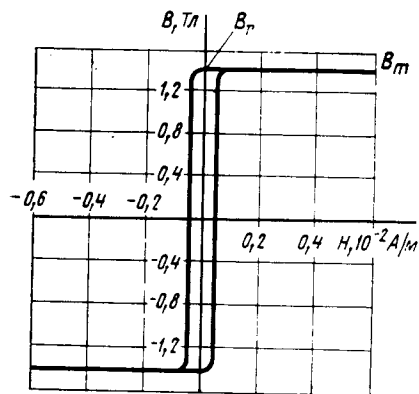


Рис. 59. Петля гистерезиса железоникелевого сплава 65НП

Железоникелевые сплавы, имеющие в конце маркировки букву П, обладают так называемой прямоугольной петлей гистерезиса ППГ (рис. 59). У них отношение $B_r/B_m \geq 0,85$ (где B_m — индукция в максимальном магнитном поле). Прямоугольность петли гистерезиса получается, если во всем объеме сердечника направление легкого намагничивания расположено вдоль рабочего магнитного поля. Многие материалы такого класса получают охлаждением после отжига в магнитном поле, для этого при отжиге магнитопроводы надевают на металлический стержень, через который пропускают ток, создающий магнитное поле. Эта обработка называется *термомагнитной* (ТМО).

Представителем такого класса материалов является сплав 68 НМП. Он имеет $\mu_{\max}$ до 800 000, $B_r/B_m = B_r/B_{800} = 0,93$.

Высокочастотные магнитные материалы — ферриты. Ферриты представляют собой сложные оксиды. Наибольшее распространение в качестве магнитных ферритов имеют ферриты со структурой минерала шпинели: $MeO \cdot Fe_2O_3$. В последнее время стали широко применяться ферриты со структурой граната: $3Me_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ (где Me — ион двух- или трехвалентного металла).

Ферриты широко применяются в технике высоких и сверхвысоких частот благодаря своему высокому удельному электросопротивлению. По своим электрическим свойствам они относятся к полупроводникам: их удельное электросопротивление составляет $10—10^{10}$ Ом·м, т. е. на много порядков превышает электросопротивление металлических материалов. Это практически исключает потери на вихревые токи при частотах до сотен кГц и даже МГц, т. е. там, где металлические материалы применять уже нельзя.

Магнитномягкие ферриты применяют в качестве сердечников

дросселей, трансформаторов, магнитных антенн и других высокочастотных магнитопроводов в радиоэлектронной аппаратуре, а также для приборов, управляющих электромагнитными колебаниями СВЧ, кроме того, ферриты с прямоугольной петлей гистерезиса используются для переключающих и запоминающих устройств в автоматике и вычислительной технике, а ферриты с высокой магнитострикцией — для сердечников магнитострикционных преобразователей.

На свойства ферритов мало влияет радиация. Из них можно изготавливать магнитопроводы сложных форм. Недостатками ферритов является их невысокая температурная стабильность, что объясняется их относительно невысокой температурой Кюри и невысокая индукция насыщения.

По механическим свойствам ферриты аналогичны другим видам керамики: они хорошо шлифуются, полируются, режутся алмазным инструментом, но под воздействием механических нагрузок могут разрушиться или недопустимо изменить электромагнитные параметры. Их нельзя ударять, растягивать, изгибать, допускать их падения на жесткое основание. При необходимости ферриты можно склеивать клеем БФ-4.

При использовании ферритов следует иметь в виду их следующие особенности:

а) при кратковременном повышении и понижении температуры магнитные свойства могут необратимо изменяться;

б) магнитная проницаемость может уменьшиться при хранении ферритов;

в) при увлажнении более 5% намного возрастают потери при перемагничивании из-за уменьшения удельного электросопротивления. Поэтому для ферритов, работающих во влажной атмосфере, необходима герметизация;

г) ферриты нельзя намагничивать полями, большими рекомендуемыми, так как их свойства после этого могут необратимо измениться.

Ферриты получают спеканием оксидов*.

Ферриты для радиочастот. Ферриты для радиочастот имеют формулу $MeO \cdot Fe_2O_3$. Если на месте Me стоит ион марганца, никеля, магния, меди и некоторых других металлов, то феррит магнитный, если ион цинка немагнитный.

Технические ферриты представляют собой твердый раствор магнитного и немагнитного ферритов. В качестве магнитных ферритов применяются в основном никелевый и марганцевый ферриты; в качестве немагнитного — цинковый. Поэтому ферриты для радиочастот делятся на две группы: никель-цинковые и марганец-цинковые. Цинковый феррит добавляют в магнитные ферриты для увеличения магнитной проницаемости и уменьшения коэрцитивной силы. Од-

* Бабич Э. А., Улановский Б. М. Технология производства ферритов и радиокерамики. М.: Высшая школа, 1984.

нако при этом снижается температура Кюри. Поэтому чем выше проницаемость феррита данной группы, тем ниже его температура Кюри, т. е. менее стабильны магнитные свойства при изменении температуры. Стабильность свойств характеризуется температурным коэффициентом магнитной проницаемости

$$TK_{\mu} = \frac{\mu_{t2} - \mu_{t1}}{\mu_{t1} (t_2 - t_1)}$$

и относительным температурным коэффициентом магнитной проницаемости

$$\alpha_{\mu} = \frac{\mu_{t2} - \mu_{t1}}{\mu_{t1}^2 (t_2 - t_1)}.$$

Кроме статических и динамических характеристик, принятых для описания свойств металлических магнитных материалов, для описания свойств ферритов вводятся добавочные характеристики.

Критическая частота $f_{кр}$ — частота, при которой начинается резкое возрастание тангенса угла потерь. $f_{кр}^I$ — частота, при которой $\lg \delta = 0,1$; $f_{кр}^{II}$ — частота, при которой $\lg \delta = 0,02$.

В основу маркировки ферритов положена начальная магнитная проницаемость, стоящее впереди число соответствует номинальному значению начальной магнитной проницаемости, следующие за ним буквы Н и В означают соответственно низкочастотный или высокочастотный материал, стоящая далее буква М означает марганец-цинковый, Н — никель-цинковый, литий-цинковый и т. д. ферриты. Буква С означает, что феррит применяется в области сильных полей, Н — в контурах, перестраиваемых подмагничиванием, РП — для радиопоглощающих устройств. Иногда в конце стоят цифры 1, 2 или 3, что означает различие по свойствам.

Марганец-цинковые ферриты сочетают высокую магнитную проницаемость, высокую индукцию насыщения и низкую коэрцитивную силу с относительно высокой температурной стабильностью. Однако они обладают сравнительно невысоким удельным электропротивлением, а отсюда и невысокой частотой $f_{кр}$. Значительно дороже никель-цинковых ферритов.

По применению ферриты делятся на несколько групп, каждая из которых характеризуется своими основными параметрами.

Группа 1. Ферриты общего применения. Работают в диапазоне частот до 30 МГц в качестве сердечников трансформаторов, дроселей, антенн, где нет особых требований к температурной и временной стабильности. Основными нормируемыми параметрами ферритов этой группы является начальная магнитная проницаемость и тангенс угла потерь. К ним относятся никель-цинковые ферриты 100НН, 400НН, 400НН1, 600НН, 1000НН, 2000НН и марганец-цинковые ферриты 1000НМ, 1500НМ, 2000НМ, 3000НМ. На рис. 60 приведена зависимость относительного тангенса угла потерь этих ферритов от частоты.

Группа 2. Термостабильные ферриты. К ним относятся низкочастотные марганец-цинковые ферриты 700НМ, 1000НМ3, 1500НМ1, 1500НМ3, 2000НМ1, 2000НМ3 и высокочастотные никель-цинковые ферриты 7ВН, 20ВН, 30ВН, 50ВН, 100ВН, 150ВН.

Группа 3. Высокопроницаемые ферриты работают при частотах от десятков до 1000 кГц. Значительно дешевле, чем магнитопроводы из пермаллоя для тех же частот.

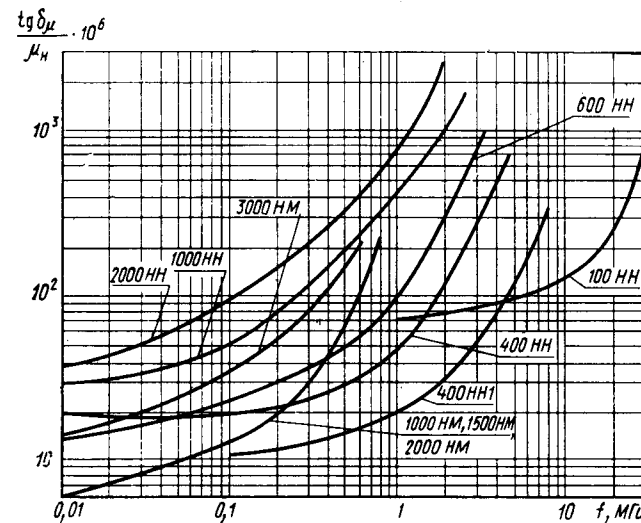


Рис. 60. Зависимость относительного тангенса угла магнитных потерь от частоты

Группа 4. Ферриты для телевизионной техники. Применяются в основном для магнитопроводов, выходных строчных трансформаторов и специальных узлов для цветных телевизоров. Например, ферриты 2500НМС1 и 3000НМС.

Группа 5. Ферриты для импульсных трансформаторов. Работают в импульсных режимах намагничивания. К ним относятся ферриты 300ННН1, 300ННН1, 350ННН1, 450ННН1, 1000ННН1, 1100ННН1, 1100ННН1.

Группа 6. Ферриты для перестраиваемых контуров мощных радиотехнических устройств. Используются в контурах, перестраиваемых подмагничиванием. К ним относятся высокочастотные никель-цинковые ферриты марок 10ВНП, 35ВНП, 55ВНП, 60ВНП, 65ВНП, 90ВНП, 150ВНП, 200ВНП, 300ВНП.

Группа 7. Ферриты для широкополосных трансформаторов. Обладают повышенной добротностью в слабых и сильных полях и относительно высокой температурой Кюри. Используются в радиопередающей аппаратуре. К ним относятся никель-цинковые ферриты 300ВНС, 200ВНС, 90ВНС, 50ВНС.

Группа 8. Ферриты для магнитных головок. Должны иметь малую поверхностную пористость $<1\%$, которая наряду с начальной магнитной проницаемостью является одним из основных параметров ферритов этой группы. Эти ферриты имеют в конце маркировки букву Т: 500НТ, 1000НТ, 2000НТ, 500МТ, 1000МТ, 2000МТ, 5000МТ.

Группа 9. Ферриты для магнитного экранирования. Используются в радиопоглощающих устройствах и отличаются высоким значением магнитных потерь в широкой полосе частот. К ним относятся ферриты 800ВНРП и 200ВНРП.

Магнитные свойства ферритов изменяются с течением времени, т. е. нестабильны во времени. В течение 1-го года магнитная проницаемость некоторых высокопроницаемых ферритов падает на 3—7%. Изменение проницаемости никель-цинковых ферритов меньше и составляет около 0,5%. Уменьшить временную нестабильность можно искусственным старением; для этого проводят три цикла нагрева от 20°C до температуры на 20—30°C ниже точки Кюри. При этом начальная проницаемость падает на 5—10%, но дальнейший ее спад уменьшается и не превышает, как правило, 1%. Применяют также однократное старение в течение 50—250 ч при температуре 150—250°C. Однако даже после искусственного старения у ферритов 2000НМ—700НМ за первый год наблюдается падение проницаемости на 1,5—5%.

Ферриты для сверхвысоких частот (СВЧ). Применение ферритов в устройствах СВЧ обусловлено тем, что при прохождении электромагнитных волн через ферриты они активно взаимодействуют с электронами, определяющими магнитные свойства вещества. В результате ферритовый сердечник-вкладыш, помещенный внутрь волновода, изменяет в нем структуру поля и скорость распространения волн.

Для разных участков диапазона СВЧ к ферритам предъявляются различные требования. Поэтому для каждого диапазона частот (длин волн) существуют свои марки ферритов. Например, для длин волн 0,8—2 см используются некоторые никель-цинковые ферриты, для длин волн 5 см и более применяют ферриты с низкой индукцией насыщения, что достигается заменой части ионов железа ионами хрома или алюминия. Такие ферриты называются *феррохромитами* или *ферроалюминатами*. *Феррогранаты* используются при длинах волн в несколько десятков сантиметров. В основном применяются феррогранаты иттрия. Ферриты для СВЧ маркируют буквами СЧ, впереди которых стоит цифра, указывающая рабочий диапазон (длину волны в см), для которого предназначен данный феррит. Цифра после букв СЧ указывает различие по свойствам.

Ферриты с прямоугольной петлей гистерезиса (ППГ). Прямоугольность петли гистерезиса при размагничивании от полей не более $10 H_c$ у этих ферритов получается после обычного обжига, без применения магнитного поля. В качестве ферритов с ППГ в основном применяются шпинели системы $(Mg, Mn)O \cdot Fe_2O_3$ и ряд других. Они имеют марку ВТ (вычислительная техника). Циф-

ра, стоящая перед буквами, характеризует величину коэрцитивной силы.

§ 65. МАГНИТОТВЕРДЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Магнитотвердые материалы применяются в основном для изготовления постоянных магнитов. Рабочие характеристики магнита определяются значениями коэрцитивной силы и остаточной индукции, которые должны быть как можно выше. У современных магнитотвердых материалов, используемых для изготовления постоянных магнитов, коэрцитивная сила составляет десятки и сотни кА/м. Они широко используются в различной аппаратуре, в фокусирующих устройствах для телевизоров, репродукторах, микрофонах, в электроизмерительных приборах, различного рода регуляторах, в устройствах электромагнитной записи, в микроэлектронике, в СВЧ-приборах, т. е. всюду, где необходимо создать постоянное магнитное поле. Магнитотвердые материалы созданы на основе металлических сплавов, интерметаллических соединений и ферритов.

Высокая коэрцитивная сила получается в материалах с большим количеством внутренних напряжений и дефектов кристаллической структуры. Кроме того, очень высокую коэрцитивную силу можно получить, если материал состоит из смеси магнитной и немагнитной фаз, причем частицы магнитной фазы настолько мелкие, что не делятся на домены. Такие структуры получаются после определенной термической обработки, поэтому многие постоянные магниты приобретают нужные свойства только после термообработки.

Наиболее дешевыми являются магнитотвердые ферриты на основе феррита бария, наивысшей коэрцитивной силой обладают соединения типа RCO_3 , где R — редкоземельный металл (обычно самарий Sm или празеодим Pr). Эти виды материалов являются недеформируемыми. Если нужен магнит в виде тонкой иглы или пластины, его изготавливают из деформируемого высококоэрцитивного материала, например сплава на основе системы Fe—Co—V.

Сплавы на основе системы Fe—Ni—Al. Для изготовления магнитов, имеющих форму, которая может быть получена литьем, широко применяют сплавы на основе системы Fe—Ni—Al — альни или на основе той же системы с добавками кобальта — альнико. Сплавы этой системы обладают наивысшими свойствами после специальной термической обработки: охлаждения от высокой температуры (1200—1300°C) с определенной скоростью или закалки с последующим отпуском при 550—650°C. При этом создается необходимая структура смеси мелких (дисперсных) частиц магнитной и немагнитной фаз. При нарушении режима термической обработки изменяется состав фаз, а также их дисперсность и магнитные свойства ухудшаются. Для повышения магнитных свойств к железоникель-алюминиевой основе добавляют медь, кобальт и другие элементы, производят отпуск в магнитном поле, создавая таким образом маг-

нитную текстуру. Если создать в таких сплавах специальными методами кристаллографическую текстуру, свойства их еще более возрастут.

Литые сплавы системы Fe—Ni—Al тверды и хрупки. После литья их можно подвергать шлифовке, но при этом образуются сколы. Для уменьшения их количества необходимо тщательно подбирать материал шлифовальных кругов и режим шлифования. Отверстия в литых магнитах делаются, как правило, методом электроэрозионной обработки. Высокое качество обрабатываемой поверхности дает электрохимическое шлифование.

Сплав ЮН15ДК24 этого класса с магнитной текстурой имеет $H_c = 52$ кА/м и $B_r = 1,15$ Тл.

Деформируемые материалы для постоянных магнитов. Для изготовления постоянных магнитов, представляющих собой тонкий стержень, полосу или иглу, применяют деформируемые магнитотвердые сплавы, которые поставляются в виде тонких листов и проволоки. Наибольшее распространение из материалов этого типа получили сплавы на основе системы Fe—Co с добавками ванадия — викаллои: 52К13Ф, 52К12Ф, 52К11Ф. Эти сплавы дороги из-за высокого содержания в них кобальта (52%) и ванадия (11—13%). Сплавы поставляются в холоднодеформированном состоянии. После изготовления из них магнитов они подвергаются термообработке — нагреву до 580—620°C в течение 30 мин. В состоянии поставки эти сплавы можно обрабатывать на металлорежущих станках, подвергать штамповке и изгибанию. После термической обработки они становятся твердыми и хрупкими. Коэрцитивная сила проволоки из сплава 52К11Ф—24 кА/м, 52К13Ф—40 кА/м, остаточная индукция 1 и 0,6 Тл соответственно.

Магнитотвердые ферриты. Большое распространение среди магнитных материалов получили ферриты бария. Ферриты выпускают изотропными и анизотропными.

Магниты из феррита бария дешевы (в 10 раз дешевле, чем из сплава ЮН15ДК24), имеют высокую коэрцитивную силу, но малую остаточную индукцию. Основным их недостатком является низкая температурная стабильность (в 10 раз меньшая, чем у металлических материалов), кроме того, их свойства необратимо падают после охлаждения ниже —60°C. Магнитотвердые ферриты устойчивы против механических воздействий: тряски, ударов и сохраняют свои магнитные характеристики в течение работы или хранения не менее 10 лет. Бариевые изотропные ферриты (в маркировку входят буквы БИ) имеют худшие свойства, чем анизотропные (БА). Например, бариевый изотропный феррит 7БИ300 имеет $H_c = 140$ кА/м и $B_r = 0,20$ Тл, анизотропный феррит 28БА190 — $H_c = 185$ кА/м и $B_r = 0,39$ Тл.

Интерметаллические соединения типа RCO_5 . Интерметаллические соединения типа RCO_5 , где R — редкоземельный элемент: самарий Sm, празеодим Pr, церий — Ce и др., а кобальт может быть частично замещен медью и железом, обладают наивысшими магнитными свойствами, полученными в настоящее время.

Магниты из этих соединений получают в основном спеканием из порошка соответствующего состава с последующей термической обработкой, при этом, как в процессе производства, так и в процессе работы, следует обращать особое внимание на защиту от окисления, так как редкоземельные элементы легко окисляются. Наибольшее распространение получили магниты из соединения $SmCo_5$. Изделия прессуют из порошка в магнитном поле и спекают при 1100—1140°C в вакууме или инертных газах. Охлаждение от температуры спекания производят с определенной скоростью. Магнитные свойства некоторых редкоземельных соединений типа RCO_5 следующие: КС37 имеет $H_c = 540$ кА/м $B_r = 0,77$ Тл, КСП37А — $H_c = 500$ кА/м, $B_r = 0,90$ Тл.

В их маркировке К — обозначает кобальт, С — самарий, П — празеодим, цифры — суммарное содержание самария и празеодима (в % мас.), А — улучшенную структуру.

Магниты из этих соединений должны быть защищены от окисления оболочками из металла или оксидных пленок. Предельная рабочая температура магнитов 250°C.

§ 66. МАГНИТНЫЕ ПЛЕНКИ

В микроэлектронике магнитные материалы в виде пленок применяются для создания запоминающих устройств (ЗУ) на цилиндрических магнитных доменах (ЦМД). Такие ЗУ предназначены для длительного хранения информации в отсутствие питания. Они компактны: микросхема на ЦМД площадью 0,5—1 см² содержит $256 \cdot 10^3$ — $1000 \cdot 10^3$ единиц информации (256 килобитов — 1 мегабит). Рабочим элементом ЗУ является монокристаллическая гранатовая пленка магнитного граната толщиной 1—3 мкм, нанесенная на подложку из немагнитного галлия — гадолиниевого граната (ГГГ). В качестве магнитного граната применяют железиттриевые гранаты, в которых часть ионов железа и иттрия замещены ионами Са, Ge, Вi и т. д.

Пленка имеет направление легкого намагничивания, перпендикулярное ее поверхности и в отсутствие магнитного поля делится на полосовые домены (рис. 61, а). При наложении магнитного поля, перпендикулярного поверхности пленки — H_z , площадь доменов с вектором намагниченности, противоположным приложенному полю, уменьшается (рис. 61, б) и при некоторых условиях они превращаются в цилиндры (рис. 61, в). Эти цилиндры могут перемещаться в кристалле граната с помощью пермаллоевой пленки сложной конфигурации, нанесенной поверх граната. Пленка пермаллоя изготавливается обычно из сплава 81Н, состоящего из 81% никеля и железа и имеет толщину в десятки доли микрометра. Наличие или отсутствие ЦМД в заданной точке в определенный момент времени означает соответственно запись единицы или нуля.

Считывание информации также производится с помощью пермаллоевой пленки, удельное электросопротивление которой изменяется при прохождении под ней ЦМД (магниторезистивный эффект).

Для получения качественных ЗУ на гранатовой пленке с ЦМД необходимо получение монокристаллических пленок с очень малой плотностью дефектов — дислокаций $< 5 \text{ см}^{-2}$.

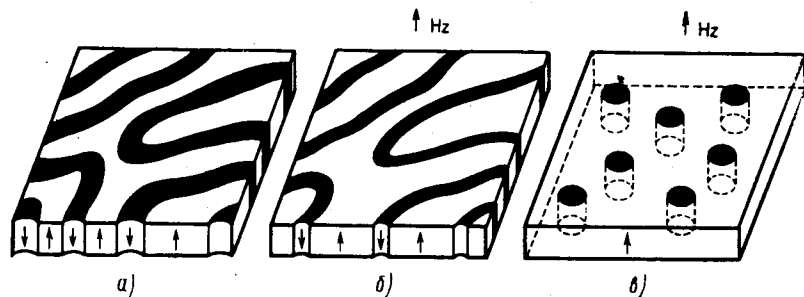


Рис. 61. Схема изменения доменной структуры гранатовой пленки под действием внешнего поля

Контрольные вопросы

1. Что такое магнитная проницаемость?
2. Какие металлы принадлежат к ферромагнетикам?
3. Что такое магнитострикция?
4. Что такое коэрцитивная сила?
5. Каковы основные свойства магнитомягких материалов?
6. Каковы преимущества и недостатки ферритов по сравнению с металлическими магнитными материалами?
7. Как изготавливают ферритовые сердечники?
8. Каковы основные свойства магнитотвердых материалов?
9. Как обрабатывают постоянные магниты на основе системы $\text{Fe} - \text{Ni} - \text{Al}$?
10. Для чего применяются магнитные пленки из граната и пермаллоя?

ГЛАВА VII

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОВАКУУМНЫХ ПРИБОРОВ

§ 67. УСЛОВИЯ РАБОТЫ И ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К МАТЕРИАЛАМ ВНУТРЕННЕЙ АРМАТУРЫ И ОБОЛОЧЕК ЭЛЕКТРОВАКУУМНЫХ ПРИБОРОВ

Электривакуумные (ЭВП) и газоразрядные (ГРП) приборы представляют собой сложные устройства, внутри герметичных оболочек которых расположены электроды, нагреватели, теплоотражающие экраны, газопоглотители, изоляторы, люминофоры, оптические отражатели и др.

Каждый элемент ЭВП имеет свое специальное назначение, поэтому материал, из которого он изготовлен, обладает также специальными свойствами. При выборе материала необходимо учитывать служебные свойства изделия, для которого он предназначен,

свойства, ответственные за его долговечность, и технологические свойства, а также изменение указанных свойств от внешних воздействий — температуры, электрического и магнитного полей, ионизирующих излучений.

В общем случае необходимо рассматривать теплообмен между телами, оптические свойства, люминесценцию, электропроводность, электронную эмиссию, адсорбцию газов и паров на поверхности, термическое расширение, диффузию и газопроницаемость, испарение и термическую диссоциацию соединений, термохимическую совместимость, механическую прочность.

§ 68. ТЕПЛООБМЕН МЕЖДУ ТЕЛАМИ

Теплопроводность твердых тел. Передача теплоты за счет теплопроводности характеризуется коэффициентом теплопроводности χ ($\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), численно равным количеству теплоты Q_T (Дж), переносимой объемом тела через единицу поверхности F_n (м^2) за единицу времени τ (с) при градиенте температуры $(\Delta T / \Delta l) = 1$ (рис. 62).

Если $T_2 > T_1$, то поток теплоты будет иметь направление, указанное на рис. 62:

$$Q_T = \chi F_n (T_2 - T_1) \tau (\Delta l)^{-1}.$$

Из последнего выражения следует, что

$$\chi = Q_T (\Delta l) F_n^{-1} (T_2 - T_1)^{-1} \tau^{-1}.$$

Если теплопроводность рассматривается в широком интервале температур, то

$$\chi = \chi_0 (1 + a_T T),$$

где χ_0 — коэффициент теплопроводности при начальной температуре; a_T — температурный коэффициент теплопроводности, К^{-1} (этот коэффициент имеет отрицательный знак в связи с тем, что при нагревании теплопроводность понижается).

Для практических расчетов используют коэффициент температуропроводности ($\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$)

$$a_T = \chi \rho^{-1} c_p^{-1},$$

где ρ — плотность материала, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$; c_p — удельная теплоемкость материала при температуре T и при постоянном давлении, $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Коэффициент температуропроводности характеризует тепловую инерцию. Чем больше величина a_T , тем быстрее нагреется или охладится материал.

В металлах теплота переносится электронами проводимости, $\chi_{эл}$ и колебаниями кристаллической решетки $\chi_{реш}$. Электронная теп-

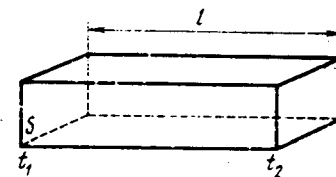


Рис. 62. Элемент объема твердого тела при разности температур $t_2 - t_1$

лопроводность больше решеточной приблизительно в 30 раз, поэтому электропроводящие металлы хорошо проводят теплоту.

В диэлектриках (ионных и ковалентных кристаллах) перенос теплоты осуществляется в основном колебаниями кристаллической решетки, в связи с чем их теплопроводность значительно меньше металлической.

Температурная зависимость коэффициента теплопроводности металлов имеет вид характерной кривой с максимумом в области низких температур (рис. 63). В области температур, близких к 300 К и выше, значение χ изменяется слабо.

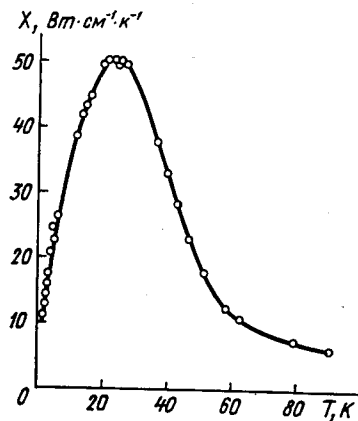


Рис. 63. Зависимость коэффициента теплопроводности меди от температуры

с изменением концентрации.

Термообработка, приводящая к увеличению твердости, и механическая обработка (наклеп) снижают значения χ . Отжиг увеличивает теплопроводность.

Для монокристаллов значения χ необходимо рассматривать в зависимости от кристаллографического направления.

Итак, теплопроводность твердых тел, которая характеризуется коэффициентом теплопроводности χ , зависит от природы вещества, его температуры, наличия примесей и дефектов кристаллической решетки, магнитного поля.

Теплопроводность газов. Теплопроводность газа не зависит от высоких давлений. При низких давлениях, когда длина свободного пробега молекул газа становится соизмеримой с размерами вакуумного объема, теплопроводность газа снижается с уменьшением давления. Это явление использовано в тепловых манометрических преобразователях.

Тепловое излучение. Количественно передача теплоты излучением определяется двумя величинами R и ϵ_λ .

Энергетическая светимость R (Вт·м⁻²) представляет собой количество энергии Q , излучаемое при данной температуре T в еди-

ницу времени τ во всем интервале длин волн ($0 < \lambda < \infty$) единицей поверхности тела F_Π :

$$R = Q / (F_\Pi \tau).$$

Энергетическую светимость, отнесенную к интервалу длин волн от λ до $\lambda + \Delta\lambda$, называют *спектральной плотностью энергетической светимости* (Вт·м⁻³):

$$r_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot 3,74 \cdot 10^{-16} \lambda^{-5} (e^{1,44 \cdot 10^{-2} / (\lambda T)} - 1)^{-1},$$

где ϵ_λ — спектральный коэффициент излучения (спектральная степень черноты в пределах полусферы); λ — длина волны, м.

Для реальных («серых») тел

$$R = \epsilon \sigma T^4,$$

где ϵ — интегральный по длинам волн коэффициент излучения (интегральная степень черноты) в пределах полусферы.

Величины ϵ и ϵ_λ , характеризующие излучение, являются основными в определении теплового режима реальных тел. Числовые значения ϵ и ϵ_λ для большинства применяемых материалов можно найти в справочниках по оптическим свойствам.

Оптические свойства материалов — совокупность параметров собственного теплового излучения и взаимодействия с падающим извне электромагнитным излучением, например светом. Энергия электромагнитного излучения (света) состоит из отдельных порций, которые называют квантами излучения или фотонами.

Электромагнитное излучение характеризуется энергией фотонов

$$Q = hc\lambda^{-1} = 1,24\lambda^{-1},$$

где Q — энергия фотона, эВ; h — постоянная Планка; c — скорость света в вакууме; λ — длина волны, мкм.

В зависимости от энергии (длины волны) электромагнитное излучение условно разделено на диапазоны: радио, инфракрасный, видимый, ультрафиолетовый, рентгеновский и гамма.

Материал, на который падает электромагнитная волна с энергией Q , часть энергии отражает ($Q_{отр}$), поглощает ($Q_{погл}$) и пропускает ($Q_{пр}$). Эти свойства материала характеризуются коэффициентами отражения $R_{отр} = Q_{отр}/Q$, поглощения $A_\Pi = Q_{погл}/Q$ и пропускания $D_{пр} = Q_{пр}/Q$. При $A_\Pi = 1$, $R_{отр} = D_{пр} = 0$ тело называют «абсолютно черным», при $D_{пр} = 1$, $R_{отр} = A_\Pi = 0$ — «абсолютно прозрачным», при $R_{отр} = 1$, $A_\Pi = D_{пр} = 0$ — «абсолютно белым». Реальные тела называют «серыми», потому что они в той или иной мере и поглощают, и пропускают, и отражают электромагнитное излучение.

Конвективный теплообмен. Перенос теплоты в неравномерно нагретой жидкости или газе осуществляется двумя способами — теплопроводностью и конвекцией. Под конвекцией подразумевают перемещение макроскопических частиц жидкости или газа, приводящее кроме переноса теплоты к переносу массы. *Макроскопическими* называют частицы, линейные размеры которых неизмеримо больше

размеров атомов элементов, если эти размеры близки, то частицы называют микроскопическими.

Конвективный теплообмен имеет значение при воздушном или жидкостном охлаждении тепловыделяющих элементов электронных приборов, например анодов мощных ламп. Выбор охлаждающей среды зависит от конструктивных особенностей электронного прибора и выделяемой мощности. Если охлаждающей средой является жидкость, необходимо учитывать ее плотность, вязкость, коэффициент теплопроводности, теплоемкость, а также параметры охлаждаемого изделия — форму, геометрические размеры, шероховатость стенок.

Теплопроводность, тепловое излучение и конвекция — три стороны одного процесса — сложной теплопередачи. На практике в реальных конструкциях электронных приборов, работа которых связана со значительным тепловыделением, всегда в той или иной степени присутствуют все виды теплопередачи.

При температурах выше 600°C в вакууме тепловое излучение твердых тел становится преобладающим. В этих условиях все материалы излучают сплошной спектр электромагнитных колебаний в интервале от ИК-области до видимой. По цвету свечения при некоторой тренировке можно довольно успешно определить температуру материала в интервале 600—1000°C визуально. Точное определение температуры по излучению проводят с помощью оптических пирометров (от греческого «пир» — огонь и «метр» — измеряю).

§ 69. ПОВЕРХНОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ В ВАКУУМЕ

Определение вакуума и требование к герметичности оболочки.

Состояние газа при давлениях P (Па) более низких, чем атмосферное, называют *вакуумом*. Различают низкий вакуум $P > 100$ Па, средний $100 > P > 0,1$, высокий $0,1 > P > 10^{-6}$, сверхвысокий $P < 10^{-6}$ Па.

Электровacuумные приборы — это приборы, принцип работы которых заключается в управлении электронным потоком в пространстве между катодом и анодом. Для управления электронным потоком на электроды ЭВП подается высокое напряжение. Пространство пролета не должно оказывать воздействие на электронный поток. Средняя длина пролета частицы в вакуумном объеме без столкновения с молекулами остаточного газа обратно пропорциональна давлению P . Так, для воздуха при температуре 293 К средняя длина свободного пути

$$\bar{\lambda} = 4,702 \cdot 10^{-3} P^{-1}.$$

Кроме обеспечения «бесстолкновительного» пролета электронов вакуумный промежуток выполняет роль изолятора высокого напряжения. Если значение давления P в межэлектродном промежутке таково, что длина свободного пробега $\bar{\lambda}$ меньше межэлектродного расстояния, то создаются условия лавинной ионизации и образова-

ния дугового электрического разряда. Электрический пробой вакуумного промежутка в ряде случаев приводит к выходу ЭВП из строя.

Достаточная электрическая прочность вакуумного промежутка обеспечивается откачкой ЭВП до давлений ниже 10^{-5} Па. Однако, на пробой вакуумного промежутка, кроме давления остаточных газов, влияет еще целый ряд факторов. Например, в термокатадах на эмиттирующей поверхности могут образовываться микровыступы. Эти микровыступы являются автоэлектронными источниками, которые создают участки локального перегрева анода (анодные пятна). Катодные микровыступы и анодные пятна в течение короткого времени нагреваются до температур, превышающих плавление. Это приводит к повышению давления в межэлектродном промежутке более $P = 10^{-5}$ Па и, следовательно, к микровзрывам рабочих веществ катода и анода.

Пробой также может быть вызван отрывом микрочастиц от поверхности катода. Оторванная микрочастица приобретает электрический заряд, ускоряется в электрическом поле и сталкивается с противоположным электродом. При этом за счет испарения материала микрочастицы и электрода в месте удара образуется локальный сгусток плазмы, который и инициирует пробой.

Для уменьшения вероятности пробоя электродам придают скругленную форму без острых кромок, микровыступы и микрочастицы снимают специальной обработкой. В общем случае электрическая прочность вакуума зависит от давления и состава газовой или паровой среды межэлектродного промежутка, соотношения напряжения и межэлектродных расстояний, формы, материала и температуры электродов.

Необходимое значение давления остаточных газов внутри ЭВП может быть достигнуто при достаточной герметичности оболочки в заданном интервале температур. Герметичность зависит от материалов оболочки, числа и типа применяемых вакуум-плотных соединений. В оболочках ЭВП применяют следующие сочетания материалов: металл — металл, стекло — стекло, металл — стекло, металл — керамика, стекло — керамика, стекло — полупроводник.

Герметичность оболочки определяется допускаемой скоростью натекания ($\text{Па} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$) атмосферного воздуха в вакуумный объем: для соединений металл — металл, выполненных сваркой, допускаемая скорость натекания составляет $5 \cdot 10^{-9}$, а для соединений металл — стекло — $8 \cdot 10^{-11}$ (рис. 64).

Герметичность оболочки ЭВП может быть обеспечена только в определенном интервале температур. Это вызвано тем, что при нагревании все применяемые материалы в той или иной мере снижают прочность, испытывают термическое расширение, становятся способны пропускать водород и гелий. Кроме того, нагревание оболочки приводит к выделению в вакуумный объем из материала оболочки растворенных в объеме и адсорбированных на внутренней поверхности газов. Наибольшее значение для сохранения герметичности при нагревании имеет совместимость применяемых материа-

лов по величине температурного коэффициента линейного расширения КТР.

Давление остаточных газов измеряется вакуумметрами (полное давление). Состав остаточных газов и парциальные давления компонентов определяются с помощью масс-спектрометров. Вакуумметры состоят из преобразователя давления в электрический сигнал (датчика давления) и измерительного блока. Датчик давления вакуумплотно присоединяется к откачиваемому объему, а с помощью электрического кабеля — к измерительному блоку. В основном используются тепловой, ионизационный и магнитный типы преобразователей.

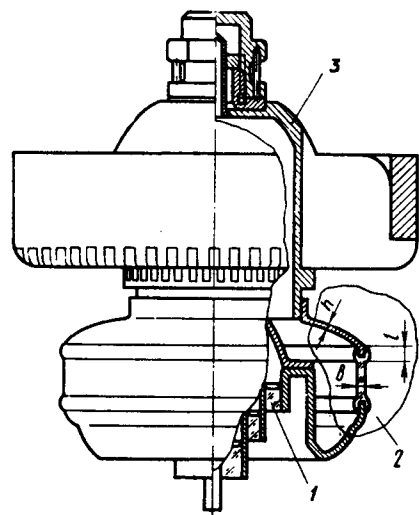


Рис. 64. Генераторная лампа с перепадами металл — стекло (1, 2) и металл — металл (3)

ние температуры нагревателя фиксируется термопарой, по величине термоЭДС которой и определяется давление.

Принцип работы ионизационного преобразователя давления (рис. 65, а) построен на ионизации молекул остаточного газа электронным ударом и измерении ионного тока (рис. 65, б). В стеклянном корпусе 1 смонтирована трехэлектродная система, состоящая из прямонакального катода 6, сеточного анода 5 и коллектора ионов 4. На сетчатый анод (относительно катода) подается +200 В, на коллектор ионов — 50 В. Образующиеся в результате ионизации положительные ионы движутся к отрицательно заряженному коллектору. В диапазоне давлений 0,1—10⁻⁵ Па ионный ток составляет 10⁻⁴—10⁻⁵ А. Недостатком ионизационного преобразователя является перегорание нити вольфрамового термокатода при увеличении давления остаточных газов выше 0,1 Па.

В магнитных электроразрядных преобразователях используют зависимость разрядного тока в промежутке катод — анод от давления. Магнитные электроразрядные преобразователи в отличие от ионизационных не содержат накаливаемых деталей и могут включаться при любом давлении, обычно 10⁻³—10⁻⁶ Па.

Принцип действия масс-спектрометров заключается в ионизации исследуемого газа и в группировании образовавшихся положительных ионов по характерному для них массовому числу — отношению массы иона к его заряду M/e . Для однократно заряженных ионов массовые числа совпадают с молекулярным весом изотопов. Группы ионов с одинаковыми массовыми числами анализируют отдельно от остальных по значению ионного тока. В результате измерений в масс-спектрометре состав остаточных газов представляется в виде ряда пиков ионного тока, положение по шкале абсцисс которых определяет природу газа. По величине пика можно найти парциальное давление данного компонента газовой смеси. По способу группирования ионов с одинаковыми массовыми числами масс-спектрометры делят на магнитные, времяпролетные, квадрупольные, радиочастотные и т. д. (рис. 66).

Итак, вакуумметры позволяют найти давление остаточных газов как сумму парциальных давлений компонентов газовой смеси. Масс-спектрометры определяют число компонентов газовой смеси и парциальные давления каждой компоненты. Сумма парциальных давлений компонентов должна равняться значению давления, найденного вакуумметрами.

Атомарно-чистая поверхность. Это поверхность твердого тела в вакууме, лишенная заметного количества примесей и обладающая структурной упорядоченностью. Понятие чистоты следует считать относительным, изменяющим свое значение во времени. В общем случае, при очень глубоком вакууме возможно существование атомарно-чистой поверхности в течение десятков минут или нескольких часов.

Поверхность, несущая на себе следы контакта с внешней средой — окисные пленки, адсорбирование газы и пары, называют *реальной поверхностью*. Атомарно-чистую поверхность получают при очистке реальной или при образовании новой поверхности. Новую поверхность можно получить способом раскалывания монокристалла или эпитаксиальным наращиванием.

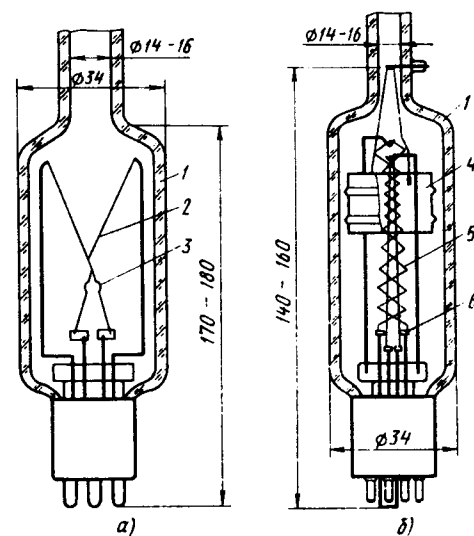


Рис. 65. Термопарный преобразователь давления ЛТ-2 (а) и ионизационный преобразователь давления ЛМ-2 (б):

1 — стеклянный корпус; 2 — нагреватель; 3 — термопара; 4 — коллектор ионов; 5 — сеточный анод; 6 — термокатод

Поверхность тугоплавких металлов (вольфрама, молибдена, тантала, рения, кремния, а также некоторых полупроводниковых соединений) очищают высокотемпературным прогревом в вакууме при

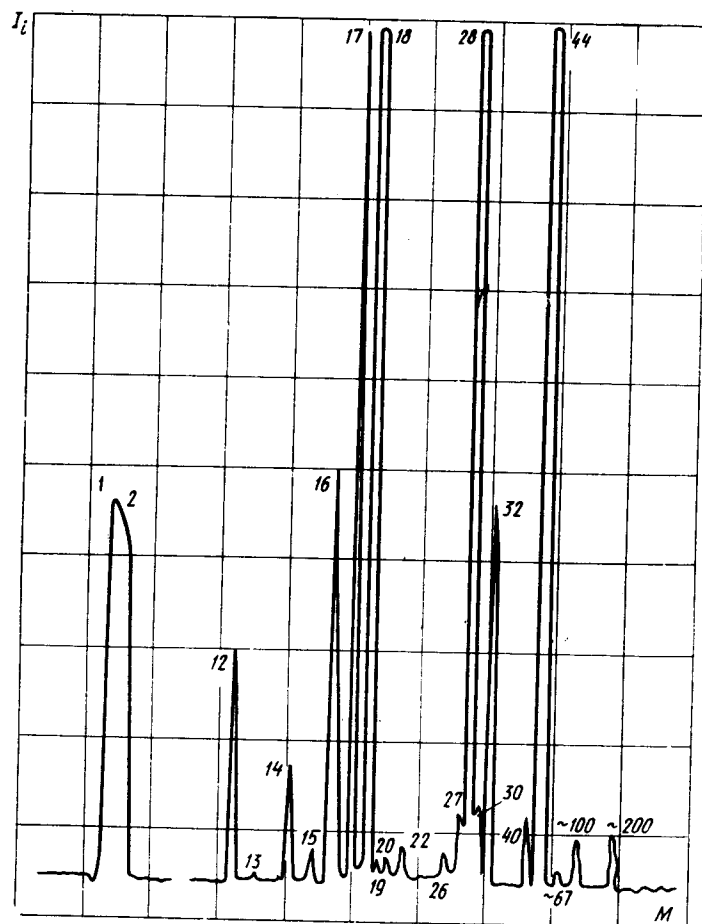


Рис. 66. Вид спектра остаточных газов при $P=10^{-5}$ Па; 1, 2 — H_1H_2 ; 12 — C; 14 — N; 16 — O; 17 — OH; 18 — H_2O ; 28 — N_2+CO ; 44 — CO_2

давлении остаточных газов $\sim 10^{-8}$ — 10^{-9} Па. Исследуемый материал в зависимости от конкретных условий можно нагреть током сопротивления, излучением или электронной бомбардировкой. При нагреве очистка происходит за счет десорбции газов и удаления оксидной пленки.

Очистка поверхности ионной бомбардировкой заключается в распылении поверхностного слоя ионами инертных газов. Наиболее часто применяют аргонную бомбардировку с энергией до 500 эВ и плотностью тока до 10^{-4} А·см $^{-2}$. Атомарно-чистую поверхность получают чередованием нескольких циклов бомбардировки и отжига, устраняющего структурные нарушения. Благодаря этому способу удается послойно удалять вещество, переводя его в парообразное состояние.

Анализ состава пара позволяет определять химический состав стравливаемых атомных плоскостей. Этот способ пригоден для большинства материалов.

Получение новой атомарно-чистой поверхности способом раскалывания монокристалла в вакууме или инертной среде широко применяется для полупроводников. Этот способ основан на различии сил сцепления по разным кристаллографическим направлениям. При раскалывании трещина распространяется параллельно плоскости спайности, т. е. плоскости с наименьшей величиной сил межатомных связей. Для алмаза, кремния и германия плоскостью скола (плоскостью спайности) является грань (111). Поверхность скола имеет дефектную структуру и находится в напряженном состоянии. В равновесие такая поверхность приводится низкотемпературным отжигом. Недостаток этого метода — невозможность получения граней, не являющихся плоскостью спайности.

Эпитаксиальное наращивание позволяет получать тонкие пленки чистых металлов и сплавов с контролируемым составом, поверхность которых является атомарно-чистой. Этот способ имеет большое значение при разработке технологии производства новых электронных приборов.

Полученная любым способом атомарно-чистая поверхность в вакууме покрывается адсорбированными молекулами из атмосферы остаточных газов. Чем ниже давление остаточных газов, тем больше время поверхность будет оставаться атомарно-чистой. Теоретическая оценка показывает, что в вакууме 10^{-4} Па за 1 с поток частиц на поверхности образует покрытие, равное примерно одному монослою (10^{15} ат·см $^{-2}$). Для сохранения атомарно-чистой поверхности в течение 10 ч (с уровнем загрязнения $10^{-1}\%$) требуется обеспечить давление остаточных газов порядка 10^{-12} Па, что представляет серьезные технические трудности.

Положение облегчается тем, что адсорбционно-активные газы, такие, как O_2 , H_2O , CO_2 , CO и некоторые другие, имеют парциальное давление, каждое порядка 5—10% от общего давления. Кроме того, коэффициент прилипания для полупроводников имеет весьма низкие значения и составляет для Ge и Si порядка 10^{-1} — 10^{-3} , а для соединений $A^{III}B^V$ и $A^{IV}B^{VI}$ не превышает 10^{-5} . Необходимо также учитывать легкость восстановления атомарно-чистой поверхности кратковременным, порядка десятков секунд низкотемпературным прогревом. Таким образом, на практике в большинстве случаев для поддержания атомарно-чистой поверхности в течение нескольких часов достаточно давления 10^{-8} Па.

Если кристалл с атомарно-чистой поверхностью нужно перенести из одного высоковакуумного объема в другой через атмосферу, применяют консервацию поверхности. Для этого наносят слой вещества, инертного к данной поверхности и легко удаляющегося при прогреве в вакууме. Соединения $A^{III}B^V$ консервируют слоем щелочно-галлоидных соединений. Эти слои удаляют прогревом при температурах: 650 К — CsCl, 750 К — KCl, 930 К — LiF.

Электронная эмиссия атомарно-чистой поверхности в вакууме. Электронная эмиссия — выход электронов из твердого тела в вакуум или какую-либо среду.

Для удаления электрона необходимо затратить энергию, которую называют работой выхода электрона ϕ (эВ).

Адсорбция на атомарно-чистой поверхности твердого тела. По характеру связи адсорбирующихся атомов с атомарно-чистой поверхностью различают адсорбцию физическую и химическую (хемосорбцию).

Физически адсорбированные молекулы слабо связаны с поверхностью, их можно удалить с помощью откачки при комнатной температуре, например благородные газы с поверхности металлов. Энергия связи при физической адсорбции для большинства практических случаев находится в интервале 0,01—0,1 эВ.

При хемосорбции образуется прочная химическая связь, обусловленная близкоедействующими силами. Энергия связи при хемосорбции составляет несколько электрон-вольт.

Процесс адсорбции осуществляется в две стадии. Первая, более быстрая, — физическая, вторая, более медленная, — химическая. Физически адсорбированные молекулы превращаются в хемосорбированные при переносе электронов в поверхность или из нее, т. е. при хемосорбции нейтральная молекула становится положительным или отрицательным ионом. В таком случае образуется ионная связь. Возможно существование хемосорбированной молекулы в нейтральном состоянии при образовании связи типа ковалентной.

§ 70. МАССОПЕРЕНОС

Диффузия в объеме и на поверхности кристаллов. При относительно низких температурах атомы кристаллической решетки совершают колебания около положения равновесия. При некоторой, достаточно высокой температуре проявляются перемещения атомов на расстояния, значительно превышающие параметры решетки. Процесс перемещения (диффузии) не может осуществляться в идеальной решетке и связан с затратой энергии на образование дефектов. Под *диффузией* в строгом смысле подразумевается перемещение атомов путем элементарных скачков из одного положения равновесия в другое различными способами (механизмами). На практике чаще всего встречается вакансионный механизм диффузии, например для кубической решетки при частоте ν и длине λ скачков коэффициент диффузии ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$):

$$D = \lambda^2 \nu / 6.$$

Коэффициент диффузии экспоненциально зависит от температуры:

$$D = D_0 \exp[-E_{\text{диф}}/(RT)],$$

где D_0 — предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры; $E_{\text{диф}}$ — энергия активации диффузии.

Основное отличие поверхностной диффузии от объемной состоит в том, что она может осуществляться не только одиночными атомами, но и некоторыми ансамблями (кластерами).

Электроперенос. При нагревании сплава, содержащего достаточно диффузионно-подвижную примесь, будет происходить массоперенос, приводящий как к выравниванию концентрации в объеме, так и к обеднению приповерхностных областей диффундирующей примесью за счет ее испарения. При наличии электрического поля характеристики диффузионного массопереноса сильно изменяются. Диффузию ионов в нагретых твердых телах при наличии электрического поля называют *электропереносом*.

Известно, что в металлах электрическое поле вызывает не только перемещение электронов (электронный ток), но и перемещение собственных или примесных ионов (ионный ток). При низких температурах ионная проводимость ничтожно мала по сравнению с электронной. При относительно высоких температурах наличие электрического поля приводит к дополнительному массопереносу за счет взаимодействия электронов проводимости с диффундирующими ионами. Это взаимодействие называют электронным «ветром». При этом положительно заряженные ионы примеси в сплаве или собственные ионы металла перемещаются подобно ионам с большим отрицательным зарядом.

Химические реакции на поверхности. Присутствие в атмосфере вакуума химически активных газов в ряде случаев может привести к химическому взаимодействию их с металлическими деталями внутренней арматуры ЭВП. Наибольшее значение для данного случая имеет взаимодействие кислорода с поверхностями металлов.

Процесс окисления приводит к образованию и росту оксидной пленки. Рост пленок происходит из множества центров зародышеобразования. Зародыши оксида могут иметь различную форму: сферу, цилиндр, плоский диск и др. При своем росте зародыши новой фазы сталкиваются друг с другом, образуя сплошную пленку оксида. Вид кинетической кривой окисления, т. е. зависимость степени превращения металла в оксид от времени отражает форму зародыша и закономерности его роста (рис. 67).

При некоторых, достаточно высоких температурах происходит термическая диссоциация оксидов и других химических соединений. Термическая диссоциация, так же как и окисление, характеризуется образованием зародышей новой фазы. Если при окислении зародышем новой фазы являлся оксид металла, то при его диссоциации зародышем новой фазы будет являться металл, а кислород перейдет в газовую фазу.

Испарение. Испарение чистых элементов определяется энергией, необходимой для отрыва атомов от поверхности твердого тела. Число оторвавшихся атомов создает во внешней среде определенную равновесную концентрацию, постоянную для данной температуры, измеряемую как давление пара.

При испарении поглощается, а при конденсации выделяется теплота испарения



Скрытая теплота испарения для металлов велика 77,14 — 846 кДж/моль. С увеличением теплоты испарения ΔH_T уменьшается

доля испаряющихся атомов, т. е. понижается давление пара. С повышением температуры, наоборот, доля испаряющихся атомов увеличивается и достигает предельного насыщения внешней среды при $P = 101\,325$ Па, т. е. температуры кипения.

Пары большинства элементов представляют собой одноатомный газ, поэтому на практике применимо уравнение

$$\lg P = -\Delta H_T / (4,575T) + A,$$

откуда следует, что в координатах $\lg P - 1/T$ существует линейная зависимость $\lg P = A - BT^{-1}$.

Температурная зависимость давления пара P (Па) представлена в табл. 19.

По уравнениям таблицы можно найти логарифмы давления пара химического элемента для данной температуры. Для

определения давления пара нужно провести операцию потенцирования.

Рассматривая уравнения табл. 20, можно, не рассчитывая давление пара, определить относительную испаряемость химических элементов. Так, для приведенных элементов наибольшей испаряемостью обладают цезий и сурьма (их коэффициенты A и B наименьшие), наибольшей — вольфрам и молибден. Таким образом, вольфрам — самый тугоплавкий элемент, обладающий наименьшей испаряемостью. Вольфрам и близкие к нему по свойствам молибден, тантал и рений применяют в качестве вакуумных нагревателей с рабочей температурой до 2900°C. Необходимо отметить, что прямой связи температуры плавления с испаряемостью нет. Например, олово и медь с температурой плавления 232 и 1083°C соответственно испаряются приблизительно одинаково.

§ 71. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

Согласно определению С. И. Вавилова, *люминесценция* представляет собой неравновесное излучение, являющееся избыточным

Таблица 19. Физико-химические свойства металлов, применяемых в технологии производства ЭВП

Металл	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Коэффициенты в уравнении температурной зависимости давления пара $\lg P = A - BT^{-1}$	
		A	B
Литий	186	10,83	9650
Натрий	97,5	9,62	5385
Цезий	28,4	8,21	3564
Медь	1083	11,58	17440
Барий	850	8,93	8800
Алюминий	659,7	10,65	14980
Кремний	1420	10,83	20730
Олово	231,89	10,43	15500
Титан	1668	12,00	23600
Сурьма	630,5	7,06	8650
Висмут	271	10,57	9950
Молибден	2620	13,08	34996
Вольфрам	3382	10,85	44000
Никель	1455	12,45	21570

над тепловым при длительности, большей 10^{-10} с. Люминесценция — это последовательность двух процессов: первый (эндотермический) — перевод части атомов кристаллической решетки из нормального состояния в возбужденное; второй (экзотермический) — возвращение системы в нормальное состояние, сопровождаемое испусканием светового кванта.

В зависимости от типа источника энергии возбуждения системы преобразуемого в энергию люминесцентного излучения различают 5 основных видов люминесценции:

Фотолюминесценция	Излучение видимого и ультрафиолетового диапазонов
Электролюминесценция	Внешнее электрическое поле
Катодолуминесценция	Поток электронов с энергиями $10^2 - 10^5$ эВ
Радиолуминесценция	Продукты радиоактивного распада и гамма-излучение
Рентгенолюминесценция	Рентгеновское излучение

Наибольший интерес представляют первые три вида люминесценции.

Способностью люминесцировать обладает большая группа газообразных, жидких и твердых тел — люминофоров. Широко применяют кристаллические люминофоры, у которых люминесценция обеспечивается примесными центрами. Эти примеси называют активаторами, а кристаллические люминофоры — *кристаллофосфорами*.

Кристаллофосфоры способны люминесцировать в ближней инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой частях спектра.

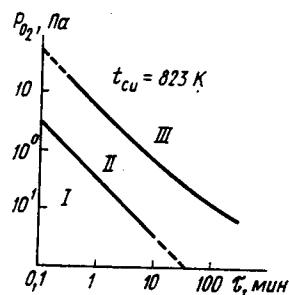


Рис. 67. Область зародышеобразования в ходе окисления меди при 823 К:

I — блестящая поверхность; II — зародыш; III — непрерывная пленка

Фотолюминесценция. При фотолюминесценции кванты возбуждающего света поглощаются или примесными центрами (переход 1 на рис. 68), или решеткой кристаллофосфора (переход 1'). В результате поглощения происходит ионизация, причем разделение зарядов осуществляется по-разному. При переходе 1 электрон захватывается зоной проводимости и становится свободным, а дырка локализуется на примесном центре. При переходе 5 ионизируется атом, электрон в зоне проводимости и дырка в валентной зоне становятся свободными. Затем свободные заряды локализуются на ловушках и центрах рекомбинации (переходы 2 и 2'). Окончание фотовозбуждения кристаллофосфора характеризуется некоторым запасом, называемым светосуммой. Под светосуммой подразумевают число разделенных зарядов, которые при рекомбинации могут дать некоторое число квантов света.

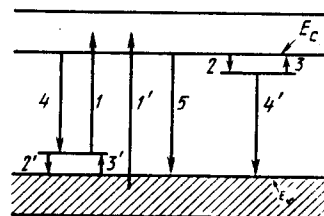


Рис. 68. Схема электронных переходов, происходящих при фотолюминесценции кристаллофосфоров:

E_c — зона проводимости; E_v — валентная зона

Локализованные заряды постепенно освобождаются под действием тепловых колебаний (переходы 3 и 3'). При этом заряды противоположного знака могут рекомбинировать друг с другом (переход 4 и 4'). При рекомбинации выделяющаяся энергия может быть световой. Тогда центр рекомбинации называют центром свечения. Если при рекомбинации выделяется теплота, то центр рекомбинации является центром тушения люминесценции.

При выключении возбуждающего света фотолуминофор будет люминесцировать некоторое время, пока не израсходуется запас разделенных зарядов.

Электролюминесценция. Физическая природа этого излучения подобна фотолюминесценции. Отличие состоит в способе поглощения подводимой энергии. При электролюминесценции свечение появляется под действием электрического поля, которое увеличивает концентрацию свободных носителей заряда, способных рекомбинировать с излучением.

Существует два вида электролюминесценции: инжекционная в полупроводниковом диоде на $p-n$ -переходе при протекании тока в прямом направлении и в сильных полях, когда свечение возникает в частицах порошка, помещенного в диэлектрической среде между обкладок конденсатора.

Инжекционная люминесценция охватывает диапазон от фиолетовой до ближней инфракрасной области. Цвет свечения зависит как от ширины запрещенной зоны, так и от типа и концентрации легирующих примесей.

Спектр свечения порошковых люминофоров сложный: наряду с основной полосой частот излучения иногда появляется вторая и

третья. Спектр излучения зависит от частоты возбуждающего электрического поля.

Катодолюминесценция. При катодолюминесценции источником возбуждения являются ускоренные электроны в вакууме.

Облучение кристаллофосфора потоком электронов приводит к нескольким явлениям: вторичной электронной эмиссии (см. § 77), нагреванию и люминесценции. Если коэффициент вторичной электронной эмиссии больше единицы, то каждый поглощенный электрон создает в кристалле несколько вторичных электронов, которые, в свою очередь, могут принимать участие в люминесценции. Эмиссия вторичных электронов является нежелательным эффектом при катодолюминесценции. Для ее подавления на люминофор со стороны источника электронов наносят тонкую алюминиевую пленку. Излучение катодолюминесценции направляется в сторону, противоположную алюминиевой пленке. Кроме снятия статического заряда с кристаллофосфора алюминиевая пленка выполняет роль зеркала, отбрасывающего обратный световой поток в сторону наблюдателя.

Катодолуминофоры излучают в диапазоне от ультрафиолетовой до инфракрасной областей спектра. При этом большое значение имеют инерционные характеристики люминофора — время разгорания и затухания.

§ 72. МАТЕРИАЛЫ ВАКУУМНЫХ НАГРЕВАТЕЛЕЙ

Условия работы и общие требования к материалам вакуумных нагревателей. Вакуумные нагреватели предназначены для работы в интервале температур 1100–2500 К при давлении остаточных газов 10^{-5} Па и ниже. Основное назначение вакуумных нагревателей в ЭВП — нагрев термоэлектронных катодов. Имеются два конструктивных способа нагрева: прямой (теплопроводностью) и косвенный (излучением). Поэтому при выборе конструкции вакуумного нагревателя необходимо учитывать тепловые, оптические, электрические, механические и химические свойства применяемых материалов. Наиболее важные требования предъявляются к максимальным значениям удельного электрического сопротивления и температурного коэффициента электрического сопротивления, а также к минимальному значению давления пара вещества нагревателя.

Применяемые материалы. Основным полезным свойством вольфрама является его высокая температура плавления и малая испаряемость.

Энергетическая светимость вольфрама R в зависимости от температуры приведена ниже:

Температура, К . . .	1200	1500	1800	2200	2400
R , Вт·см ⁻²	1,66	5,52	14,19	30,50	57,70

Вакуумные нагреватели из чистого вольфрама имеют ограниченное применение. Это связано с относительно низким удельным электрическим сопротивлением и способностью к собирательной

рекристаллизации при рабочих температурах. Собирательная рекристаллизация приводит к образованию крупных зерен, имеющих в ряде случаев размер диаметра проволоки. При этом прочность резко снижается, разрушение происходит по границам зерен.

Сплавы тугоплавких металлов на основе вольфрама в значительной мере лишены этих недостатков. Высокие значения удельного электрического сопротивления сплавов по сравнению с вольфрамом позволяют снизить удельную тепловую нагрузку ($\text{Вт} \cdot \text{м}^{-3}$) при заданной мощности за счет увеличения диаметра проволоки. При этом повышается прочность нагревателя. Специальные добавки в сплав увеличивают температуру начала рекристаллизации, что также повышает прочность (табл. 20, 21, 22).

Таблица 20. Тепловые свойства тугоплавких металлов

Металл	Коэффициенты	Температура T , °C									
		20	1000	1200	1400	1600	1800	2000	2200	2400	2600
W	χ , $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	153	113	109	107	105	102	100	98	97	96
	α , $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ $\alpha \cdot 10^{-7}$, $^{\circ}\text{C}^{-1}$	41	51		57	0,32	0,30	0,28	0,26	0,25	0,23
Mo	χ , $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	145	101	96	88	79	75	72	70	69	
	α , $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ $\alpha \cdot 10^{-7}$, $^{\circ}\text{C}^{-1}$			69	73	0,26	0,24	0,22	0,20		
Ta	χ , $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	45	64		72			86		0,19	
	α , $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ $\alpha \cdot 10^{-7}$, $^{\circ}\text{C}^{-1}$	65		83		0,22		0,21		101	
Nb	χ , $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	52		76	71	80					
	α , $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ $\alpha \cdot 10^{-7}$, $^{\circ}\text{C}^{-1}$	72		90		0,23	0,22	0,21	0,19		

Таблица 21. Свойства сплавов вольфраммолибден

Состав, % (массовый)		$T_{\text{пл}}$, °C	Удельное электрическое сопротивление, $\text{мКОм} \cdot \text{м}$, при 20 °C	Температурный коэффициент электрического сопротивления, $^{\circ}\text{C}^{-1}$, при 20–100 °C
Mo	W			
100	0	2600		
90	10	2620	0,048	4,75
80	20	2640	0,067	4,02
73	27	2675	0,076	3,5
51	49	2850	0,083	3,25
20	80	3050	0,090	2,9
0	100	3370	0,80	3,2
			0,055	4,82

Таблица 22. Содержание специальных добавок в сплавах вольфрама

Марка сплава	Содержание специальных добавок	Применение
ВЧ	Вольфрам чистый, без добавок	До 1200 К
ВА	Кремнелечные и алюминевые	Непровисающие спирали до 3173 К
ВТ-7, ВТ-15	Оксид тория от 0,9 до 2% (массовый)	Электроды ГРП
ВР-5, ВР-20	Вольфрам с добавкой рения (Цифра показывает % массовый)	Для нагревателей с повышенной прочностью и для термодар

§ 73. МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОДОВ

Материалы электродов ГРП. Электродные материалы ГРП работают в условиях газового разряда, поэтому должны обладать высокой эрозионной стойкостью, относительно низкой работой выхода электрона, достаточной электро- и теплопроводностью. Под эрозионной стойкостью в данном случае подразумевается отношение количества безвозвратно теряемого вещества в граммах к количеству электричества, протекающего через электрод, в кулонах (г/Кл).

Высокотемпературные электроды ГРП — катоды и аноды изготовляют из тугоплавких металлов и сплавов. Основным механизмом разрушения электродов — эрозия в условиях дугового разряда. Долговечность применяемого материала возрастает при снижении работы выхода электрона. Поэтому электроды ГРП изготовляют из вольфрама со специальными добавками, снижающими работу выхода электрона:

Ниже приведена эрозия электродов в зависимости от работы выхода электрона при 1200°C и давлении ксенона $5,2 \cdot 10^4$ Па:

Материал	W	W+4% Ni	Торированный вольфрам	Алюмосиликат бария
Работа выхода электрона ϕ , эВ			BT-15	
Эрозия, $\text{г} \cdot \text{Кл}^{-1}$	4,5	3,7	3,0	2,0
	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-9}$

Материалы электронных эмиттеров. Термоэлектронные эмиттеры (катоды). В зависимости от температуры T и работы выхода электрона ϕ плотность термоэлектронного тока ($\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$) в соответствии с уравнением Ричардсона — Дешмана

$$j = A_0 T^2 \exp \left[-\frac{\phi}{k_B T} \right],$$

где $A_0 = 120,4 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-2}$ — универсальная термоэмиссионная постоянная Зоммерфельда, не зависящая от материала эмиттера.

При известной работе выхода электрона ϕ можно найти значение плотности тока термоэлектронной эмиссии j или по эксперимен-

тально определенной плотности тока рассчитать работу выхода электрона.

Метод определения работы выхода электрона с помощью уравнения Ричардсона — Дешмана называется методом полного тока, а по уравнению Ричардсона — методом прямых Ричардсона. Это связано с тем, что в координатах $\lg(j/T^2)$ — $1/T$ уравнение может быть представлено прямой линией, угол наклона которой к оси абсцисс пропорционален работе выхода электрона.

В соответствии с уравнениями термоэлектронной эмиссии плотность тока термоэлектронной эмиссии тем больше, чем больше температура и меньше работа выхода электрона. При выборе материала термоэлектронного эмиттера необходимо иметь в виду, что максимальная рабочая температура ограничена испарением материала эмиттера. Поэтому материалы с низким значением работы выхода электрона (натрий, калий, рубидий, цезий, магний, кальций, барий, стронций и др.) не применяют в чистом виде из-за их интенсивной испаряемости и плохих конструктивных свойств. Однако именно эти элементы применяют в термоэлектронных, вторично-электронных и фотоэлектронных катодах в виде химических соединений, твердых растворов и композиций с никелем и тугоплавкими металлами, как эмиссионно активные примеси. Испаряемость этих элементов из сплавов значительно ниже, чем у чистых металлов.

Ниже приведены значения работы выхода электрона, расположенные в интервале значений между 1,81 эВ для цезия до 5,9 эВ для осмия:

Металл	Li	Na	K	Rb	Cs	Be	Mg	Cu	Sr	Ba	Y	La
Работа выхода электрона, эВ	2,38	2,35	2,22	2,16	1,81	3,92	3,64	2,80	2,35	2,49	3,30	3,30

Термоэлектронные катоды из тугоплавких металлов (основной материал — вольфрам) изготавливают, как правило, прямонакальными в виде проволок, спиралей, лент и т. д. Катоде из вольфрама применяют в электронных микроскопах, масс-спектрометрах и других приборах, где основными требованиями являются постоянство эмиссионных характеристик после впуска воздуха в откачиваемый объем. Основным недостатком присутствия вольфрама в электронных микроскопах является большой интервал начальных скоростей электронов. Это ограничивает возможность увеличения разрешающей способности микроскопа.

При выборе металла для чистометаллического термокатада принимают во внимание: конструктивные особенности электронно-оптической системы, необходимую плотность тока, долговечность катода и ЭВП в целом. Исходя из сказанного, по известным значениям работы выхода электрона и удельного электрического сопротивления, температуре плавления и температурной зависимости давления пара выбирают материал и его рабочую температуру. Плотность термоэлектронного тока зависит от температуры в квадрате, а от работы выхода электрона — экспоненциально, поэтому материалы с относительно высокими значениями работы выхода

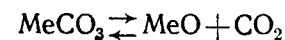
электрона могут быть достаточно эффективными только при высоких температурах.

Испарение вещества катода приводит к некоторым нежелательным последствиям, ограничивающим долговечность работы ЭВП: уменьшается количество вещества катода, что является основной причиной перегорания прямонакального катода. Для катодов на основе химических соединений это приводит к изменению химического состава и, как следствие, к уменьшению эмиссионной активности;

испаряющееся вещество конденсируется на внутренней арматуре ЭВП, вызывая токи утечки, изменяет эмиссионную способность управляющих сеток; в некоторых случаях это приводит к электрическому пробую.

Для большинства элементов известны уравнения температурной зависимости давления пара. Следовательно, учитывая требования к разрабатываемому ЭВП, можно заранее рассчитать скорость испарения при выбранной температуре.

Оксидный катод состоит из пористого слоя окислов щелочно-земельных металлов на подложке (керне). В связи с тем, что оксиды бария, стронция и кальция неустойчивы на воздухе, в качестве исходных веществ для создания эмиссионных покрытий применяют карбонаты этих металлов, которые затем во время нагрева в вакууме превращаются в оксиды:



Выделяющийся во время разложения карбонатов углекислый газ откачивают вакуумным насосом. Для низкотемпературных оксидных катодов используют двойные твердые растворы карбонатов (Ba, Sr) CO_3 состава 55—45% (по массе) и тройные твердые растворы (Ba, Sr, Ca) CO_3 состава 50—45:5% (по массе). Оксидный катод как термоэлектронный эмиттер создается внутри ЭВП. Эмиссионные свойства формируются при активировании. Под активированием в технике оксидного катода понимают процесс, в результате которого стехиометрический состав оксидов изменяется в сторону обогащения металлами. Этот процесс идет уже на последней стадии термического разложения карбонатов, начиная с температуры 1050 К.

Стехиометрические оксиды щелочно-земельных металлов по электрическим свойствам относятся к диэлектрикам и обладают плохими эмиссионными свойствами. После активирования оксиды становятся полупроводниками *n*-типа с высокой эмиссионной активностью:

Металл	Ca	Sr	Ba
Работа выхода, эВ:			
металлов	2,8	2,35	2,49
оксидов	2,3	1,85	1,75

Существует несколько способов активирования: термическое, химическое и с отбором тока. Для катодов прямого накала активи-

рование проводят кратковременным нагревом до температуры, превышающей рабочую на 100—150°C и с отбором тока. Для катодов косвенного накала керн иногда изготавливают в виде сплава с активирующей примесью. При нагреве эта примесь диффундирует в оксидный слой, взаимодействует с кислородом, восстанавливая металлический барий (химическое активирование). Температура активирования катодов на активных ядрах 1230 К, а на пассивных 1270 К. Получили применение никелевые ядра с примесью магния, кальция, циркония с содержанием менее $5 \cdot 10^{-2}\%$ (по массе).

Основным веществом, обеспечивающим рабочие характеристики оксидного катода, является оксид бария BaO. Однако катоды из чистого оксида бария не производят в связи с тем, что эмиссионная активность твердых растворов оксидов Ca, Sr и Ba несколько выше, чем у индивидуальных оксидов.

Низкотемпературные оксидные катоды с рабочей температурой от 900 до 1300 К обеспечивают в постоянном режиме отбор от $1 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ до $15 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ в импульсном режиме при долговечности в несколько тысяч часов.

Долговечность работы оксидного катода в сильной степени зависит от испаряемости компонентов оксидов. Оксид бария испаряется в виде молекул BaO с небольшим количеством чистого Ba, а оксиды стронция и кальция — по реакции $\text{MeO}_{\text{тв}} \rightleftharpoons \text{MeO}_{\text{газ}} + 0,5(\text{O}_2)_{\text{газ}}$.

Ниже представлены данные, полученные при нулевом внешнем электрическом поле:

Оксид	CaO	SrO	BaO
$\lg P$	$-27 \cdot 400\text{T}^{-1} + 12,25$	$-23 \cdot 400\text{T}^{-1} + 10,62$	$-20 \cdot 000\text{T}^{-1} + 11,72$
Теплота испарения, кДж/моль	523,3	448	383,5
Интервал температур, К	1600—1750	1400—1650	1100—1500

В рабочих условиях при отборе эмиссионного тока испаряемость оксидов возрастает.

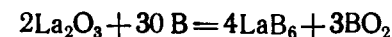
Гексабориды щелочно-земельных (ЩЗМ) и редкоземельных (РЗМ) металлов относятся к тугоплавким соединениям с температурой плавления выше 2000 К и относительно низкой испаряемостью. Из всего ряда гексаборидов в ЩЗМ и РЗМ чаще других применяют гексаборид лантана LaB₆.

В диаграмме фазового равновесия системы сплавов лантан-бор обнаружено только два соединения: LaB₄ и LaB₆.

Электрические свойства LaB₆ представлены ниже:

Работа выхода электронов ϕ , эВ	$\phi = 2,66 + 1,2 \cdot 10^{-4} \text{T}$ при $\text{T} = 1700 \text{ К}$
Температура плавления $\text{T}_{\text{пл}}$, К	$\phi = 2,86$ 2803
Удельное электрическое сопротивление $\rho \cdot 10^8$, Ом·м	9,1
Температурная зависимость давления пара лантана над соединением $\lg P$	$-29390 \text{T}^{-1} + 8,53$

Гексаборид лантана получают в виде порошка по реакции боротермического восстановления:



Исходные компоненты La₂O₃ имеют состав 99,8% (по массе). Порошок гексаборида прессуют в виде таблетки и спекают в вакууме при 2500—2700 К. При этом происходит очистка гексаборида от летучих примесей, главным образом кремния, алюминия и меди.

В зависимости от процентного содержания лантана и бора в области гомогенности соединение LaB₆ проявляет различную эмиссионную активность (табл. 23).

Таблица 23. Эмиссионные свойства

Эмиттер	Химический состав, % (по массе)		Плотность тока эмиссии j , $\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$, при 1773 К
	La	Ba	
Чистый LaB ₆ :			
с избытком бора	66,9	33,1	1,8
стехиометрический	68,2	31,8	10
с избытком лантана	68,9	31,1	20

Гексаборид лантана применяют в электронно-оптических системах с большой плотностью электронного потока, в частности в катодах вакуумных сварочных установок.

Материалы вторично-электронных эмиттеров. Вторичная электронная эмиссия характеризуется коэффициентом вторичной электронной эмиссии (КВЭЭ). КВЭЭ определяется как безразмерная величина, равная отношению величин вторичного тока к первичному:

$$\sigma = i_2 i_1^{-1}.$$

КВЭЭ зависит от параметров первичного потока электронов. Наиболее важной для практики является зависимость $\sigma = f(E_p)$. Под первым и вторым критическими потенциалами подразумевается энергия первичных электронов, при которой $\sigma = 1$.

Наличие максимума на кривой $\sigma = f(E_p)$ зависит от различной глубины (рис. 69) проникновения первичных электронов во вторич-

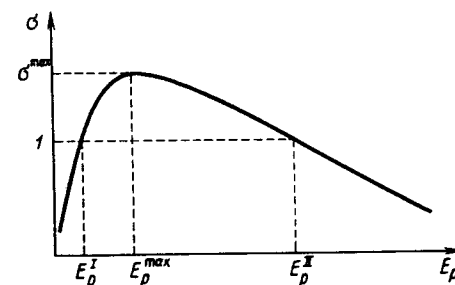


Рис. 69. Зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссии от энергии первичных электронов

но-электронный эмиттер. При малых значениях E_p средняя глубина зарождения вторичных электронов и средняя глубина выхода соизмеримы. Тогда определяющее влияние на изменение σ с ростом E_p вызывает увеличение общего числа внутренних вторичных электронов и σ возрастает. При больших энергиях E_p первичные электроны проникают в эмиттер на большую глубину, что затрудняет выход вторичных электронов и обуславливает уменьшение σ .

В соответствии с Периодической системой Д. И. Менделеева наименьшими значениями $\sigma_{\max}$ обладают щелочные металлы. При увеличении атомного номера элементов больших периодов $\sigma_{\max}$ непрерывно возрастает, достигая наибольших значений в VIII группе. В группах с увеличением атомного номера $\sigma_{\max}$ возрастает. Наименьшее значение $\sigma_{\max} = 0,48$ у лития, наибольшее — у платины, золота, иридия ($\sigma_{\max} \approx 1,8$).

Явление вторичной электронной эмиссии используют в ЭВП типа «М» — магнетронах и фотоэлектронных умножителях (ФЭУ). Для этих приборов необходимы эмиттеры с $\sigma_{\max}$ значительно большими единицы.

Вторично-электронные свойства металлов и сплавов чрезвычайно чувствительны к состоянию поверхности. Наличие оксидов на поверхности увеличивает $\sigma_{\max}$:

Материал	Be	BeO	Mg	MgO	Al	Al ₂ O ₃
КВЭЭ при 2 кВ	0,19	1,57	0,47	6,5	0,49	2,0

Значительно большим КВЭ по сравнению с платиной обладают оксид магния и оксиды щелочно-земельных металлов:

Состав оксида	BaO	SrO	(Ca, Sr)O	(Ba, Sr)O	(Ba, Sr, Ca)O
Температура, К	300—1100	300—900	300—700	300—700	300—600
$\sigma_{\max}$	4,5—6	2,4	1,7—2	5,7—6,7	4,5—5,5

Одним из наиболее важных параметров, влияющих на долговечность вторично-электронного эмиттера из оксидов ЩЗМ, является плотность тока первичных электронов. Скорость испарения металла и кислорода из оксидов возрастает пропорционально квадрату плотности тока первичных электронов. Если облучение происходит при низких и умеренных температурах (до 370°C), то испаряется лишь анионный компонент (кислород), в то время как металлическая составляющая оксида концентрируется на поверхности. При более высоких температурах испаряется металл. Избыточный металл при низких температурах, адсорбируясь на поверхности оксида, снижает величину $\sigma_{\max}$, приближая ее значение к значению для чистого металла. При относительно высоких температурах осуществляется условие оптимального покрытия поверхности оксида атомами ЩЗМ, но при этом велики потери массы эмиттера за счет испарения.

Заданную долговечность оксидного катода можно обеспечить при правильном выборе оптимальных значений плотности, тока, энергии первичных электронов и температуры, а также исходной химической чистоте оксидов.

Большой по сравнению с оксидным катодом долговечностью обладают металлосплавные катоды, в частности с эмиттером из сплава платина-барий. Для приборов М-типа кроме металлосплавных эмиттеров применяют сплавы никель-барий, изготовленные методом порошковой металлургии. В связи с тем, что чистый барий легко окисляется на воздухе, его применяют в виде порошка металлического соединения с алюминием, медью или оловом. Смешанные порошки никеля и какого-либо соединения бария активируются. При активировании за счет диссоциации металлического соединения выделяется барий, который адсорбируется на поверхности эмиссии. Испаряющийся барий пополняется за счет диффузии из глубины эмиттера при рабочей температуре.

Введение бария в никель в виде металлического соединения позволило получить катодный материал с большим запасом активного вещества и с эксплуатационными свойствами, близкими к свойствам металлосплавных катодов:

Сплав	Ni—Al ₄ Ba				Ni—Cu ₁₃ Ba				Ni—Sn ₃ Ba			
Металлические соединения, % (по массе)	2	5	8	10	2	5	8	10	2	5	8	10
$\sigma_{\max}$	2,4	4,2	4,2	4,0	2,3	4,1	4,2	4,2	2,1	2,9	3,1	3,3

Материалы анодов. При работе электронной лампы на аноде выделяется теплота за счет рассеяния мощности электронного потока. При этом установившаяся температура анода

$$T = \sqrt[4]{V_a I_a / (\sigma_{\text{с-б}} S)},$$

где U_a , I_a — соответственно напряжение (В) и ток (А) анода; S — площадь анода.

Из этой формулы следует, что для снижения температуры анода следует увеличивать ϵ и S . Для увеличения ϵ применяют чернение, а для увеличения S изготавливают радиаторы. Иногда радиаторы для большей эффективности устанавливают на внешней поверхности лампы. При этом применяют принудительное воздушное охлаждение в таком режиме, чтобы температура анода не превышала 160°C, или водяное охлаждение, причем температура воды не должна превышать 60°C. Ниже приведены значения допустимой удельной мощности (Вт·см⁻²), рассеиваемой на аноде, для различных материалов:

Медь:	
для водяного охлаждения	100—300
для воздушного охлаждения	50
Молибден:	
шероховатый	4
покрытый цирконием методом распыления	6
Никель:	
блестящий	0,6
матовый	3

Аноды рентгеновских трубок работают при очень высоких нагрузках — до 10⁵ Вт·см⁻². Для предотвращения разрушения мате-

риала, аноды изготавливают в виде вращающегося диска, поверхность которого покрывают слоем тугоплавких металлов.

§ 74. МАТЕРИАЛЫ ВНУТРЕННЕЙ АРМАТУРЫ ЭВП

К элементам внутренней арматуры относятся управляющие электроды (сетки), траверсы, на которых их крепят, различные вспомогательные элементы.

Основным требованием к материалам управляющих электродов является отсутствие собственной эмиссионной активности. Во время работы лампы сетки нагреваются до весьма высоких температур, при которых возможна эффективная термоэлектронная эмиссия. Если активные компоненты с термокатода при испарении будут конденсироваться на сетках, то работа выхода материала сетки может быть значительно снижена. Это приведет к появлению сеточного тока. Ток термоэлектронной эмиссии материалов сеток при катод (содержащем барий), нагретом до 1275 К, приведен ниже:

Материал сетки	W	Mo	Ti	Mo, покры- тый золо- том
Температура сетки, К	1200	1200	1200	1100
Ток эмиссии, мкА	414	300	4,5	0,0004

Для уменьшения термо- и вторично-электронной эмиссии сетки из тугоплавких металлов покрывают слоем антиэмиссионного материала, например танталовую, молибденовую и вольфрамовую проволоки покрывают карбидами тантала TaC, титана TiSi или циркония ZrC, а также применяют золочение сеток.

Траверсы (держатели) сеток ЭВП изготавливаются из никеля НП1, НП2, НМц2,5 и НМц5. Основные требования к материалам — достаточные прочность, электро- и теплопроводность.

§ 75. МАТЕРИАЛЫ ЛЮМИНОФОРОВ

Фотолюминофоры. Основное применение фотолюминофоров — люминофоры люминесцентных ламп. Люминесцентные лампы представляют собой газонаполненную стеклянную колбу с электродами и внутренним слоем фотолюминофора (рис. 70). Газовая смесь состоит из аргона при $P=330\div 400$ Па и паров ртути при $P=0,8\div 1,33$ Па.

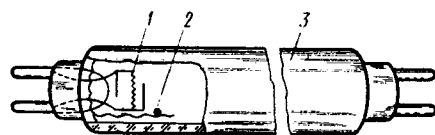


Рис. 70. Схема люминесцентной лампы:
1 — оксидный катод на вольфрамовом керне;
2 — капля ртути; 3 — цилиндрическая стеклянная колба

При работе люминесцентной лампы в атмосфере паров ртути зажигается газовый разряд, невидимое ультрафиолетовое излучение которого при $\lambda=253,7$ нм возбуждает свечение фотолюминофора в видимой области при $\lambda=555$ нм. Аргон вводят для облегчения условий зажи-

гания газового разряда, предохранения катодов от разрушения, повышения световой отдачи.

Основным люминофором является галофосфат кальция, активированный сурьмой и марганцем. В некоторых случаях к этому люминофору добавляют компоненты с красным цветом свечения — фторгерманат магния и арсенат магния с литием и др. (табл. 24).

Таблица 24. Характеристики фотолюминофоров

Наименование и состав люминофора	Марка люминофора	Длина волны излучения, нм	Квантовый выход
Галофосфат кальция $\text{Ca}_5\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{F}, \text{Cl}) : \text{Sb}, \text{Mn}$	Л-34	585; 480	0,85—0,90
Арсенат магния $6\text{Mg} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 : \text{Mn}$	Л-41	658	0,80—0,85
Вольфрамат кальция — магния $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{WO}_4 : \text{Pb}$	Л-30	450	0,70—0,80
Фторгерманат магния $3,5(\text{Mg}, \text{Sr})\text{O} \cdot 0,5\text{MgF}_2 : \text{GeO}_2 : \text{Mn}$	Л-40	660	0,85

Галофосфат кальция, активированный двумя элементами — сурьмой и марганцем, является сенсibilизированным люминофором. Сенсibilизированная люминесценция возникает в люминофорах с двумя типами центров свечения. При облучении фотолюминофора светом энергия возбуждения поглощается центром сенсibilизации. Центр свечения возбуждается резонансно от центра сенсibilизации. В связи с тем, что центр сенсibilизации может быть и центром свечения, возникает излучение на двух частотах. Галофосфат кальция, активированный только марганцем, в условиях облучения ультрафиолетом ртутного разряда на длине волны 253,7 нм не излучает. В этих условиях, при активировании только сурьмой возникает свечение в интервале длин волн с максимумом при 485 нм. При одновременном легировании галофосфата кальция и сурьмой и марганцем возникает сенсibilизированная люминесценция в области 570—595 нм.

Долговечность фотолюминофоров оценивают по уменьшению светотдачи от начальной L_0 до величины L_t через t часов эксплуатации. Светотдача уменьшается от ультрафиолетового фотолуза (т. е. диссоциации под действием света) и от взаимодействия с парами ртути и другими неконтролируемыми газовыми примесями. Долговечность люминофора

$$L_0 - L_t = (1/K) \ln(AK\tau + 1),$$

где A и K — коэффициенты для галофосфатов, активированных сурьмой и марганцем, $A=0,042$ лм·Вт⁻¹, $K=0,144$ Вт·лм⁻¹. Долговечность галофосфатных сенсibilизированных люминофоров составляет 5000 ч и более.

Катодолюминофоры. Катодолюминофоры применяют в вакуумных электронно-лучевых трубках для световой индикации движения электронного луча. Используют люминофоры с цветами све-

чения, излучающими во всем видимом диапазоне спектра. Большое значение имеет длительность послесвечения, т. е. время, в течение которого яркость свечения уменьшается в e раз для люминофоров с коротким послесвечением и до 1% от исходной для люминофоров с длительным послесвечением. В связи с этим различают электронно-лучевые трубки с коротким и длительным послесвечением (табл. 25).

Таблица 25. Катодолюминофоры с различным временем послесвечения

Наименование и химический состав люминофора	Цвет свечения	Длительность послесвечения
Сульфид цинка $ZnS:Ag$	Синий	10^{-4}
Сульфид цинка $ZnS:Ag, Ni$	»	10^{-5}
Сульфид цинка — кадмия $ZnS (88\%),$ $CdS (12\%):Cu$	Оранжевый	3
Фторид магния $MgF_2: Cd, Mn$	»	30

Катодолюминофоры с коротким послесвечением. Такие люминофоры применяют в электронно-лучевых трубках, предназначенных для фотографирования. Наиболее широко используют люминофор $Zn: Ag, Ni$. Введение никеля уменьшает время послесвечения при некотором уменьшении эффективности свечения. Эффект гашения люминесценции проявляется даже при малых концентрациях никеля $(2-5) \cdot 10^{-5}\%$ (по массе) (эффективность свечения не меняется). При введении никеля до $10^{-4}\%$ (по массе) эффективность люминесценции снижается на 10%, а время послесвечения уменьшается на порядок.

Катодолюминофоры с длительным послесвечением. В электронно-лучевых индикаторах широко применяют двухслойные экраны с каскадным возбуждением излучающего слоя фотолуминофора длительного послесвечения. Возбуждение — оптическое, от второго слоя — катодолюминофора. Слой фотолуминофора направлен к наблюдателю, слой катодолюминофора — к электронной пушке. Наиболее эффективными фотолуминофорами с длительным послесвечением являются цинк-кадмиевые сульфиды, активированные медью $ZnS, CdS: Cu$. Возбуждающим катодолюминофором может служить сульфид цинка, активированный серебром $ZnS: Ag$, или силикат бария, активированный свинцом $BaSi_2O_5: Pb$.

К катодолюминофорам с длительным послесвечением непосредственно после электронного возбуждения относится калий-магниевый фторид, активированный цинком и марганцем $KmgF_3: Zn, Mn$.

Электролюминофоры. Порошковые электролюминофоры на основе сульфида цинка с добавками меди позволяют получить цвета свечения от синего до желтого. В электролюминофорах содержание меди повышено по сравнению с фото- и катодолюминофорами. При взаимодействии меди с сульфидом цинка образуется дисперсно распределенная фаза Cu_2S и твердый раствор замещения (табл. 26).

Таблица 26. Характеристики порошковых электролюминофоров

Марка	Состав	Цвет свечения	Яркость свечения, кд · м ⁻²	
			начальная	через 2000 ч
ЭЛ-455С	$ZnS: Cu$	Синий	20	6
ЭЛ-455	$ZnS: Cu$	Голубой	20	6
ЭЛ-510М	$ZnS: Cu, Al$	Зеленый	60	15
ЭЛ-580М	$ZnS: Cu, Mg$	Желтый	20	7

Инжекционные люминофоры. Это излучающие полупроводниковые диоды при включении прямого напряжения на $p-n$ переходе. Длина волны излучения (мкм) определяется из соотношения $\lambda = 1,24 E_g^{-1}$, где E_g — ширина запрещенной зоны полупроводника, эВ. Из этого соотношения следует, что для получения излучения в видимой области спектра ширина запрещенной зоны должна находиться в интервале $1,75 < E_g < 3,15$ эВ (табл. 26).

Таблица 27. Характеристики инжекционных люминофоров

Материал	Цвет излучения	Длина волны	Эффективность, дм · Вт ⁻¹
$GaP: Zn, O$	Красный	0,699	0,4
$GaP: N$	Зеленый	0,570	0,3
$GaAs_{0,15}P_{0,85}: N$	Желтый	0,589	0,2
$In_{0,42}Ga_{0,58}: P$	Оранжевый	0,617	—

§ 76. МАТЕРИАЛЫ ОБОЛОЧЕК ЭВП

Материалы вакуум-плотных окон для пропускания электромагнитного излучения. Стекло. Исходными заготовками являются стеклянные диски. Основные требования к дискам — необходимый коэффициент пропускания излучения в заданном интервале длин волн, бесцветность, отсутствие пузырей, устойчивость к ионизирующему гамма-излучению и прониканию гелия при повышенных температурах.

Стекло марки С49-2-ОМ является устойчивым к гамма-излучению, хорошо сплавается с электровакуумными стеклами молибденовой группы и с металлами и сплавами, имеющими $\alpha = 50 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Химический состав и физико-химические свойства стекол представлены в табл. 28, 29.

Светопропускание стекла С492-ОМ для полированного диска толщиной 2 мм в интервале длин волн 400—1100 нм составляет 92%. В инфракрасной области с увеличением длины волны пропускание ухудшается и при 3400 нм составляет 14,0%.

Стекло гелийустойчивое марки ГУ обладает в 8 раз меньшей проницаемостью, чем стекло марки С49-2-ОМ при 250°С. Это стек-

Таблица 28. Химический состав некоторых стекол, применяемых для изготовления стеклометаллических корпусов приборов

Марка стекла	Содержание оксидов, % (по массе)												
	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZnO	Al ₂ O ₃	BaO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ClO ₂	Sb ₂ O ₃	As ₂ O ₃	NaF
A-54	67,2	15,0	—	8,5	—	—	—	8,5	0,8	—	—	—	—
C-59-3M	72	12	—	5,0	—	—	—	11,0	—	0,3	0,3	—	—
P-12	66,8	17,4	—	2,98	—	—	—	1,72	11,1	—	—	—	1,0
ГУ	44	9	7	17	6	12	4	—	—	0,7	0,3	—	—
C-49-2-0M	68	19	—	3,8	—	—	—	4,4	4,2	0,3	0,3	—	—
K-515	59,3	—	21,5	—	—	—	—	1,0	10,0	—	0,4	0,3	7,5
C-52-1	68,7	19,0	—	3,5	—	—	—	4,4	4,4	—	—	—	—
C-95-2	68,5	2,8	—	4,0	—	7,0	—	10,0	7,7	—	—	—	—

ло хорошо сплавляется с материалами корпусов и устойчиво к гамма-радиации.

Таблица 29. Физико-химические свойства некоторых стекол, применяемых для изготовления стеклометаллических корпусов приборов

Марка стекла	$\alpha \cdot 10^{-7}$, °C ⁻¹ , для 20—300 °C	Граница зоны отжига, °C		Температура размягчения, °C	Термическая стойкость, °C, не менее
		верхняя	нижняя		
A-54	56,5	565	460	615	200
C59-3M	58	580	480	610	200
P-12	62	540	450	610	200
C49-2-0M	52	540	410	590	180
K-515	82	475	350	520	126
C52-1	52	535	410	585	180
C95-2	95	530	400	590	115

Лейкосапфир. Это монокристаллическое химическое соединение с формулой Al_2O_3 . Лейкосапфир обладает высокими коэффициентами теплопроводности ($25,2 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) и диэлектрической прочности ($480 \text{ 000 В} \cdot \text{Ом}$); температурой плавления (2050°C).

Диапазон оптической прозрачности этого материала довольно широк. Для полированного диска толщиной 1 мм коэффициент пропускания для ближнего ультрафиолета с $\lambda=0,2 \text{ мкм}$ составляет 66%, а для видимой области $\sim 85\%$, для средней инфракрасной $\sim 90\%$. Температурный коэффициент линейного расширения различен для двух взаимно перпендикулярных кристаллографических направлений — $10,45 \cdot 10^{-7}$ — $9,77 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при 600°C .

Германий. Его применяют в виде плоских дисков для пропускания электромагнитного излучения в очень далекой инфракрасной области. Для полированного диска толщиной 4 мм коэффициент пропускания составляет 40% для $\lambda=15,38 \text{ мкм}$, 19% — для $\lambda=55 \text{ мкм}$. Светопропускание зависит от исходной чистоты, удельного электрического сопротивления, отражения от поверхности. Потери на отражение уменьшаются до значения коэффициента пропускания $\sim 95\%$ при нанесении просветляющих покрытий.

Оптическая керамика. Это поликристаллический материал, обладающий достаточной прозрачностью в интервале длин волн $\lambda=1 \div 28 \text{ мкм}$. В настоящее время приборы с окнами из оптической керамики не получили широкого распространения. Применяют марки «Иртран» с индексами 1; 2; 5; 6; 51.

Материалы оболочек. Стекла. К стеклам, как к материалам оболочек, предъявляют в основном технологические требования: термическая прочность, сплавимость с материалами окон и с металлами и сплавами, необходимые механические и диэлектрические характеристики.

Стекло марки A-54 предназначено для спаивания с лейкоапфиром и коваром. Для этого применяют марки стекол C59/3M, P12.

Металлы и сплавы. Из чистых металлов в настоящее время ограниченное использование имеет только платина. Этот металл сплавляется со стеклом марки C95-2. Из сплавов широко распространен ковар 29НК, имеющий $\alpha=50 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Для получения качественных спаев со стеклами платиновой группы применяются следующие сплавы:

75NM	24,5—26,0% Мо, остальное Ni
80NHMB	9,5—11,0% Мо, 10,5—11,5 W, остальное Ni
70HVD	28,5—30,0% W, 1—2% Cu, остальное Ni
80NHMBX3	9,5—11,0% Мо, 10,5—11,5% W, 3—4% Cr, остальное Ni

Эти сплавы немагнитны, в интервале температур $80\text{—}800^\circ\text{C}$ имеют $\alpha=100 \div 130 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Контрольные вопросы

1. В чем состоят особенности работы материалов конструкции электронных приборов?
2. Какие вы знаете виды внешних воздействий на материалы электронных приборов?
3. Какое влияние оказывает состояние поверхности на свойства материалов электронных приборов?

4. Какие вы знаете виды люминесценции? Подробно опишите те виды, которые применяются в электронной технике.

5. Какие вы знаете виды электронной эмиссии? Дайте определение работы выхода электрона.

6. Каковы основные закономерности термоэлектронной эмиссии? Опишите требования к свойствам материалов для термокатодов.

7. Каковы основные закономерности вторично-электронной эмиссии? Опишите требования к свойствам материалов вторично-электронных катодов.

8. В чем состоят основные требования к свойствам материалов внутренней арматуры электронных приборов?

9. Назовите материалы люминофоров. Какими величинами характеризуются характеристики люминофоров?

10. Какими свойствами должны обладать материалы оболочек электронных приборов? Приведите примеры применения материалов.

11. Какими свойствами должны обладать материалы окон для пропускания электромагнитного излучения. Приведите основные характеристики.

ГЛАВА VIII

ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

§ 77. МЕТОДЫ ТРАВЛЕНИЯ

Химическая обработка полупроводниковых материалов является одной из важнейших технологических операций при получении полупроводников, измерении электрофизических параметров и исследовании структуры, изготовлении приборов и схем.

Травление полупроводников применяется с целью очистки поверхности от загрязнений, для удаления нарушенного слоя после резки и шлифовки, для выявления дефектов структуры, *p-n*-переходов, неравномерностей распределения примесей, при получении пластин заданной толщины с совершенной поверхностью, для получения заданного рельефа на поверхности пластин; при изготовлении полупроводниковых приборов и в фотолитографии.

По своему функциональному назначению травление может быть полирующее и селективное.

При обработке полупроводника в *полирующем травителе* выступы и шероховатости травятся быстрее, чем окружающая их поверхность, в результате поверхность постепенно выравнивается, полируется. Скорость травления не зависит от дефектов кристаллической решетки и наличия примеси. После полирующего травления на поверхности отсутствует микрорельеф.

При обработке полупроводника в *селективном травителе* скорость травления различна в точках выхода дефектов на поверхность, в местах с различным содержанием примеси в областях *p*- и *n*-типа. При селективном травлении на поверхности образуется рельеф. Форма рельефа, его характер определяются скоплением примесей, наличием дефектов структуры и качеством предыдущей обработки.

По способу травления различают химическое и электролитическое травление. *Химическое* травление проводят путем химического воздействия на обрабатываемую поверхность химических реактивов. *Электролитическое* травление проводят в растворах электролитах при пропускании тока через цепь полупроводник — электролит.

Травление полирующее и селективное можно проводить как химическим, так и электрохимическим способами, подбирая в зависимости от полупроводника состав травителя или электролита и режим травления.

Химическое травление проводится, как правило, в смесях, состоящих в двух-трех реагентов, выполняющих различные функции. Один из реагентов непосредственно взаимодействует с обрабатываемой поверхностью с образованием оксидов, солей, каких-либо соединений, второй — должен растворять образующиеся соединения, третий, как правило, является реагентом, регулирующим скорость травления. В некоторые смеси вводят дополнительно реагенты, определяющие взаимодействие первых двух.

§ 78. СОСТАВЫ ТРАВИТЕЛЕЙ

Действие каждого реагента в смеси в присутствии остальных реагентов неоднозначно с действием каждого из них отдельно. Поэтому состав травителей подбирают экспериментально для каждого типа полупроводника в зависимости от назначения травителя, кристаллографической ориентации образца, качества обработки поверхности.

Составы для травления кремния и германия. Для очистки поверхности кремния рекомендуется 15—20%-ный водный раствор NaOH при температуре кипения. Время травления зависит от степени загрязнения поверхности и составляет 20—30 мин. После травления в растворе рекомендуется промывка в кипящем 5%-ном водном растворе соляной кислоты, а затем в воде.

Лучшим полирующим травителем для кремния является смесь кислот плавиковой и азотной; соотношение кислот может отличаться от указанного в табл. 30 в зависимости от концентрации кислот и марки кремния. Кремний *p*-типа полируется лучше, чем *n*-типа.

После травления образец тщательно промывают в химически чистой проточной воде.

Для выявления дислокаций в кремнии лучшим травителем является «хромовый» травитель № 5 (табл. 31); время травления зависит от плотности дислокаций: чем больше время травления, тем больше ямки травления; при большой плотности ямки травления перекрывают друг друга, что может внести ошибки в определение плотности дислокаций.

Для полировки германия лучшим травителем является смесь плавиковой, азотной и уксусной кислот, для выявления дислокаций — травитель № 4 (табл. 31); для профилированного травления,

очистки поверхности применяют травитель, состоящий из NaOH и водного раствора H_2O_2 . После каждого травления образец обязательно тщательно промывать водой.

Таблица 30. Составы травителей для кремния

№ п/п	Состав травителя	Режим травления	Примечание
1	15%-ный водный раствор NaOH или KOH	Три температуры кремния 20—30 мин	Очистка поверхности, выявление макродефектов
2	3 ч. HNO_3 + 1 ч. HF	15—30 с — 2—3 мин	Полирующий
3	5 ч. HNO_3 3 ч. HF 3 ч. CH_3COOH (лед)		Медленный, полирующий, выявление <i>p-n</i> -перехода
4	3 ч. HNO_3 1 ч. HF 3—8 ч. CH_3COOH	30 мин — 2 ч	Травление дислокаций. При уменьшении количества уксусной кислоты скорость травления увеличивается
5	2—5 ч. 50%-ного водного раствора Cr_2O_3 и 1 ч. HF	15—40 мин	Травление дислокаций

Составы для травления соединений группы $A^{III}B^V$. Арсенид галлия GaAs, фосфид галлия GaP, антимонид индия InSb, а также соединения кадмия CdS, CdSe и CdTe кристаллизуются в решетку типа сфалерита с разными плоскостями (табл. 32, 33).

Для травления этих плоскостей применяются травители разного состава, так как при травлении в одном травителе фигуры травления на этих поверхностях будут различны. Например, при травлении арсенида галлия в травителе, состоящем из азотной и плавиковой кислот с добавлением воды, полируется плоскость Ga, а поверхность As становится матовой.

Составы травителей для плоскостей In и Sb отличаются по концентрации основных реагентов и по составу реагента, регулирующего скорость травления.

Составы для травления соединений группы $A^{II}B^{VI}$. Травители, указанные в табл. 35 для сульфида и селенида кадмия, лучшие из всех предложенных в настоящее время. При полировке поверхность Cd приобретает полированный вид лишь с небольшой волнистостью поверхности, при травлении в травителе, состоящем из водного раствора серной кислоты с добавлением хромового ангидрида Cr_2O_3 , проявляются дислокационные ямки четкой огранки.

Таблица 31. Составы травителей для германия

№ п/п	Состав травителя	Режим травления	Назначение
1	5 ч. HNO_3 3 ч. HF 3 ч. уксусной ледяной кислоты CH_3COOH	2—3 мин $t \approx 50 \div 70^\circ C$	Полирующий
2	H_2O_2 (30%-ная)	При кипении	Выявляет границы зерен, малоугловые границы <i>p-n</i> -переходы; поверхность матовая
3	1 ч. H_2O_2 1 ч. HF 4 ч. H_2O	1—30 мин	Выявление дислокаций
4	6 ч. KOH 4 ч. $K_3Fe(CN)_6$ 50 мл H_2O	1 мин при кипении	Выявление дислокации границ зерен, двойников
5	8 ч. NaOH 100 мл 3%-ной H_2O_2	При $t = 70^\circ C$	Контролируемое удаление материала, в свежем травителе 5 мкм/мин, через 1 ч — 1,3 мкм/мин

Таблица 32. Составы травителей для арсенида галлия

№ п/п	Состав травителя	Режим травления	Назначение
1	5 ч. 5%-ной NaOH 1 ч. 30%-ной H_2O_2	—	Контролируемое удаление материала со скоростью 10—15 мкм/мин
2	3 ч. HNO_3 1 ч. HF 2 ч. H_2O	—	Полирующий по плоскости In Ga
3	1 ч. HNO_3 2 ч. HCl 2 ч. H_2O	10 мин	Выявление дислокаций, границ зерен, двойников на плоскости Ga

Травители, составы которых приведены в табл. 31—35, не единственные и не обязательные для травления указанных полупроводников, возможно применение и других составов травителей.

Сущность электрохимической обработки заключается в том, что через обрабатываемый материал, помещенный в электролит, пропускают электрический ток. В зависимости от направления тока

может идти либо растворение полупроводника, либо осаждение на его поверхности.

Таблица 33. Составы травителей для антимонида индия

№ п/п	Состав травителя	Режим травления	Назначение
1	1 ч. HNO_3 1 ч. HF	2—5 с	Полирующий плоскость Sb
2	5 ч. HNO_3 3 ч. HF 3 ч. уксусной ледяной кислоты	5—30 с	Полирующий плоскость In. При разбавлении водой и HNO_3 травление
3	1 ч. HF 1 ч. H_2O_2 4 ч. H_2O	5—10 с	Травление плоскости In

Таблица 34. Составы травителей для сульфида кадмия

№ п/п	Состав травителя	Режим травления	Назначение
1	10 ч. HNO_3 30 ч. HCl 1 ч. CH_3COOH	Несколько минут при 50°C ; затем промыть в 10%-ной уксусной кислоте	Полирующий по плоскости Cd
2	1 мл. H_2SO_4 100 мл H_2O 0,08 г Cr_2O_3	10 мин при 80°C	Травление дислокаций плоскости Cd

Таблица 35. Состав травителей для фосфида галлия

№ п/п	Состав травителя	Режим травления	Назначение
1	1 ч. HNO_3 1 ч. HCl	При 25°C	Полирующий травитель
2	1 ч. HNO_3 1 ч. HF	То же	То же
3	5 ч. HNO_3 3 ч. HF 3 ч. CH_3COOH	Время травления 1—3 дн.	Селективный травитель выявляет ямки дислокационного типа на плоскости Ga

Электролитическое травление применяется для полировки и травления поверхности, для получения заданного рельефа поверхности, для резки на тонкие пластины или образцы заданного профиля.

Кроме того, электролитическое осаждение применяется для получения контактов. Составы рекомендуемых электролитов и режимов электролитической обработки приведены в табл. 35. Выбор электролита определяется как взаимодействием с полупроводником, так и с теми металлами и материалами, инструментами (пинцеты и т. д.), которые в него погружаются. Для электролитического травления германия используют водные растворы щелочей, кислот, солей. Наиболее удобен водный раствор NaOH .

Электролитическое травление кремния не рекомендуется проводить в водных растворах, вследствие его высокой окисляемости и образования на поверхности оксидов кремния. Хорошие результаты получают при электролитическом травлении кремния в 10%-ном растворе концентрированной плавиковой кислоты в этиловом спирте; содержание воды не должно превышать 15%.

Электролитическое травление полупроводниковых соединений требует подбора режима травления в одном и том же составе электролита для каждого слитка индивидуально. Обычно снимается вольт-амперная характеристика электролитической ванны, по которой определяется необходимый режим травления. Электролитическое травление арсенида галлия GaAs проводится наиболее успешно в водных растворах NaCl и NaNO_3 ; образцы p -типа — в 40%-ном водном растворе KOH . Фосфид галлия GaP хорошо травится электролитически в растворе плавиковой кислоты в этиловом спирте. Карбид кремния SiC полируется электролитически в растворе плавиковой кислоты в этиловом спирте и травится в электролите, который состоит из 5 частей азотной кислоты, 3 частей плавиковой кислоты, 3 частей уксусной ледяной кислоты.

Требования к химическим реактивам и посуде, используемых при травлении. Примеси из окружающей среды в первую очередь осаждаются на поверхности полупроводника, которая при последующих обработках является источником загрязнения. С целью предотвращения загрязнения полупроводника к материалам химической обработки предъявляются два основных требования: первое — используемые для химической обработки материалы должны содержать ничтожно малые количества примесей, т. е. должны быть химически чистыми; второе — после химической обработки на поверхности полупроводника не должны оставаться продукты химического взаимодействия.

Материалы для химической обработки полупроводников можно разделить на две группы: материалы для посуды, в которой проводится обработка, держателей, пинцетов, и собственно материалы обработки — химические реактивы для травления, материалы для обезжиривания, промывки и очистки поверхности полупроводников.

Посуда, т. е. контейнеры, сосуды, в которых проводится обработка, а также держатели, пинцеты, сетки, изготавливается из химиче-

ски стойких материалов (текстолит, фторопласт, кварц), а также из химически стойких металлов: платины, иридия и их сплавов. Текстолит и фторопласт могут применяться только при комнатной температуре, в кварцевой посуде возможна обработка при температурах травителей более 100°C. Кварц выпускается специальный для полупроводниковой промышленности, содержание каждой примеси в нем не должно превышать $10^{-5}\%$ по массе.

При химической обработке полупроводников используют кислоты, едкие щелочи, перекись водорода, спирт и т. д. особой чистоты.

Азотная кислота HNO_3 особой чистоты 70%-ной концентрации выпускается трех марок ОС417-4, ОС421-3; наиболее чистая ОС421-3.

Соляная кислота HCl особой чистоты выпускается 35—38%-ной концентрации трех марок: ОС47-4, ОС420-4 и ОС426-4. Наиболее чистая ОС426-4.

Фтористо-водородная, или плавиковая, кислота особой чистоты выпускается 45—50%-ной концентрации особой чистоты марки ОС427-5.

Серная кислота H_2SO_4 особой чистоты выпускается 95—94%-ной концентрации. Наиболее чистая кислота марки ОС412-4.

Перекись водорода H_2O_2 особой чистоты выпускается двух марок ОС415-3 и ОС48-4. Наиболее чистая перекись водорода марки ОС415-3.

Уксусная ледяная кислота особой чистоты выпускается 95%-ной концентрации.

В качестве растворителей жировых и органических загрязнений на поверхности слитков и образцов используется четыреххлористый углерод CCl_4 (тетрахлорметан) марки ОС418-4, изопропиловый спирт марки ОС411-5 и этиловый ректификованный спирт.

В техническом процессе травления используется вода, к которой предъявляются такие же высокие требования по чистоте, как и к химическим реактивам. Обычная водопроводная вода при обработке полупроводников не применяется, так как в ней содержатся такие примеси, как железо, медь, алюминий, выпадающие в виде солей и каких-либо соединений в осадок при обработке полупроводника. В технологии полупроводников используется дважды дистиллированная или деионизованная вода, чистота которой контролируется по удельному электросопротивлению.

Контрольные вопросы

1. Для каких целей применяется химическая обработка полупроводников?
2. Назовите виды химической обработки полупроводников.
3. Что такое химическая и электрохимическая обработка?
4. Какие основные химические реактивы применяются для обработки полупроводников?
5. Какие требования и почему предъявляются к химическим реактивам, применяемым для обработки полупроводников?

ГЛАВА IX

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

§ 79. КОНТРОЛЬ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ

Как было уже сказано, *свойства всех материалов определяются их химическим составом и структурой, т. е. набором атомов различных элементов и их взаимным пространственным расположением*. Если материал обладает кристаллической структурой, то существенное влияние на свойства оказывают нарушения правильного строения кристаллической решетки — дефекты. В ряде случаев весьма важными оказываются структура поверхности материалов и элементный состав адсорбированных на ней слоев. Отклонения этих характеристик от заданных влияют на качество материалов электронной техники, меняют их свойства и требуют контроля с помощью специально разработанных методов. При этом следует иметь в виду, что не существует единственного, универсального метода изучения структуры или состава вещества (или других характеристик), пригодного во всех случаях. В настоящее время разработано много методов контроля, основанных на различных физических принципах и обладающих широким набором возможностей, различной чувствительностью, многообразием областей применения. Наиболее важные и универсальные из них будут рассмотрены в данной главе.

§ 80. ОПТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ

Одним из наиболее универсальных методов изучения структурных особенностей материалов и средством технологического контроля является метод оптической микроскопии.

Принципиальная схема оптического микроскопа представлена на рис. 71. Следует заметить, что для изучения структуры материалов и приборов электронной техники обычно используются микроскопы, работающие в отраженном свете, схема проходящего света приведена на рисунке для простоты. Микроскоп представляет собой сочетание двух увеличивающих оптических систем — объектива и окуляра. Образец (объект) 1 располагают вблизи передней фокальной плоскости объектива 2, который дает его промежуточное изображение 1' — действительное, увеличенное, обратное. Вблизи него располагают переднюю фокальную плоскость окуляра 3, который увеличивает промежуточное изображение, создавая мнимое изображение 1'', воспринимаемое глазом 4. Общее увеличение микроскопа равно произведению увеличений объектива $N_{об}$ и окуляра $N_{ок}$ и может достигать 2000.

Современные микроскопы имеют сложную многолинзовую оптику, специальные осветительные системы, устройства для фотографирования изучаемого объекта, наблюдения его на экране, а перс-

пективные модели — для связи с ЭВМ, автоматически обрабатывающей изображение.

Важнейшей характеристикой микроскопа является его разрешающая способность, равная обратной величине минимального разрешаемого расстояния, т. е. расстояния между двумя точками объекта, дающими неперекрывающиеся изображения. Минимальное разрешаемое расстояние определяется соотношением:

$$d_{\min} \geq 0,5 \lambda / (n \sin \alpha / 2),$$

где λ — длина световой волны; n — коэффициент преломления среды, находящейся между предметом и объективом; α — апертурный угол объектива (угол, под которым объектив виден из точки на поверхности объекта).

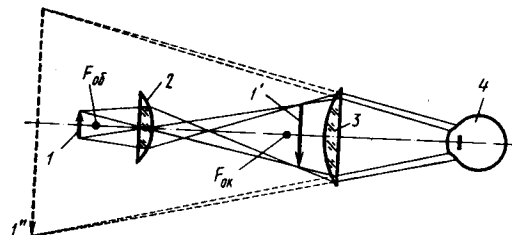


Рис. 71. Принципиальная схема оптического микроскопа:

$F_{об}$ — фокус объектива; $F_{ок}$ — фокус окуляра

метить, что оба этих крайних случая используются редко, так как требуют применения специальной оптики и преобразователей изображения в видимое.

Существенной при работе с оптическим микроскопом является также глубина резкости изображения, т. е. пространство предмета по глубине, в котором детали наблюдаются с одинаковой резкостью. Глубина резкости уменьшается при увеличении апертурного угла и кратности увеличения микроскопа. Обычно глубина резкости составляет 0,5—50 мкм.

Качество наблюдаемого изображения зависит не только от разрешающей способности объектива, но и от распределения контраста по поверхности объекта и неидеальностей оптики микроскопа — aberrаций, которые частично устраняются за счет использования монохроматического света и применения объективов и окуляров, составленных из нескольких линз, взаимно компенсирующих aberrации.

Изображение в оптическом микроскопе образуется за счет контраста, т. е. неодинаковой освещенности составляющих его участков. Причиной возникновения контраста обычно служит рельеф на поверхности образца, который формируется в процессе его подготовки для исследования.

Чаще всего подготовка заключается в выравнивании поверхно-

сти с помощью шлифования и химического или электрохимического травления ее. При этом и возникает рельеф, связанный с тем, что разные зерна кристалла или области кристаллов вокруг дефектов (дислокаций, дефектов упаковки и др.) имеют различную скорость растворения за счет ориентировки или химической неоднородности (рис. 72). В этом случае контраст зависит от наклона элемента структуры по отношению к падающему пучку света. В других случаях контраст связан с различной окраской участков образца, а при размерах деталей структуры порядка длины волны света — с его дифракцией. При наблюдении структуры оптически анизотропных объектов, которыми очень

часто являются кристаллы, в обычном неполяризованном свете контраста может не быть. Но при использовании поляризованного излучения для наблюдения структуры, поляризация света, отраженного разными кристаллами, будет зависеть от его ориентировки относительно плоскости шлифа. Это приведет к возникновению заметного контраста в изображении. Наблюдение его возможно лишь в специальном поляризационном микроскопе, имеющем поляризатор и анализатор для работы с поляризованным светом.

Применение микроскопов для исследований и контроля структуры материалов очень эффективно, так как позволяет в различных случаях определять качество поверхности материалов, размер зерен поликристаллов, степень совершенства монокристаллов, наличие химических неоднородностей, тип и характер распределения дефектов структуры, проводить анализ эпитаксиальных структур.

В производстве полупроводниковых материалов и приборов важным является вопрос контроля плотности дислокаций N_D по поверхностной плотности ямок травления, которая в этом случае определяется числом ямок травления, приходящихся на единицу площади кристалла. Для определения плотности дислокационных ямок кристаллические пластины шлифуют, полируют и травят в определенных условиях. Наблюдение и подсчет ямок проводят с помощью микроскопа в нескольких участках пластины.

С помощью микроскопа можно измерять толщину эпитаксиальных пленок, диффузионных и оксидных слоев. Толщину тонкого слоя можно определить, если сошлифовать его под очень малым углом к плоскости, подвергнуть окрашивающему травлению (декорированию) и измерить с помощью микроскопа протяженность наклонного участка.

Толщину пленок 0,03—1 мкм, имеющих резкий край, можно измерить с помощью отражательного интерференционного микроско-

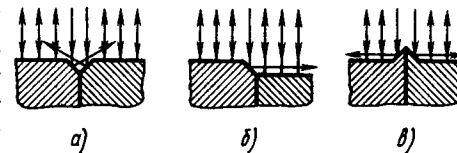


Рис. 72. Схема формирования изображения рельефа, связанного с неоднородным травлением границ зерен:

а — граница (дефект) травится быстрее поля зерна; б — разная скорость травления соседних зерен; в — граница травится медленнее

па (интерферометра) по изгибу интерференционных полос (рис. 73). Свет от источника S через конденсор падает на наклонную светоделительную пластину AB . Часть пучка, пройдя через пластину, отражается от эталонного зеркала M_2 , возвращается к пластине, отражается от нее и распространяется вдоль оптической оси системы. Другая часть пучка, отразившись от пластины AB , попадает на объект M_1 , отражается от него и также распространяется вдоль оптической оси системы. Эти лучи интерферируют в фокальной плоскости окуляра O . Разность хода лучей увеличивается от центра поля зрения к его краям. Там, где разность хода $\Delta = m\lambda$ (m — целое число), наблюдаются светлые полосы, а где $\Delta = (2m+1)\lambda/2$ — темные. Наличие выступов и впадин на поверхности приводит к дополнительной разности хода лучей и вызывает искривление интерференционных полос. При высоте ступени $\lambda/2$ разность хода лучей в двух ветвях интерферометра изменяется

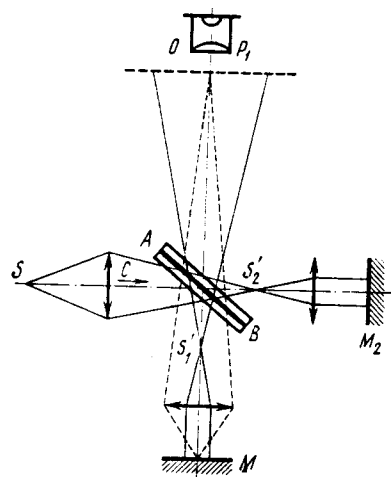


Рис. 73. Оптическая схема двухлучевого интерферометра

на λ и интерференционная картина смещается на одну полосу.

Оптический микроскоп, являясь универсальным, весьма эффективным прибором, позволяющим решить многие задачи контроля структуры материалов электронной техники, все же во многих случаях остается «макроскопом». В первую очередь это связано с его ограниченным разрешением $d \geq 0,2$ мкм (200 нм) и небольшим полезным увеличением.

§ 81. ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

В электронном микроскопе используется способность электронов, ускоренных электрическим полем, проявлять волновые свойства. При этом движущемуся электрону (или другой элементарной частице) можно сопоставить волну длины

$$\lambda = h / \sqrt{2eum_e},$$

где h — постоянная Планка; e , m_e — заряд и масса электрона; u — ускоряющее напряжение.

При ускоряющем напряжении 100 кВ длина электронной волны составит $\sim 0,004$ нм (сравни с длиной световой волны 550 нм).

Будучи заряженными частицами ускоренные электроны могут отклоняться электрическим или магнитным полем. Это дает воз-

можность создать для электронных пучков электромагнитные линзы, действие которых аналогично действию оптических линз на световые пучки. Такие линзы представляют собой катушки (соленоиды), оптическая сила которых (фокусное расстояние) может изменяться путем изменения тока, проходящего через обмотки.

С использованием электромагнитных линз строят оптическую систему электронного микроскопа (рис. 74), во многом похожую на схему оптического микроскопа. Роль осветителя играет электронная пушка. В ее состав входит источник электронов — термонакаливаемая вольфрамовая нить — катод и анод, к которому прикладывается ускоряющее напряжение от нескольких десятков до сотен тысяч вольт. Линза-конденсор формирует параллельный пучок, падающий на образец, установленный вблизи передней фокальной плоскости объективной линзы. Электронные пучки очень сильно поглощаются веществом, поэтому в электронном микроскопе возможно исследование только тонких (в среднем до 200 нм) образцов материалов, которые получают путем осторожного химического или электрохимического утонения объемных образцов. При увеличении ускоряющего напряжения проникающая способность электронного пучка возрастает.

В отличие от световых микроскопов в электронных применяется трехступенчатое увеличение и вслед за объективной линзой располагают промежуточную и проекционную линзы. Использование промежуточной линзы с переменным фокусным расстоянием расширяет возможности электронного микроскопа.

Всю электронно-оптическую систему и образец помещают в вакуум внутри металлической колонны, обеспечивающей взаимную неподвижность частей, возможность регулировок и наблюдения изображения через специальные иллюминаторы в основании колонны. Следует заметить, что электронные лучи не воспринимаются непосредственно человеческим глазом, поэтому электронно-микроскопическое изображение наблюдают на сцинтиллирующем экране или регистрируют на фотопластинку.

Общее увеличение электронного микроскопа может достигать 200 000, а малая длина волны обеспечивает в лучших моделях микроскопов минимальное разрешаемое расстояние $d \sim 0,1 \div 0,15$ нм. Эта величина приближается к размерам отдельных атомов. Однако непосредственное наблюдение атомно-кристаллического строения вещества в большинстве случаев пока еще невозможно. Этому препятствуют несовершенства электронных линз, приводящие к заметным искажениям изображения.

Размер поля зрения электронного просвечивающего микроскопа зависит от выбранного увеличения и изменяется от единиц до десятков мкм².

§ 82. РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Построение изображения в растровом электронном микроскопе (РЭМ) осуществляется с помощью пучка электронов (возможно

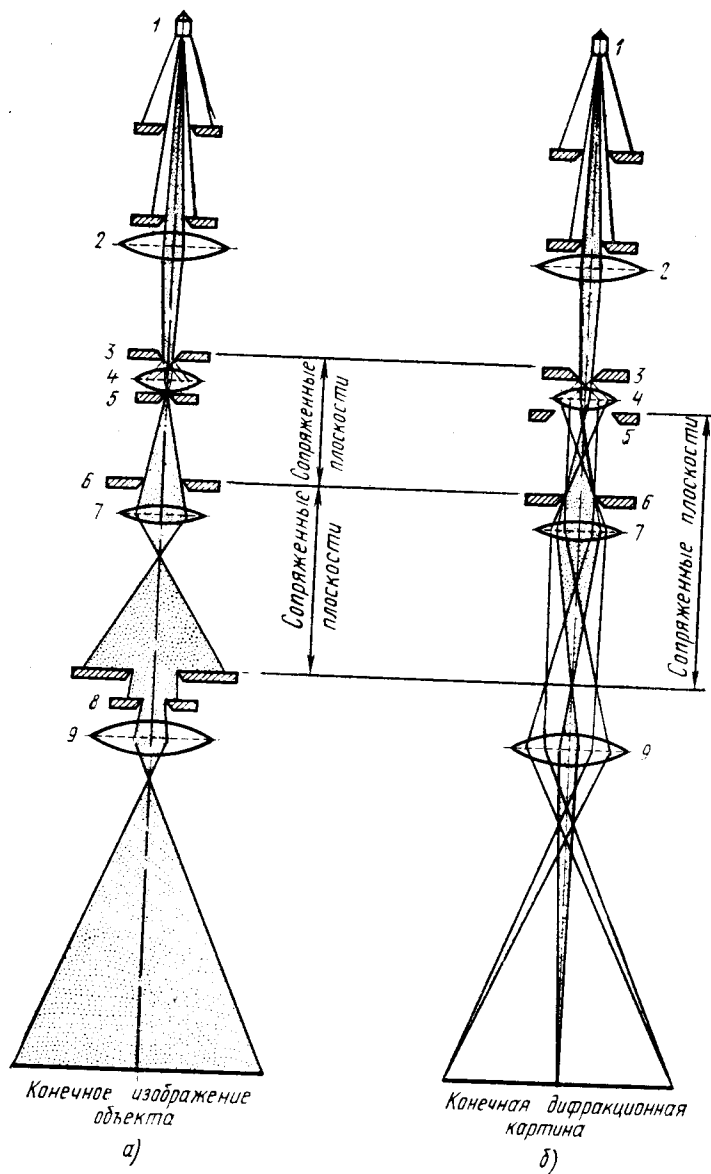


Рис. 74. Оптическая схема электронного микроскопа:

а — режим изображения; б — режим микродифракции; 1 — источник электронов; 2 — конденсорная линза; 3 — образец; 4 — объективная линза; 5 — апертурная диафрагма; 6 — селекторная диафрагма; 7 — промежуточная линза; 8 — проекционная диафрагма; 9 — проекционная линза

применение и других частиц), эмиттированных катодом и ускоренных высоким напряжением 10—50 кВ, приложенным к аноду (рис. 75). Электромагнитные линзы в РЭМ образуют фокусирующую систему, которая создает электронный пучок малого диаметра и отклоняющую систему, с помощью которой можно изменять направление распространения электронного пучка.

В процессе работы РЭМ электронный луч на выбранном малом участке образца перемещается по строкам, образуя растр, подобно электронному лучу в кинескопе знакомого всем телевизора. Другими словами, во время работы микроскопа луч перемещается по исследуемой поверхности, последовательно по строкам сканируя ее, поэтому часто РЭМ называют сканирующим электронным микроскопом. В любой точке падения луча на поверхность будет происходить взаимодействие электронов с материалом образца, сопровождаемое различными эффектами. Так, первичный электронный пучок может быть поглощен или рассеян (отражен), под действием быстрых электронов падающего пучка из образца будут выбиты вторичные (медленные) электроны, появится характеристическое рентгеновское излучение возбужденных атомов образца.

Если исследуемый материал был диэлектриком или полупроводником, то возникнет люминесцентное излучение (катодолуминесценция). Любой из этих эффектов может быть использован для получения изображения выбором подходящего детектора или датчика и все они дают взаимодополняющую информацию, отличаясь по разрешающей способности и кругу решаемых задач. Чаще всего для получения изображений поверхности, близких к оптическим, используют вторичные электроны, которые регистрируют специальным детектором, установленным вблизи образца. Сигнал с детектора усиливается и используется для управления интенсивностью электронного луча кинескопа видеоконтрольного устройства, на экране которого строится изображение. Особенностью работы РЭМ является то, что движение луча на телеэкране происходит синхронно с движением первичного электронного луча по поверхности образца, так что каждой точке исследуемого участка поверхности можно сопоставить точку на телеэкране.

Если теперь в одной из сканируемых точек образца встретится некая особенность, изменяющая, например, выход вторичных электронов, это приведет к изменению величины сигнала с детектора и к изменению яркости соответствующей точки на телеэкране. По-

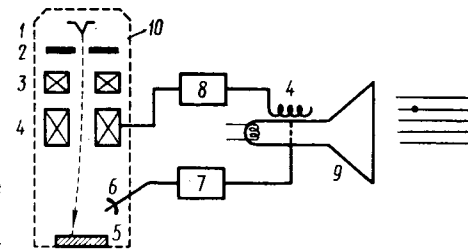


Рис. 75. Схема растрового электронного микроскопа:

1 — катод; 2 — анод; 3 — фокусирующая система; 4 — отклоняющая система; 5 — образец; 6 — детектор электронов; 7 — усилитель; 8 — задающий генератор; 9 — видеоконтрольное устройство; 10 — колонна микроскопа

явится контраст, который и обуславливает появление изображения в целом.

При способе построения изображения по точкам разрешающая способность будет зависеть от размеров элемента разложения, т. е. от диаметра первичного пучка электронов. Современные РЭМ имеют разрешающую способность порядка 10 нм.

Если длина строки первичного луча l , а строки на экране кинескопа L , то масштаб изображения определяется как $M = l/L$. В реальных приборах степень увеличения M может меняться от 10^2 до 10^6 .

С помощью РЭМ можно решать любые задачи исследования структуры и контроля материалов и приборов электронной техники, связанные с анализом поверхностного рельефа, определением толщины пленок и покрытий, неоднородности элементного состава, качества соединений и контактов, топологии интегральных схем и др.

К недостаткам этого метода следует отнести необходимость помещения анализируемого образца в вакуум.

§ 83. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Задача изучения структуры вещества успешно решается с помощью целой группы дифракционных методов, основанных на рассеянии веществом рентгеновских, электронных или нейтронных волн. Схема таких экспериментов представлена на рис. 76. Чаще всего эти исследования проводятся с использованием рентгеновских лучей, длина волны которых λ выбирается соизмеримой с межатомными расстояниями ($\sim 0,1$ нм). Источником излучения требуемой длины волны служит рентгеновская трубка. Рентгеновские лучи рассеиваются атомами образца и, складываясь, формируют дифракционную картину, которую можно зарегистрировать на фотопленку подходящего формата или использовать для этой цели один или несколько

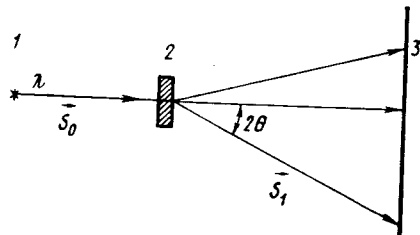


Рис. 76. Схема дифракционных экспериментов:

1 — источник излучения; 2 — объект; 3 — плоскость регистрации; 2θ — угол дифракции; S_0 и S_1 — направление падающей и рассеянных волн

детекторов (счетчиков) рентгеновского излучения. Общей задачей структурного анализа является получение из экспериментально зафиксированной картины дифракции сведений о структуре образца. Этот переход возможен на основе формул, устанавливающих связь между структурой объекта и картиной дифракции рентгеновских лучей. Фактически речь идет о своеобразном «числовом микроскопе», в котором тоже есть источник излучения и образец, рассеивающий излучение, а действие линз заменится численными преобразо-

ваниями, выполняемыми в общем случае с помощью ЭВМ. Отсутствие апертурных и других ограничений позволило таким образом расшифровать структуры множества веществ от простых металлов до молекул ДНК и вирусов.

В случае кристаллов связь между периодами кристаллической решетки и параметрами дифракционной картины особенно проста и дается известной формулой

$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

где d — величина межплоскостного расстояния в кристалле; θ — угол Вульфа — Брегга (половина угла между падающими S_0 и дифрагированным S_1 лучом); λ — длина волны используемого излучения; n — целое число (так называемый порядок отражения).

Можно сказать, что кристалл служит своеобразной «дифракционной решеткой» для рентгеновских лучей.

Измеряя дифракционные углы отраженных лучей, можно по формуле определить совокупность расстояний между атомными плоскостями и составить геометрическую модель решетки кристалла. Интенсивность лучей, отраженных каждой кристаллической системой плоскостей, определяется сортом образующих ее атомов и характером их расположения в элементарной ячейке решетки.

Следует заметить, что для создания приборов и изделий электронной техники всегда используют материалы, атомно-кристаллическое строение которых известно и задано техническими условиями. Обычно речь идет не о расшифровке структуры, как таковой, а о более узкой задаче определения каких-либо характеристик ее в связи со способом получения, технологией обработки, требованиями ТУ, например определении фазового состава материала, параметров кристаллических решеток, определении ориентировки монокристаллов, текстуры, механических напряжений и других характеристик. Набор экспериментальных методик здесь очень разнообразен и определяется требованиями задачи. Для определения фазового состава материала поликристаллический образец его (можно использовать также порошок) исследуют с помощью рентгеновского дифрактометра — прибора, позволяющего точно измерить углы дифракции рентгеновских лучей и одновременно определить интенсивность излучения, рассеянного на каждый угол. В состав дифрактометра входит источник излучения — рентгеновская трубка, угломерное устройство — гониометр, детектор — счетчик рентгеновского излучения и набор электронной регистрирующей аппаратуры с самописцем. Каждому дифракционному максимуму, зарегистрированному детектором при значениях углов $2\theta_1, 2\theta_2, \dots, 2\theta_i$, соответствует межплоскостное расстояние $d_1, d_2, \dots, d_i$, т. е. для каждого материала сразу получается набор межплоскостных расстояний, сопоставляя который с табличными данными различных веществ, можно по их совпадению определить фазу (вещество), или выделить его в смеси других кристаллических фаз.

Тщательное измерение углов дифракции с помощью гониометра позволяет контролировать величину межплоскостных расстояний

с точностью до $\Delta d \sim 10^{-5}$ нм и выше, а также проследить изменение d при легировании, термообработке, деформации и других воздействиях на материал. В случае эпитаксиальных или диффузионных композиций можно определить разницу параметров кристаллических решеток между пленкой и подложкой и оценить величину возникающих при их несоответствии механических напряжений.

В большинстве случаев использования монокристаллических материалов важной оказывается ориентировка кристаллических плоскостей относительно внешней поверхности образца. Так для изготовления интегральных схем слитки кремния режут вдоль кристаллографических плоскостей (111). В зависимости от требуемой частоты с определенной ориентировкой и размерами вырезают из монокристалла кварца пластинки пьезоэлектрических фильтров и резонаторов. Во всех случаях основным методом определения ориентировки является рентгенографический. Рентгенограммы монокристаллов (их называют лауэграммами) позволяют определить ориентировку с точностью $1-2^\circ$, а применение дифрактометров позволяет контролировать отклонение внешних плоскостей образца от выбранных кристаллографических с точностью до нескольких угловых секунд.

Рентгенографически можно также изучать блочную структуру кристаллов, получать изображения дефектов (рентгеновская топография).

Методом рентгеновской дефектоскопии можно наблюдать внутреннее строение непрозрачных предметов, контролировать качество сварных соединений, контактов и т. д.

§ 84. РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ

Метод рентгеноспектрального анализа элементного состава материалов основан на возможности различать химические элементы по спектрам их характеристического рентгеновского излучения. Схема прибора на рис. 77 практически не отличается от схемы растрового электронного микроскопа на рис. 75, так что очень часто эти приборы бывают конструктивно объединены в одном корпусе и взаимно дополняют друг друга. Как и в РЭМ, в методе микрорентгеноспектрального анализа первичный пучок с энергией электронов 5—50 кэВ попадает на поверхность исследуемого образца и взаимодействует с ней. В результате столкновений первичные электроны ионизируют электронные оболочки атомов образца, в том числе и внутренние K , L , M , ..., выбивая некоторые электроны из занимаемых ими энергетических состояний (рис. 78). Состояние с ионизированной оболочкой является для атома неустойчивым и в процессе перехода в основное, устойчивое состояние образовавшиеся вакансии заполняются электронами с более высоких энергетических уровней. При этом избыток энергии может выделяться в виде рентгеновского кванта.

Энергия выделившегося кванта определяется разностью энергий начального и конечного состояний перехода, например

$$h\nu = E_k - E_n.$$

Так как атом каждого элемента имеет определенное строение и строго определенное число энергетических уровней, между которыми возможны переходы, то характеристическое рентгеновское излучение атомов данного сорта будет иметь дискретный линейчатый спектр в виде набора длин волн, свойственного только этому сорту атомов. Определив его можно сделать вывод об элементах, содержащихся в образце.

Анализ рентгеновского излучения, возникающего в месте падения первичного электронного пучка на образец, по энергии (длине волны, $\lambda = c/\nu$) и интенсивности проводится с помощью рентгеновского спектрометра. Чаще всего это кристаллический дифракционный спектрометр, обладающий наилучшим разрешением (~ 5 эВ). Основным элементом такого спектрометра является кристалл-анализатор, на который попадает часть возбужденного в образце рентгеновского излучения. Если кристалл-анализатор поворачивать, меняя угол падения на него рентгеновского излучения, то в каждом положении кристалла будет отражаться излучение только с определенной длиной волны λ .

В качестве анализирующих в разных диапазонах длин волн выбирают кристаллы с определенным межплоскостным расстоянием d и хорошей отражающей способностью: кварц, слюду и др. Отраженное кристаллом-анализатором излучение регистрируется детектором (счетчиком). Обычно это газовый пропорциональный или твердотельный детектор. Сигнал с детектора после усиления (см. рис. 77) и отделения шумов подается на самописец, на ленте которого фиксируется распределение интенсивности рентгеновского излучения в зависимости от угла поворота кристалл-анализатора (рис. 79). Шкалу углов поворота спектрометра можно проградуировать прямо в длинах волн. Для определения элементов по ха-

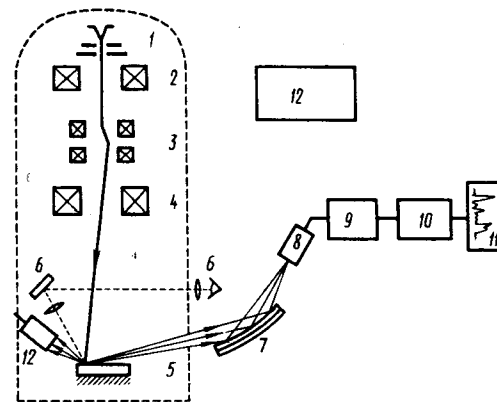


Рис. 77. Схема рентгеноспектрального микроанализатора:

1 — катодный узел; 2 — конденсорная линза; 3 — отклоняющая система; 4 — объективная линза; 5 — образец; 6 — оптический микроскоп; 7 — кристалл-анализатор; 8 — детектор рентгеновского излучения; 9 — усилитель-дискриминатор; 10 — интенсиометр; 11 — регистрирующий прибор; 12 — вакуумная система

рактистическим пикам излучения используют стандартные таблицы длин волн рентгеновского излучения элементов.

Измеряя интенсивность отдельных линий характеристического спектра (обычно наиболее ярких), можно определить и количество анализируемого элемента в образце, основываясь на предварительно полученных расчетных или эталонных зависимостях интенсивности от состава.

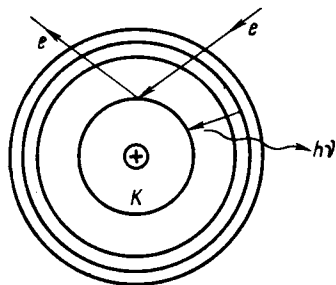


Рис. 78. Схема возникновения рентгеновского характеристического излучения

Использование сфокусированного электронного пучка (метод также называют электронно-зондовым микроанализом) очень эффективно, так как позволяет определять элементный состав на площадках около 1 мкм диаметром и глубиной ~0,5 мкм. Перемещая образец, можно определить распределение элементов вдоль выбранной линии на поверхности. Можно также получать усредненную характеристику на выбранной площадке. Растровый режим (работа по принципу РЭМ) позволяет получать изображение анализируемой поверхности в характеристическом излучении какого-либо из элементов, входящих в состав образца.

Следует заметить, что электронно-оптическая система с образцом и рабочий объем спектрометра вакуумируются, однако оста-



Рис. 79. Рентгеновский спектр образца

ется поглощение рентгеновского излучения материалом входного окна детектора. Это затрудняет анализ элементов с порядковым номером $z < 12$, испускающих мягкое рентгеновское излучение. Специальные детекторы позволяют проводить анализ начиная с $z \geq 4$.

Метод обладает высокой абсолютной чувствительностью по массе, достигающей до 10^{-14} г. Точность анализа не слишком велика и колеблется от долей до нескольких процентов. Главное достоинство метода в возможности анализа микроколичеств и микрообъемов материалов, изучении распределения примесей, выделений, частиц фаз, исследовании диффузионных слоев и зон, границ зерен и т. д.

§ 85. ОЖЕ-ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Современная электронная техника все чаще имеет дело с тонкопленочными микроинтегральными изделиями, где толщины пленок и размеры отдельных элементов соответствуют приповерхностным слоям толщиной в несколько сотен атомных размеров. При этом технологические процессы их создания так или иначе связаны с формированием поверхностей: очисткой подложек, нанесением покрытий, формированием гетеропереходов и т. д. Важными становятся состав атомных слоев, адсорбированных на поверхности, вакуумные условия, т. е. появляется необходимость анализировать состав поверхностного слоя материалов с локальностью по образцу до долей мкм и по глубине до 10^{-4} мкм.

Одной из возможностей решать эту задачу является метод Оже-электронной спектроскопии. При возбуждении атома в результате ионизации одной из внутренних оболочек переход в основное состояние путем заполнения образовавшейся вакансии электроном вышележащих оболочек возможен двумя способами: переход с испусканием рентгеновского кванта и безызлучательный переход. Во втором случае высвобождающаяся энергия передается одному из электронов атома в виде кинетической энергии. При этом электрон может вылететь из атома, т. е. имеет место эффект автоионизации атома, при котором вылетающие электроны имеют кинетическую энергию, определяемую энергиями атомных уровней:

$$E_{\text{кин}} = E_k - E_n - E_{\text{св}} - \phi,$$

где E_k , E_n — энергия начального и конечного электронных состояний; $E_{\text{св}}$ — энергия связи Оже-электрона в атоме; ϕ — константа прибора.

Определенные значения энергетических уровней электронов в атомах приводят к дискретному и строго определенному для каждого атомного номера спектру энергии Оже-электронов. Экспериментальное определение этого спектра и сопоставление с табличными данными позволяет определить элементный состав образца.

Кинетические энергии Оже-электронов лежат в интервале от 10 эВ до нескольких кэВ. Для электронов этих энергий величина среднего свободного пробега в твердом теле составляет 2—3 нм. По-

этому метод Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) весьма эффективен для изучения поверхности материалов.

Первичная ионизация может быть осуществлена любым способом, однако из-за возможности фокусировки и легкости управления чаще всего используется электронный пучок.

Схема установки представлена на рис. 80.

Следует заметить, что исследования образцов методом ОЭС необходим сверхвысокий вакуум в камере $\leq 10^{-8}$ Па, чтобы изуча-

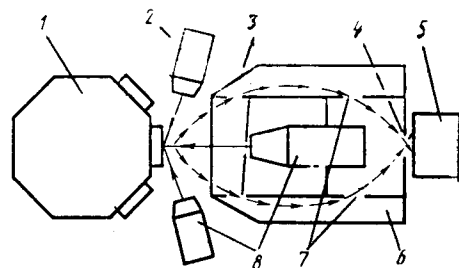


Рис. 80. Схема установки электронной Оже-спектроскопии:

1 — объектодержатель; 2 — ионная пушка; 3 — входное окно; 4 — выходная диафрагма; 5 — вторичный электронный умножитель; 6 — анализатор; 7 — выходное окно; 8 — электронная пушка

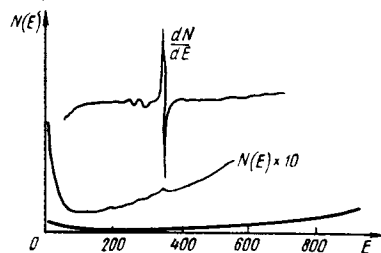


Рис. 81. Спектр Оже-электронов

емая поверхность не подвергалась заметному воздействию со стороны атмосферы остаточных газов в течение времени, необходимого для измерения. Так, монослой адсорбированных атомов в среднем вдвое уменьшает величину тока Оже-электронов.

Энергия первичного пучка лежит в интервале 3—10 кэВ, при токе в несколько мкА. Сечение пучка может меняться от 1 до 100 мкм. Спектр Оже-электронов $N(E)$ анализируется с помощью устройств с потенциалом задержки или анализатора типа «цилиндрическое зеркало» (АЦЗ). АЦЗ представляет собой цилиндрический конденсатор, в зазоре между обкладками которого искривляется траектория движения Оже-электронов в зависимости от их энергии (рис. 81).

Использование дополнительной ионной пушки позволяет получать методом ОЭС профиль распределения анализируемых элементов по глубине с помощью ионного травления.

Метод ОЭС применим для любых твердотельных образцов как моно-, так и поликристаллических. Некоторые ограничения для непроводящих объектов связаны с их зарядкой под действием электронного пучка. Возможно сканирование первичного пучка электронов и получение растровых Оже-электронных изображений, как в РЭМ. Возможен как качественный, так и количественный анализ, однако точность метода невелика и в зависимости от задачи состав-

ляет несколько процентов. При определении абсолютных концентраций чувствительность $\sim 10^{12}$ атомов/см².

Главное достоинство метода ОЭС определяется чрезвычайно малым объемом, в котором определяется химический состав. Метод используется для контроля в технологии полупроводниковых материалов и приборов, для изучения процессов коррозии и окисления, диффузии, процессов катализа, эпитаксиальных и гальванических покрытий, контроля чистоты поверхности, адсорбции и других задач. Следует заметить, что для их решения применяется также близкий к ОЭС принципиально и аппаратно метод рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС). Метод РЭС отличается от ОЭС главным образом способом возбуждения атомов образца и основан на энергетическом анализе спектра фотоэлектронов, выбитых из его поверхности.

§ 86. ВТОРИЧНАЯ ИОННАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ (ВИМС)

В основе метода лежит процесс распыления поверхности материала первичным ионным пучком и анализ продуктов распыления. Как показано на рис. 82, ускоренные ионы первичного пучка в зависимости от массы, энергии и вида мишени внедряются в образец на различную глубину и передают свою кинетическую энергию его

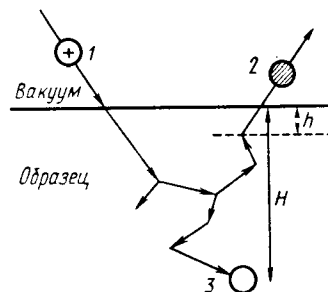


Рис. 82. Схема процесса распыления поверхности твердого тела:

1 — первичный ион; 2 — распыленная частица; 3 — имплантированный ион; H — глубина имплантации; h — глубина выхода

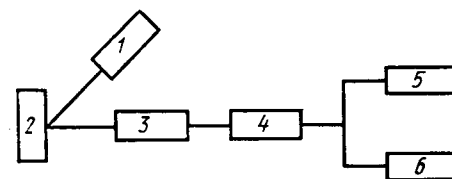


Рис. 83. Блок-схема установки ВИМС:

1 — источник первичных ионов; 2 — образец; 3 — масс-спектрометр; 4 — система детектирования; 5 — система регистрации спектров; 6 — система получения изображения

частицам. Возникающие при этом каскады столкновений передают частицам на поверхности или вблизи нее энергию, которая может оказаться более высокой, чем энергия связи этих частиц, что приведет к их эмиссии из образца. При этом могут быть выбиты нейтральные частицы, положительно или отрицательно заряженные ионы, а также молекулярные ионы, состоящие из группы атомов.

В общем случае установка ВИМС состоит из четырех основных блоков (рис. 83): источника первичных ионов и системы формирования пучка, держателя и вытягивающей вторичные ионы линзы, масс-спектрометра для анализа вторичных частиц по отношению массы к заряду (m/e) и высокочувствительной системы регистрации ионов. Для получения первичных ионов в большинстве случаев

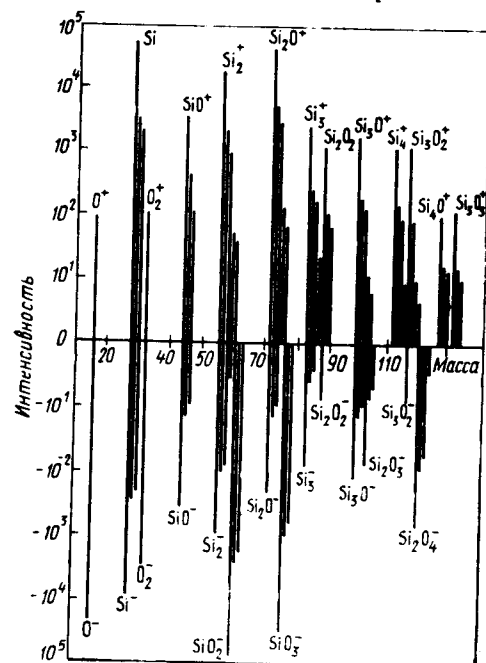


Рис. 84. Спектры масс, полученные при бомбардировке кремния ионами O^{+2}

используют газоразрядные или плазменные источники. Совместно с системой формирования и ускорения пучка они обеспечивают широкие пределы скорости распыления поверхности от 10^{-6} до 10^2 нм/с. Разделение вторичных частиц по m/e проводят либо квадрупольным, либо магнитным анализатором. Детектирование производится с помощью вторичного электронного умножителя (ВЭУ). Вид спектра представлен на рис. 84.

Метод ВИМС позволяет получать вторично-ионные изображения поверхности при сканировании образца первичным ионным пучком.

Минимально обнаруживаемый методом ВИМС уровень содержания эле-

мента в заданном материале-матрице сильно зависит от целого ряда факторов: свойств самого элемента, химического состава матрицы, в которой он присутствует, сорта первичных ионов, тока ионов, эффективности прохождения вторичных ионов через анализатор, общего фона. В качестве ориентировочных можно считать цифры: менее 10^{-7} моноатомного слоя; атомная концентрация $\sim 10^{-9}$; менее 10^{-18} г элемента по массе.

Количественный анализ затруднен, так как процесс вторичной ионной эмиссии зависит от многих факторов и может даже меняться от точки к точке из-за различия в ориентировке зерен поликристалла. Для количественных оценок необходимы сопоставления с результатами измерений эталонных образцов.

Методом ВИМС можно проводить анализ всех элементов Периодической системы и их изотопов. Особое преимущество его состоит в хорошей чувствительности к легким элементам Н, В, С и др. Он применим к любым твердым образцам — металлам, полупро-

водникам, стеклам, минералам, биологическим объектам. Метод очень эффективен тогда, когда необходимо знать химический состав поверхности или поверхностных областей образца на глубину в несколько микрон. Он позволяет изучать процессы адсорбции и роста тонких пленок, строение поверхностей раздела, количественный анализ малых примесей, диффузионные и имплантированные профили распределения элементов, идентифицировать фазы и включения и т. д.

Общие задачи и различные возможности отдельных способов изучения поверхности привели к созданию установок, объединяющих несколько методов анализа образцов. Так, методы электронной спектроскопии ОЭС и РЭС хорошо сочетаются с методом ВИМС, компенсируя недостатки друг друга и дополняя возможности. Эти методы дополняются изучением структуры методом дифракции медленных электронов (ДМЭ). Весь комплекс методов применяется для наблюдения и контроля роста пленок в технологических установках молекулярно-лучевой эпитаксии.

§ 87. ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

Методы измерения электросопротивления материалов основаны на измерении разности потенциалов между измерительными контактами-зондами при пропускании тока через образец. Разная природа материалов и сильно различающиеся значения электрических свойств не позволяют измерять с помощью одного прибора или установки свойства любых материалов. Измерения, выполняемые на металлах, полупроводниках, диэлектриках, имеют свои особенности и требуют специальных приемов.

Так, для металлов характерны низкие значения удельного электрического сопротивления и довольно высокая однородность его по объему материала, измерения обычно выполняют на образцах в виде стержня, проволоки или ленты большой длины и однородного сечения. Применяют различные схемы измерений.

Наиболее распространенный метод измерения электрического сопротивления металлов — метод двойного моста (рис. 85). Измеряемое сопротивление R_x и эталонное сопротивление $R_{эт}$ подключают последовательно к источнику Б. Параллельно им включают цепь из переменных резисторов $R1$ и $R2$, а вторую такую же цепь подключают к точкам С и Е. Измерение сопротивления образца R_x сводится к тому, что переменные резисторы $R1$ и $R2$ подбираются такой величины, чтобы гальванометр G отмечал равенство потенциалов точек В и D, т. е. отсутствие тока между этими точками. Расчет показывает, что величину сопротивления образца в этом случае можно определить как $R_x = R_{эт} R1/R2$. Зная длину и площадь поперечного сечения образца, можно рассчитать величину удельного электросопротивления ρ .

Преимуществом такой схемы является то, что гальванометр подключают не к малому R_x , а к сравнительно большим сопротив-

лениям — резисторам R_1 и R_2 . В этих случаях сопротивление соединительных проводов и контактов C и E практически не влияет на точность измерения. Метод позволяет определять сопротивление образцов вплоть до 10^{-4} Ом с точностью до нескольких долей процента.

Для полупроводниковых материалов по сравнению с металлами характерно в целом более высокое удельное электрическое сопротивление и меньшая однородность по объему слитков.

Для измерения удельного электросопротивления полупроводниковых материалов широкое распространение получили зондовые

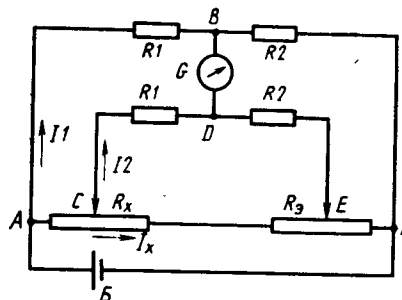


Рис. 85. Схема двойного моста для измерения электросопротивления металлов:

R_x — образец; R_0 — эталонное сопротивление; G — гальванометр

методы, применение которых, однако, осложняется тем, что контакт металлического зонда с поверхностью полупроводниковой пластинки часто является неомическим (выпрямляющим), что существенно искажает результаты измерений. Будучи применимы для измерений на Si и Ge обычные зондовые методы измерений практически неприменимы для широкозонных полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ и $A^{IV}B^VI$, у которых механический контакт с металлическим зондом имеет очень большое переходное сопротивление.

Наибольшее распространение в исследовательской практике и на производстве получил четырехзондовый метод благодаря своей универсальности, обеспечивающей возможность измерения удельного сопротивления как объемных кристаллов, так и тонких слоев (пленок), а также возможность контролировать однородность материала.

Схема измерения четырехзондовым методом дана на рис. 86. На поверхности образца размещают четыре зонда, расположенные вдоль одной линии на обычно равном расстоянии S друг от друга. Через крайние зонды пропускают электрический ток I , а между двумя внутренними зондами измеряют разность потенциалов u . Для толстого образца, когда $d, l, h \gg S$, удельное электросопротивление может быть вычислено по формуле

$$\rho = 2\pi Su/I.$$

Ток определяется через падение напряжения на эталонном сопротивлении — резисторе $R_{эт}$, включенном в цепь.

Если приходится измерять образцы ограниченных размеров, d, h или l которых соизмеримы с расстоянием между зондами S , то необходимо учитывать влияние границ образца на измеряемые величины. Это достигается введением в формулу поправочного

множителя, который зависит от конкретных граничных условий и определяется по таблицам.

Метод применяется для измерений удельного сопротивления полупроводников в широком диапазоне значений: от 10^{-4} до 10^3 Ом·см.

Источниками случайных погрешностей могут служить фотопроводимость и фотоэдс на контактных сопротивлениях, особенно сильно проявляющиеся на высокоомных образцах. Чтобы исклю-

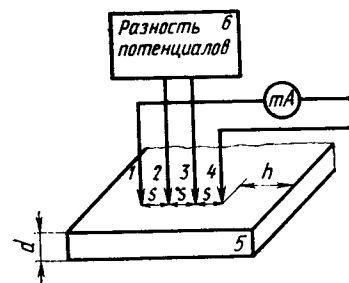


Рис. 86. Схема измерений четырехзондовым методом

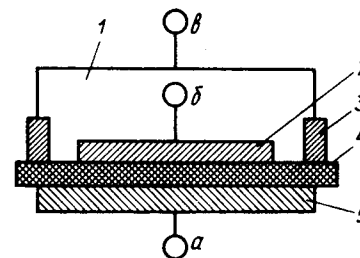


Рис. 87. Схема расположения электродов при измерении электросопротивления плоских диэлектриков:

1 — экран; 2 — измерительный электрод; 3 — охранный электрод; 4 — образец; 5 — высоковольтный электрод

чить нагрев образца при прохождении тока и влияния термоэдс, рабочий ток выбирается минимально возможным, а измерение повторяют при двух полярностях тока.

В полупроводниках с большим временем жизни неосновных носителей тока на полученные результаты существенное влияние может оказать инжекция их при прохождении тока через зонды. Для подавления инжекции поверхность образца перед измерением подвергают механической обработке абразивными порошками, в результате чего сильно возрастает скорость поверхностной рекомбинации. Следует также уменьшать величину тока через зонды. Строгое выполнение мер по ограничению источников ошибок обеспечивает случайную погрешность измерений порядка нескольких процентов.

Диэлектрические (изоляционные) материалы характеризуются исключительно высокими значениями удельного электросопротивления. При этом весьма важной оказывается не только величина объемного удельного сопротивления ρ_v , но и поверхностного удельного электросопротивления ρ_s . В процессе их измерений к образцу прикладывается высокое напряжение (1000 В и более) и с помощью чувствительного прибора измеряется слабый ток, проходящий через образец между электродами. Измерение проводят на специально подготовленных образцах в виде пластин или трубок.

Схема расположения электродов приведена на рис. 87. Электроды для испытаний изготавливают из металлической фольги и тщательно притирают к образцу трансформаторным маслом. Диаметр измерительного электрода 30—50 мм.

Измерение поверхностного удельного электросопротивления проводится с помощью той же установки при изменении включения электродов.

§ 88. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПА ПРОВОДИМОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ТЕРМОЗОНДА

В отличие от металлов концентрация носителей тока в полупроводниках резко меняется с изменением температуры. Если образец полупроводника подвергнуть локальному разогреву, то концентрация носителей в нагретом месте будет значительно больше, чем в ненагретых участках образца.

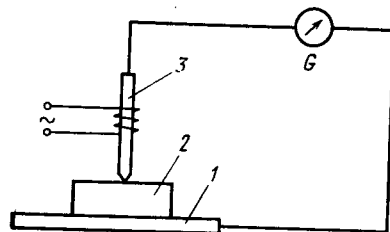


Рис. 88. Схема определения типа проводимости методом термоЭДС: 1 — металлическая пластина; 2 — образец; 3 — термозонд

Гradient концентрации носителей приведет к перераспределению свободных заряженных частиц в объеме образца. В результате такого перераспределения заряды ионов примеси в нагретой точке окажутся нескомпенсированными за счет свободных зарядов. В холодной части, наоборот, возникнет избыток свободных носителей. Это приведет к возникновению термоэдс, препятствующей дальнейшему перераспределению зарядов. Знак термоэдс будет зависеть от знака основных носителей тока в полупроводнике. Если основными носителями являются электроны, то в холодных участках образца возникнет отрицательный заряд за счет перешедших туда электронов, а в нагретой области останутся нескомпенсированные положительные заряды ионов донорной примеси.

Когда основными носителями являются дырки, направление термоэдс оказывается противоположным. Схема определения типа проводимости полупроводника по направлению термоэдс приведена на рис. 88.

§ 89. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА И ИХ ПОДВИЖНОСТИ

Среди многих методов, использующихся для определения концентрации носителей заряда, широкое применение для промышленного контроля качества материалов получил метод, основанный на эффекте Холла.

Через образец (рис. 89), имеющий форму параллелепипеда, пропускают ток в направлении оси X . Перпендикулярно ему создается магнитное поле B . Движущиеся вдоль оси X со скоростью V_x носители заряда (e) будут отклоняться под действием силы Лоренца ($F = eV_x B$) в направлении оси Y . Таким образом на одной из граней образца будет скапливаться отрицательный заряд, а на противоположной будет оставаться нескомпенсированный положительный заряд (или наоборот).

Процесс накопления зарядов будет продолжаться до тех пор, пока поперечное электрическое поле не уравновесит силу Лоренца и поперечный ток не станет равным нулю. Результирующее поле в образце будет повернуто относительно E_x на угол φ , пропорциональный магнитной индукции: $\operatorname{tg} \varphi = E_y / E_x = u_n B$, где u_n — коэффициент пропорциональности.

Практически измеряется не поперечное поле, а разность потенциалов $V_{\text{холл}} = E_y b$.

Измеряют также ток $I_x = en_e V_x b d$, где $b d$ — поперечное сечение образца.

Отсюда с учетом $V_x = u_n E_x$ получим $V_{\text{холл}} = B I / (e n d) = R B I / d$, где $R = 1 / (e n e)$ — постоянная Холла. Более строго $R = A / (e n e)$; $A > 1$.

Измерив экспериментально величины, входящие в формулы, можно найти концентрацию свободных носителей n_e .

Числовое значение A зависит от механизма рассеяния носителей заряда в каждом конкретном случае. Для металлов и сильно вырожденных полупроводников $A = 1$.

Если одновременно определить постоянную Холла и электропроводность материала σ , то можно рассчитать подвижность носителей: $U_n = R \sigma$.

Измерению эффекта Холла мешает ряд физических эффектов, которые устраняют измерениями при различных направлениях тока через образец и магнитного поля. Источниками ошибок служат также термомагнитные эффекты и погрешности геометрических измерений. Характерная для метода погрешность измерений составляет 5—10%.

§ 90. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИФфуЗИОННОЙ ДЛИНЫ НОСИТЕЛЕЙ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Время жизни неосновных носителей тока и диффузионная длина являются важными характеристиками полупроводникового материала и зависят от совершенства структуры, чистоты, способа

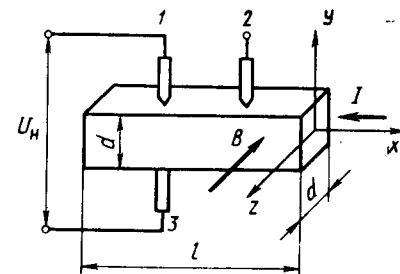


Рис. 89. Схема измерения эффекта Холла:

1, 2, 3 — измерительные зонды

обработки поверхности и других факторов. Многие методы, с помощью которых определяют эти величины, основаны на изучении спада концентрации неосновных носителей во времени или с расстоянием от места введения: $n = n_0 e^{-x/L}$; $n = n_0 e^{-t/\tau}$, где L — диффузионная длина; τ — время жизни неосновных носителей.

В лабораторных и производственных условиях часто для определения диффузионной длины и времени жизни неосновных носителей используется метод *светового зонда*.

При освещении полупроводникового образца пучком света фотоны, обладающие достаточной энергией, создают в нем дополнительную концентрацию носителей. Если к образцу не приложено внешнее электрическое поле, то избыточные носители диффундируют из освещенной области в другие точки образца. Если на поверхность образца направлять узкий сфокусированный пучок света, постепенно удаляя его от металлического зонда-коллектора, то тем самым можно изменять концентрацию носителей в области их захвата. Таким образом, измеряя зависимость напряжения на зонде от расстояния между световым пятном и зондом, можно определить расстояние, на котором концентрация носителей убывает в e раз, прямо определив тем самым величину L . Время жизни неосновных носителей τ связано с длиной диффузии носителей соотношением:

$$\tau = L^2/D,$$

где D — коэффициент диффузии носителей (величина, известная для каждого типа материала).

§ 91. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И ТАНГЕНСА УГЛА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Определение диэлектрических характеристик можно проводить на образцах любой формы, однако проще всего это делать для плоских однородных образцов толщиной h .

Для измерения образец диэлектрика помещают между металлическими электродами заданного размера, образуя плоский конденсатор, заполненный исследуемым материалом (рис. 90). Относительная диэлектрическая проницаемость ϵ может быть выражена через емкость конденсатора C и емкость такого же конденсатора без диэлектрика C_0 : $\epsilon = C/C_0$.

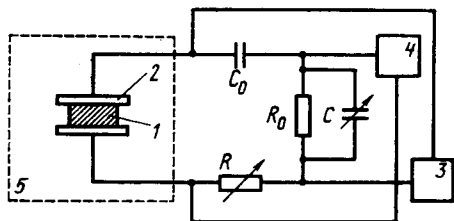


Рис. 90. Схема измерительного моста для определения $\tan \delta$:

1 — образец; 2 — электроды; 3 — измерительный генератор; 4 — индуктор равновесия моста; 5 — термостат; C_0 — образцовый конденсатор

Если емкость C_0 выразить через формулу плоского конденсатора, то диэлектрическая проницаемость может быть выражена через измеренную емкость $\epsilon = 3,6\pi C_x h/S$, где h — толщина образца; S — площадь конденсатора; C_x — емкость с образцом.

Тангенс угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ определяется с помощью той же схемы, одновременно с определением емкости образца. Для его определения применяют эквивалентные схемы конденсаторов с потерями в виде параллельно или последовательно включенных конденсаторов и омического сопротивления. При этом $\tan \delta = 2\pi fRC$, где f — частота измерения; R и C — измерительные сопротивления и емкость моста.

Обычно шкала прибора градуируется прямо в значениях $\tan \delta$. Меняя f , можно изучать частотные зависимости диэлектрических параметров. Для изучения их температурных коэффициентов образец-конденсатор помещают в термостат с регулируемой температурой.

§ 92. КОНТРОЛЬ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

Магнитные материалы характеризуются разнообразием свойств, широтой номенклатуры и областей применений, для которых в связи со спецификой разработаны методы испытаний, приближенные к условиям работы материалов в конкретном устройстве. В то же время есть характеристики и методы их испытаний, общие для большинства магнитных материалов. К ним относятся статические характеристики, определяемые в постоянных (или близких к ним) полях.

При испытаниях на постоянном токе происходит плавный переход сердечника, выполненного из магнитного материала, из одного магнитного состояния в другое, так что процесс перемагничивания протекает по статической петле гистерезиса. Параметры определяются баллистическим, магнитометрическим или осциллографическим методом.

Баллистический метод основан на явлении индукции и применяется для изучения петли гистерезиса различных магнитных материалов на образцах, размеры которых позволяют расположить на них намагничивающую и измерительную обмотки. Первичная обмотка присоединена к источнику постоянного тока; концы вторичной обмотки присоединены к чувствительному гальванометру.

Сущность метода заключается в том, что при подаче в первичную обмотку импульса тока, намагничивающего образец, во вторичной обмотке индуцируется ток, действующий на гальванометр, показание которого тем больше, чем больше поток индукции образца. В методе учитывают не силу тока, возникающего во вторичной обмотке, а все количество электричества Q , прошедшего за время импульса τ . Чтобы отклонение гальванометра было пропорционально количеству электричества Q , прошедшему через его подвижную катушку, нужно, чтобы отклонение подвижной системы гальванометра началось только после того, как импульс закончил-

ся. Это осуществляется увеличением инерции гальванометра путем навешивания грузиков-балласта на его подвижную систему. При этом показание гальванометра будет $\alpha = Q/C_b$, где C_b — постоянная величина.

При включении тока в первичной обмотке возникает поле H , которое определяется током обмотки I , благодаря чему образец намагнитится до индукции B . Этот процесс пройдет за время τ , в течение которого магнитный поток изменится от 0 до $\Phi = BS$, где S — сечение образца. Можно показать, что $Q = \Phi \omega_2 / R_r$, $B = QR_r / (S \omega_2)$, где ω_2 — число витков вторичной катушки; R_r — сопротивление измерительной цепи.

Напряженность поля H можно рассчитать или измерить с помощью специальной плоской обмотки, располагая ее перпендикулярно к направлению поля на одной из сторон образца.

По значениям H и B можно построить кривую намагничивания, а также петлю гистерезиса.

Если контролировать образцы магнитомягких материалов, размеры которых очень малы, то можно применять составные образцы из нескольких элементов, например мелких ферритовых колец.

В случае магнитотвердых материалов для измерений не применяется намагничивающая обмотка, а сам образец с нанесенной на него измерительной обмоткой помещается в устройство для создания сильного магнитного поля и производится либо переключение поля, либо быстрое удаление из него образца. Погрешность при контроле магнитных материалов баллистическим методом оценивается приблизительно 1—3%.

Петлю гистерезиса можно непосредственно наблюдать на экране осциллографа, если проводить измерение в переменном поле невысокой частоты. При этом на одну пару отклоняющих пластин осциллографа подается сигнал, пропорциональный намагничивающему току, а на вторую — сигнал с интегрирующей RC -цепочки, соединенной со второй обмоткой.

Приборы такого типа — ферротестеры, гистериографы — удобно применять для быстрой оценки параметров путем сопоставления петель гистерезиса эталонного и исследуемого образцов, например, для контроля или отработки технологии.

§ 93. КОНТРОЛЬ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

Механические свойства: $\sigma_{0,2}$; σ_b ; δ ; Ψ обычно определяют при растяжении цилиндрических образцов. При испытании листа фольги можно пользоваться и плоскими образцами. Скорость растяжения при испытании в современных машинах может изменяться в широких пределах от 0,003 до 3000 мм/мин. Обычно производят испытание прочностных свойств при скорости растяжения $\approx 0,2$ мм/мин. Результаты записываются в координатах напряжения — деформация на диаграмме, из которой определяют $\sigma_{0,2}$ и σ_b . Характеристику пластичности δ и Ψ определяют, измеряя длину и поперечное сечение в области шейки на образце после его разру-

шения. Эти характеристики зависят от размеров образца: длины и сечения. Например, относительное удлинение тем меньше, чем длиннее образец, так как при этом шейка, в области которой идет интенсивное удлинение, занимает относительно меньшую часть образца. Чем больше сечение, тем меньше относительное сужение. Обычно для экономии берут образцы с отношением длины к диаметру $l/d = 5$ при $d = 5$ мм.

Контрольные вопросы

1. Какие параметры определяют разрешающую способность микроскопа?
2. Каким образом с помощью микроскопа определяют плотность дислокаций?
3. Поясните схему оптического интерферометра.
4. На каких принципах основана работа электронного микроскопа? Каковы его разрешающая способность и степень увеличения?
5. Каковы особенности использования электронной микроскопии?
6. Каков принцип действия растрового электронного микроскопа?
7. Что представляет собой рентгеновский дифрактометр и какие характеристики вещества можно определить с его помощью?
8. Какова сущность метода рентгеноспектрального анализа химического состава вещества?
9. Каков принцип работы Оже-электронного спектрометра?
10. Каковы области применения и возможности электронной спектроскопии?

- Гуляев М. Л. *Металловедение*.— М.: Металлургия, 1986.
- Курносое А. И. *Материалы полупроводниковых приборов и интегральных микросхем*.— М.: Высшая школа, 1980.
- Лифшиц Б. Г., Крапошин В. С., Линецкий Я. Л. *Физические свойства металлов и сплавов*.— М.: Металлургия, 1980.
- Никулин Н. В. *Справочник молодого электрика по электротехническим материалам и изделиям*.— М.: Высшая школа, 1982.
- Пасынков В. В. *Материалы электронной техники*.— М.: Высшая школа, 1980.
- Электрические и эмиссионные свойства сплавов./Под ред. Е. М. Савицкого — М.: Наука, 1978.
- Электрорадиоматериалы./Под ред. Б. М. Тареева — М.: Высшая школа, 1978.

Предисловие	3
Введение	4
Глава I. Строение материалов и их свойства	5
§ 1. Строение твердых тел. Кристаллические и аморфные тела	5
§ 2. Структура и ее влияние на свойства материалов	9
§ 3. Термическая обработка	14
§ 4. Физико-химические свойства материалов	17
Глава II. Конструкционные материалы	22
§ 5. Стали	22
§ 6. Медь и сплавы на ее основе	26
§ 7. Алюминий и сплавы на его основе	28
§ 8. Припой и флюсы	30
§ 9. Неметаллические конструкционные материалы	32
§ 10. Неметаллические конструкционные материалы органического происхождения. Синтетические полимеры	34
§ 11. Свойства полимеров и пути их регулирования	39
§ 12. Пластмассы. Их состав и классификация	40
§ 13. Каучуки и резины. Конструкционные материалы на основе графита	45
§ 14. Получение изделий из пластмасс	47
§ 15. Неметаллические конструкционные материалы неорганического происхождения. Неорганические стекла	48
§ 16. Стеклокристаллические материалы	51
§ 17. Техническая керамика	54
§ 18. Композиционные материалы на металлической основе	57
§ 19. Композиционные материалы на неметаллической основе	59
§ 20. Материалы для изготовления подложек интегральных схем	62
Глава III. Проводниковые материалы	67
§ 21. Влияние различных факторов на электрическую проводимость. Классификация проводниковых материалов	67
§ 22. Металлы и сплавы с высокой электропроводностью	69
§ 23. Термометры сопротивления	80
§ 24. Металлические материалы с высоким электрическим сопротивлением (высокоомные)	81
§ 25. Материалы для нагревательных элементов	84
§ 26. Проводниковые и резистивные материалы в микроэлектронике	89
Глава IV. Полупроводниковые материалы	105
§ 27. Свойства и основные параметры полупроводников	105
§ 28. Классификация полупроводниковых материалов	108
§ 29. Простые полупроводники	109
§ 30. Сложные полупроводники	113
Глава V. Диэлектрические материалы (диэлектрики)	120
§ 31. Поляризация диэлектриков	120
§ 32. Электрическое сопротивление диэлектриков	124
§ 33. Диэлектрические потери	125
§ 34. Электрическая прочность диэлектриков	127
§ 35. Механические и физико-химические свойства диэлектриков	129
§ 36. Газообразные диэлектрики	131

§ 37. Жидкие диэлектрики	133
§ 38. Твердые диэлектрики	136
§ 39. Органические диэлектрики	137
§ 40. Неполарные высокочастотные полимеры	137
§ 41. Слабополярные низкочастотные полимеры	139
§ 42. Полярные низкочастотные полимеры	141
§ 43. Композиционные (многокомпонентные) диэлектрические материалы	143
§ 44. Электронизоляционные лаки и эмали	143
§ 45. Компаунды	145
§ 46. Волокнистые диэлектрические материалы	148
§ 47. Слоистые пластики	150
§ 48. Материалы печатных схем	150
§ 49. Жидкие кристаллы	151
§ 50. Неорганические диэлектрики	152
§ 51. Неорганические стекла	152
§ 52. Полупроводниковые стекла	152
§ 53. Стеклокерамика (ситаллы)	154
§ 54. Радиотехническая керамика	155
§ 55. Слюдаые материалы	155
§ 56. Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики	156
§ 57. Пьезокварц	160
§ 58. Электреты	160
Глава VI. Магнитные материалы	162
§ 59. Характеристики магнитных материалов	162
§ 60. Поведение материалов в магнитном поле	163
§ 61. Процессы намагничивания и перемагничивания. Петля гистерезиса	165
§ 62. Магнитные свойства материалов в переменных магнитных полях	167
§ 63. Зависимость магнитных свойств от температуры	168
§ 64. Магнитомягкие материалы	169
§ 65. Магнитотвердые материалы	179
§ 66. Магнитные пленки	181
Глава VII. Материалы электровакуумных приборов	182
§ 67. Условия работы и общие требования к материалам внутренней арматуры и оболочек электровакуумных приборов	182
§ 68. Теплообмен между телами	183
§ 69. Поверхность твердых тел в вакууме	186
§ 70. Массоперенос	192
§ 71. Люминесценция	194
§ 72. Материалы вакуумных нагревателей	197
§ 73. Материалы электродов	199
§ 74. Материалы внутренней арматуры ЭВП	206
§ 75. Материалы люминофоров	206
§ 76. Материалы оболочек ЭВП	209
Глава VIII. Химические материалы для обработки полупроводников	212
§ 77. Методы травления	212
§ 78. Составы травителей	213
Глава IX. Методы контроля качества материалов электронной техники	219
§ 79. Контроль состава и структуры материалов	219
§ 80. Оптическая микроскопия	219
§ 81. Электронная микроскопия	222
§ 82. Растровая электронная микроскопия	223
§ 83. Рентгенографический анализ	226
§ 84. Рентгеноспектральный микроанализ	228
§ 85. Оже-электронная спектроскопия	231
§ 86. Вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС)	233
§ 87. Измерение удельного электрического сопротивления	235

§ 88. Определение типа проводимости полупроводниковых материалов методом термозонда	238
§ 89. Определение концентрации носителей заряда и их подвижности	238
§ 90. Определение диффузионной длины носителей в полупроводниках	239
§ 91. Определение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь твердых диэлектрических материалов	240
§ 92. Контроль магнитных свойств материалов	241
§ 93. Контроль механических свойств материалов	242
Рекомендуемая литература	244

Учебное издание

**Галина Николаевна Кадыкова, Георгий Сергеевич Фонарев,
Виктория Дмитриевна Хвостикова, Игорь Николаевич Бородулин,
Николай Владимирович Афанасьев, Владимир Семенович Петров,
Игорь Сергеевич Смирнов**

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Заведующая редакцией С. В. Никитина. Редактор М. И. Сорокина. Младший редактор Л. Н. Щелкова. Художественный редактор Т. В. Панина. Технический редактор Е. И. Герасимова. Корректор Г. А. Чечеткина

ИБ № 6561

Изд. № ЭГ-143. Сдано в набор 08.04.87. Подп. в печать 16.07.87. Формат 60×88¹/₁₆. Бум. офс. № 2. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Объем 15,19 усл. печ. л. 15,19 усл. кр.-отт. 16,98 уч.-изд. л. Тираж 30 000 экз. Зак. № 1172. Цена 70 коп.

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.

Московская типография № 8 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 101898, Москва, Центр, Хохловский пер., 7.