

Г. Г. Бондаренко, Т. А. Кабанова, В. В. Рыбалко

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УЧЕБНИК ДЛЯ БАКАЛАВРОВ

2–е издание

Под редакцией доктора физико–математических наук,
профессора, заслуженного деятеля науки РФ

Г. Г. Бондаренко

*Рекомендовано УМО по образованию в области прикладной
математики и управления качеством
в качестве учебника для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности «Управление качеством»*

Москва ■ Юрайт ■ 2013

УДК 620.22
ББК 30.3я73
Б81

Авторы:

Бондаренко Геннадий Германович — доктор физико-математических наук, профессор кафедры материаловедения Московского государственного института электроники и математики (технический университет), заслуженный деятель науки РФ;

Кабанова Татьяна Александровна — кандидат технических наук, доцент кафедры материаловедения Московского государственного института электроники и математики (технический университет);

Рыбалко Владимир Витальевич — кандидат технических наук, доцент кафедры материаловедения Московского государственного института электроники и математики (технический университет).

Рецензенты:

Лопатин В. В. — доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой электрофизики Томского политехнического университета;

Марголин В. И. — доктор технических наук, профессор Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета.

Бондаренко, Г. Г.

Б81

Материаловедение : учебник для бакалавров / Г. Г. Бондаренко, Т. А. Кабанова, В. В. Рыбалко ; под ред. Г. Г. Бондаренко. — 2-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2013. — 359 с. — Серия : Бакалавр. Базовый курс.

ISBN 978-5-9916-2843-3

В учебнике рассмотрены характеристики металлических, полупроводниковых и диэлектрических материалов, являющиеся базовыми для разработки систем управления качеством промышленной продукции. Приведены сведения о строении, свойствах и методах получения материалов. Подробно рассмотрены аспекты, связанные с влиянием на рабочие характеристики материалов режимов их производства, хранения и эксплуатации (температура, механические, радиационные и иные виды воздействий).

Соответствует Федеральному государственному образовательному стандарту ВПО третьего поколения.

Для студентов, обучающихся по специальностям, входящим в направление подготовки дипломированных специалистов 657000 «Управление качеством».

УДК 620.22
ББК 30.3я73

© Бондаренко Г. Г., Кабанова Т. А.,
Рыбалко В. В., 2012

© ООО «Издательство Юрайт», 2013

ISBN 978-5-9916-2843-3

ВВЕДЕНИЕ

Этапы развития человеческого общества связывают с названием материалов: каменный век, бронзовый век и т. д. Такая материаловедческая хронологика не случайна. Именно объем знаний о свойствах материалов, а следовательно, сумма технологий их получения и обработки, в конечном итоге определяет степень развития производительных сил общества, т. е. достигнутый уровень цивилизации.

Качественный скачок в совершенствовании техники возможен либо при создании новых материалов, обладающих уникальными характеристиками, либо в результате установления ранее не известных свойств традиционно используемых материалов.

Наглядным примером, доказывающим правильность данного утверждения, может служить история развития электронной техники. На основе одних и тех же знаний о материалах строились радиосистемы А.С. Попова и радиоаппаратура времен Второй мировой войны. Конструктивные усовершенствования на протяжении более полувека позволяли улучшать отдельные характеристики электротехнических устройств при практически неизменных габаритах и энергопотреблении. Но с открытием ряда новых свойств полупроводниковых материалов появилась возможность перейти от громоздких, энергоненасытных монстров к миниатюрным, микрopotребляющим системам.

Применение новых материалов и технологий, модификация их свойств обеспечили увеличение скорости обработки информации на 5—6 порядков, снижение удельного энергопотребления в тысячи раз.

Необходимость удовлетворения возрастающих требований различных отраслей промышленности к материалам и структурам с улучшенными свойствами делает особо значимыми вопросы обеспечения и управления качеством производства технических материалов. При этом построение системы управления качеством производства и применение промышленных материалов требуют ясного представления о тех процессах, в результате протекания которых характеристики материалов могут изменяться.

Настоящий учебник разработан на базе материалов лекций, прочитанных в рамках курса «Материаловедение» в Московском государственном институте электроники и математики (техническом университете).

Г Л А В А 1. УПРАВЛЕНИЕ КАЧЕСТВОМ ПРОМЫШЛЕННОЙ ПРОДУКЦИИ И МАТЕРИАЛЫ ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Под *качеством* подразумевается совокупность свойств продукции, обуславливающих ее способность удовлетворять определенные потребности в соответствии с ее назначением. Основные факторы, влияющие на качество продукции, приведены на рис. 1.1.

Качество продукции может быть оценено с помощью набора характеристик свойств продукции, которые называются показателями качества.

Показатель технического эффекта или назначения призван оценить полезный эффект от применения продукции по назначению. Например, концентрация (плот-



Рис. 1.1. Факторы, оказывающие влияние на качество продукции

ность) дислокаций в кремниевом монокристалле, предназначенном для производства БИС, или твердость и износостойкость сплава, предназначенного для производства пар трения.

Показатели надежности характеризуют способность изделия (в частности, материала как изделия) сохранять свои заданные свойства в течение определенного срока при наличии оговоренных внешних воздействий. В число показателей надежности входят безотказность (вероятность возникновения отказа при определенных условиях), время наработки на отказ, сохранность, ресурс или срок службы. Применительно к материалам в эту группу показателей включают предел временной усталости, температуростойкость и другие (будут рассмотрены в последующих главах).

Показатели экономического использования позволяют оценить затраты материальных ресурсов, связанные с изготовлением продукции и ее последующим применением. Если речь идет о материалах, то экономические показатели включают в себя и оценку экономической эффективности, возникающей из-за замены ранее использованных материалов на новые, обладающие улучшенными свойствами. Например, пластики с повышенной текучестью в рабочем диапазоне температур позволяют использовать более простые по конструкции, а следовательно, и менее дорогие пресс-формы. Замена быстрорежущей стали на более прочную и износостойкую металлокерамику позволяет выпускать режущий инструмент, имеющий больший ресурс работы. В результате сокращены материальные и временные затраты на переналадку станков, связанные с частой заменой инструмента.

Эргономические показатели позволяют оценить качество продукции с точки зрения приспособленности ее к использованию (эксплуатации) человеком. Обычно данные показатели имеют характер экспертной оценки.

Экологические показатели характеризуют уровень вредных воздействий на природу при использовании промышленной продукции.

Показатели безопасности характеризуют безопасность персонала, использующего или обслуживающего изделие. Для материалов это в первую очередь их токсичность.

Гигиенические показатели: уровень шума, вибрации, излучения, запыленность и др. Очевидно, что эти параметры, характеризующие устройства, определяются также и свойствами материалов, из которых эти устройства изготовлены.

Кроме перечисленных основных показателей используют также антропометрические и физиологические показатели, но они относятся в большей степени к конструкции изделий, а не к материалам, из которых они выполнены.

В частных случаях могут использоваться дополнительные показатели качества, например технологичность, наукоемкость, патентно-правовые и проч.

Качество любой промышленной продукции, исключая soft (объекты интеллектуальной собственности), в значительной степени зависит от свойств примененных в ней материалов. Это обусловлено тем, что требования к качеству материалов и связанных с ними технологий лежат в основе логической последовательности процесса развития техники (рис. 1.2).

Применительно к материалам система управления качеством направлена в первую очередь на обеспечение воспроизводи-

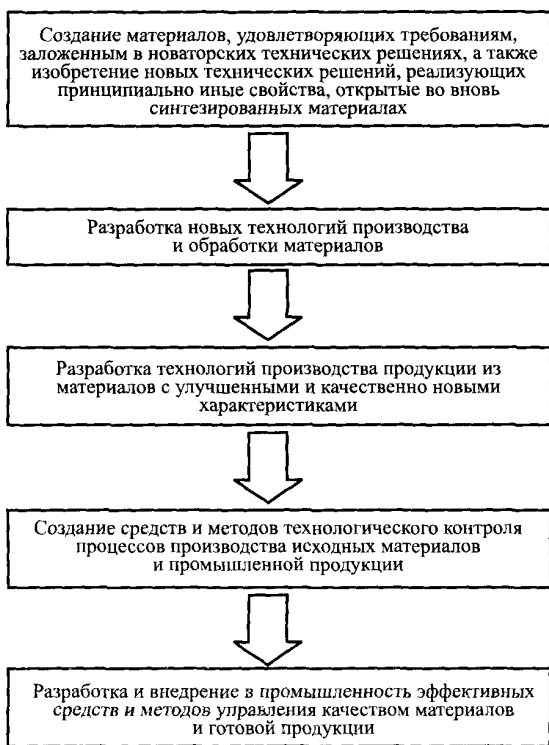


Рис. 1.2. Логика развития объектов техники

сти заданной для данного материала группы свойств и всемерно возможного улучшения показателей этого материала, а также технологических процессов, с ним связанных. Причем разнообразие промышленно применимых материалов и их основных технологических и потребительских свойств огромно. Оставляя в стороне экономические показатели, рассмотрим такой пример: при выпуске полупроводниковых кристаллов не контролируются механические свойства готовой продукции. В то же время выпускающий завод должен обеспечить заданный уровень таких характеристик, как плотность дислокаций в монокристалле, время жизни неравновесных носителей заряда, тип проводимости и ее величину, допустимые уровни концентраций примесей, перечень этих примесей и др. Напротив, при производстве бериллиевых бронз, предназначенных для изготовления упругих элементов в контакторах, система мероприятий по управлению качеством продукции должна обеспечить в первую очередь заданные значения механических свойств выпускаемых сплавов (пределы упругости и прочности, твердость и др.), величину электро- и теплопроводности.

Управление качеством и жизненный цикл продукции. Система управления качеством представляет собой совокупность технических и организационных мер, реализуемых на всех стадиях жизни промышленной продукции от изучения рынка (маркетинговых исследований) и формулирования Технического задания на разработку изделия вплоть до утилизации и переработки продукции в конце срока ее службы (см. рис. 1.1).

Первые четыре этапа (рис. 1.3) относятся к предпроектной и заводской стадии жизненного цикла промышленной продукции. На этом этапе исследуют потребности рынка и возможности предприятия по их удовлетворению. На основании этих исследований вырабатывают требования к перспективной конкурентоспособной продукции, реализация которой могла бы удовлетворить имеющийся спрос. Эти требования излагают в Техническом задании на разработку нового изделия (продукции).

Параллельно с процессом разработки выбирают материалы, свойства которых позволяют реализовать проектируемые параметры перспективного изделия. Основываясь на результатах разработки и учитывая конструктивные и иные особенности опытного образца, отработывают технологию производства, включая и создание системы контроля качества используемых материалов, комплектующих изделий и готовой продукции.

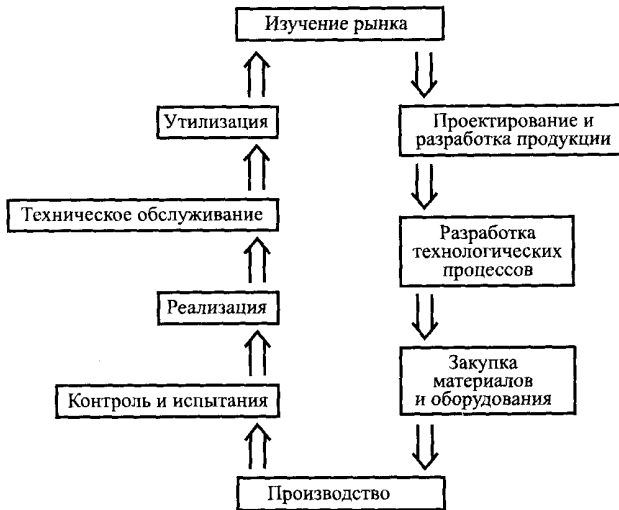


Рис. 1.3. Этапы жизненного цикла промышленной продукции

Вторая стадия жизненного цикла продукции — **производственная**. Она включает в себя собственно производство, контроль качества и реализацию.

Из теории построения систем управления известно, что они призваны решать следующие задачи: стабилизацию; выполнение программы; слежение; оптимизацию.

Система управления качеством на этапе производства (изготовления) продукции решает в первую очередь задачу стабилизации. Эта задача в данном случае заключается в обеспечении соответствия показателей качества продукции тем требованиям, которые были сформулированы в документации на нее (Техническое задание — ТЗ, Технические условия — ТУ, конструкторско-технологическая документация — КТД и др.). Гарантией соблюдения указанных требований является контроль качества выполнения отдельных технологических операций и контроль параметров готовой продукции.

Для контроля качества и приемки изделий предусмотрены следующие категории контрольных испытаний: **приемо-сдаточные; периодические; типовые; сертификационные.**

Все типы испытаний, предусмотренных для данной продукции, и их параметры (периодичность, полнота, метрологические характеристики и проч.) должны быть изложены в ТУ на продукцию.

Приемо-сдаточные испытания предназначены для контроля изготовленной партии изделий на соответствие требованиям ТУ. Изделия, у которых при приемо-сдаточных испытаниях проверяют не все эксплуатационные параметры, подвергаются в процессе хранения и эксплуатации периодическим испытаниям.

Цикличность (раз в месяц, раз в квартал или иное) и объем периодических испытаний (размер выборки из партии и перечень контролируемых параметров) должны быть указаны в ТУ.

Типовые испытания проводят в том случае, если в выпускаемую продукцию планируется ввести конструктивные или технологические изменения. Таким испытаниям подвергаются образцы продукции, подвергшиеся указанным изменениям. Целью типовых испытаний является выяснение допустимости вводимых в изделие или технологию его производства изменений.

Сертификационные испытания проводятся для установления соответствия испытываемых изделий требованиям государственных стандартов и ТУ на данные изделия.

Все перечисленные выше испытания, кроме сертификационных, проводит отдел технического контроля (ОТК). Он является, как правило, самостоятельным структурным подразделением промышленного предприятия.

Сертификационные испытания проводит уполномоченный государством орган по сертификации (испытательный центр). По результатам испытаний он выдает сертификаты и лицензию на применение знаков соответствия. В дальнейшем сертифицированный продукт подвергается периодическим испытаниям и в случае, если очередная проверка выявила отклонения качества продукции от параметров, по которым проводилась сертификация, орган по сертификации приостанавливает или отменяет действия выданных им сертификатов.

Управление качеством на стадии эксплуатации (потребления) промышленной продукции сводится к максимально возможному использованию ее потребительских свойств в соответствии с назначением продукции и областью ее применения. Эти свойства могут полностью или частично утрачиваться под действием субъективных и объективных обстоятельств. Применительно к промышленным материалам эти обстоятельства выглядят следующим образом.

Объективные обстоятельства — деградация под действием внешних воздействий (коррозия металлов вследствие воздействия агрессивных сред, деструкция полимеров под действием

света, снижение прочностных характеристик в результате длительного и/или циклического механического воздействия, изменение структуры материала, инициированное повышением температуры, снижение электрической прочности электроизоляционных материалов при воздействии влажной среды и др.).

К субъективным обстоятельствам можно отнести нарушение правил применения (например, технологии обработки) и хранения.

Утрата одного или нескольких свойств продукции (в частности, деградация характеристик материалов) может привести к отказу изделия, т. е. сделать невозможным выполнение изделием своих функций. Следовательно, на стадии эксплуатации особое внимание в системе управления качеством должно уделяться надежности продукции.

Надежность на стадии эксплуатации поддерживается в основном за счет рациональной организации системы хранения, технического обслуживания и ремонта.

В отношении материалов как промышленных изделий приоритетными являются:

- организация условий хранения (уровень влажности, освещенности, температура, тип и состояние упаковки);
- соблюдение технологической дисциплины (последовательность выполнения технологических операций и их режимов) при изготовлении из материалов деталей и узлов;
- организация технического обслуживания и соблюдения условий использования материалов в составе изделий (смазка рабочих поверхностей в парах трения, антикоррозионная защита поверхностей металлических деталей и проч.).

В процессе эксплуатации изделие последовательно проходит три состояния:

- работоспособное (вероятность выхода из строя близка к нулю);
- предотказное (вероятность отказа резко повышается);
- неработоспособное.

Очевидно, что длительность пребывания изделия в первых двух состояниях (они в сумме составляют срок службы) и соотношение их продолжительностей зависит от:

- надежности изделия (закладывается на этапе проектирования и реализуется на этапе изготовления);
- специфики применения (назначение изделия и внешние условия эксплуатации);

- стратегии обслуживания (перечень работ по техническому обслуживанию и ремонту изделия и совокупность правил проведения этих работ).

Стратегия обслуживания зависит от заложенной на стадии проектирования надежности изделия, а также от специфических особенностей изделия и условий его применения.

Применительно к эксплуатации материалов примером ремонтпригодного изделия может служить стальной кузов автомобиля. Изделие эксплуатируется в течение периода T_1 . Далее выполняют профилактический ремонт кузова, т. е. снимают старое антикоррозионное покрытие, удаляют металл в образовавшихся очагах коррозии, вновь проводят антикоррозионную обработку. После этого изделие в очередной раз запускают в эксплуатацию. Процедуру обслуживания повторяют с заданной цикличностью в течение всего срока службы изделия. Последний может ограничиваться суммарным коррозионным разрушением, накапливающимся в процессе эксплуатации кузова.

В том случае, если изделие не является ремонтпригодным, например микросхема, стратегия ее обслуживания в составе радиоэлектронного узла сводится к контролю и управлению режимом ее эксплуатации (предотвращение подачи на контакты микросхемы вольтовых и токовых сигналов, амплитуды и/или длительности которых превышают допустимый предел, контроль и управление температурным режимом работы).

Следует обратить внимание на то, что факт нахождения изделия в работоспособном, а не в предотказном состоянии, не всегда очевиден для большинства случаев. Поэтому для таких изделий стратегия обслуживания в ряде случаев предусматривает разработку процедуры определения работоспособности, а также выбор критерия (или набора критериев) для количественной оценки работоспособности.

Важность сбалансированной стратегии обслуживания таких изделий определяется как экономическими, так и техническими факторами, в том числе факторами, связанными с безопасностью эксплуатации изделий. Действительно, если проверку работоспособности производить слишком часто, то значительная доля времени будет занята непроизводительными простоями, связанными с выполнением проверок. Такая ситуация снижает производительность изделия и оборудования, в состав которого это изделие входит в качестве комплектующего, и, как результат, ухудшает экономические показатели применения из-

деля. В то же время необоснованно редкие проверки работоспособности приведут к двум негативным последствиям:

- вероятность отказов оборудования возрастет, а следовательно, снизится его экономическая эффективность из-за значительных временных и материальных затрат на проведение ремонтных работ и устранение последствий, вызванных отказом изделия;
- непрогнозируемый отказ оборудования может быть связан с риском для здоровья или жизни людей, риском нанесения ущерба окружающей среде. В этой ситуации оборудование может стать просто опасным для его эксплуатации.

В общем случае задача оптимизации обслуживания продукции, требующей периодического испытания ее работоспособности, может быть сформулирована следующим образом:

- разрабатывают показатели оценки эффективности использования оборудования;
- используя разработанные показатели, оценивают и выбирают оптимальный перечень испытаний работоспособности изделий и объем выборки для испытаний;
- исходя из перечня испытаний и выборки устанавливают оптимальную периодичность проведения испытаний.

Нормативно-правовая база управления качеством. Основные понятия и положения в области управления и обеспечения качества продукции, применяемые в международной и отечественной практике, изложены в документах ИСО, МЭК и Госстандарта РФ.

ИСО (International Organization for Standardization) действует с 1947 г., в ее состав входят национальные органы 130 стран, в том числе и России. Организация создана для содействия глобальной стандартизации. ИСО разрабатывает международные стандарты практически для всех отраслей промышленности, кроме тех, что относятся к компетенции МЭК.

МЭК — Международная электротехническая комиссия, основана в 1906 г. Она призвана содействовать международному сотрудничеству в вопросах стандартизации и смежных проблемах в области электротехники, радиоэлектроники и связи. С момента образования ИСО МЭК стала ее филиалом.

Официальными языками ИСО и МЭК являются английский, французский и русский.

Начиная с 2000 г. и по настоящее время семейство стандартов ИСО основывается на следующих четырех базовых стандартах:

- ИСО 9000. Системы менеджмента качества. Основные положения и словарь;
- ИСО 9001. Системы менеджмента качества. Требования;
- ИСО 9004. Системы менеджмента качества. Рекомендации по улучшению деятельности;
- ИСО 19011. Руководящие указания по проверке систем менеджмента качества и охраны окружающей среды.

Стандарт ИСО 9000 заменил более ранние нормативные документы ИСО 8402-94 и ИСО 9000-1-94.

Стандарт ИСО 9001 объединил в себе ранее действовавшие ИСО 9001, ИСО 9002 и ИСО 9003.

В России стандарты ИСО вводятся так называемым «методом обложки», т. е. делается их аутентичный перевод, они утверждаются под соответствующими названиями и регистрируются по действующим в стране правилам.

Для согласования и систематизации действия всех участников разработки, производства и использования продукции в нашей стране утверждены перечисленные ниже классификаторы:

- Общероссийский классификатор предприятий и организаций (ОКПО);
- Общероссийский классификатор продукции (ОКП);
- Общероссийский классификатор услуг населению (ОКУН);
- Международный классификатор «Товарная номенклатура внешней экономической деятельности» (ТН ВЭД);
- Международный классификатор стран мира.

Законодательной базой управления качеством в России являются следующие государственные законы: «О защите прав потребителей»; «О стандартизации»; «Об обеспечении единства измерений»; «О сертификации продуктов и услуг».

Технической особенностью производства материалов и их дальнейшего промышленного использования является то обстоятельство, что свойства материалов могут кардинальным образом меняться под действием внешних и внутренних факторов (механические нагрузки, тепловое и радиационное воздействие и проч.). Например, два сплава, характеризующиеся одинаковым элементарным составом, подвергшиеся разному тепловому воздействию, могут иметь разную структуру и, как следствие, существенно различающиеся свойства. Поэтому технически грамотное построение системы управления качеством производства и применения промышленных материалов требует не только знаний

исходных свойств материалов, но и ясного представления о тех процессах, в результате протекания которых характеристики материалов могут изменяться. Причем такие изменения могут происходить на всех этапах жизненного цикла продукции.

Контрольные вопросы

1. Что включает в себя понятие «качество» применительно к промышленной продукции?
2. Перечислите факторы, влияющие на качество.
3. Какие показатели используются для характеристики качества продукции?
4. Из каких этапов складывается жизненный цикл промышленной продукции?
5. На какие категории (типы) подразделяются контрольные испытания продукции?
6. Перечислите основные стандарты ИСО.
7. Какие государственные акты составляют законодательную базу управления качеством в России?

ГЛАВА 2. АТОМНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ

Жидкости и твердые тела в отличие от газов находятся в конденсированном состоянии. При этом атомы располагаются ближе друг к другу, чем в газах, что приводит к более сильному их взаимодействию. В результате жидкости и твердые тела имеют постоянный собственный объем (при постоянных температуре и давлении), а твердые тела — и постоянную форму.

Атомы в твердых телах удерживаются силами химических связей. К основным типам связей относятся: ковалентная (гомеополярная), ионная (гетерополярная) и металлическая. Они возникают в результате обмена или объединения валентных электронов.

Типы химических связей

Наиболее прочной является **металлическая** связь. Ее энергия может составлять 10^4 Дж/моль. Слабосвязанные валентные электроны в металлах легко покидают свои атомы и свободно перемещаются в пределах кристалла. Таким образом происходит объединение валентных электронов всех атомов в кристалле.

Металлы можно рассматривать как системы, построенные из расположенных в узлах решетки положительных ионов, образующих «остов» кристалла, и отрицательно заряженного электронного газа, состоящего из коллективизированных валентных электронов. Ионы и электроны связаны электростатическими силами. Существование электронного газа определяет высокую электро- и теплопроводность, пластичность, прочность и другие характерные свойства металлических материалов.

Ковалентная связь образуется в результате обобществления валентных электронов соседних атомов. При этом их электронные облака образуют единое облако, принадлежащее одновременно обоим атомам, и каждый из атомов имеет стабильную двух- или восьмиелектронную конфигурацию внешней электронной оболочки. Ковалентная связь является направленной (обра-

зуется в направлении наибольшей плотности электронного облака). Вещества с типично ковалентной связью: H_2 , O_2 , алмаз, Si, Ge и др. Энергия связи весьма значительна $\sim 10^5$ Дж/моль. Высоки также температура плавления, прочность и твердость.

Ионная связь является результатом электростатического притяжения разноименно заряженных ионов и образуется между атомами элементов с различной электроотрицательностью. При достаточном сближении их электронные оболочки соприкасаются, но взаимного проникновения этих оболочек не происходит. Типично ионная связь образуется между элементами I и VII групп ($NaCl$, CsF и т. д.). В этом случае атом металла отдает валентный электрон и становится положительно заряженным ионом, а атом неметалла его принимает и становится отрицательно заряженным ионом; при этом их внешние электронные оболочки приобретают стабильную восьмиэлектронную конфигурацию. Энергия ионной связи сопоставима с ковалентной. Ионные соединения отличаются, как правило, высокой температурой плавления, твердостью, прочностью и низким температурным коэффициентом линейного расширения. Все электроны в ионных кристаллах локализованы на орбиталях отдельных атомов и не могут принимать участие в электропроводности, поэтому ионные кристаллы являются изоляторами.

Связь Ван-дер-Ваальса — наиболее слабая химическая связь, которая сводится к электростатическому взаимодействию между атомами, ионами и молекулами в веществе. Ее энергия на два порядка ниже энергии ионной и ковалентной связей. Она обусловлена взаимным влиянием полей электронов, движущихся вокруг ядер соседних атомов. При образовании связи Ван-дер-Ваальса не происходит ни обобществления, ни обмена электронами, имеет место лишь действие сил притяжения между молекулами или атомами, являющимися малыми диполями. Образование диполей в атоме или молекуле происходит из-за того, что центр отрицательных зарядов — электронов — может не совпадать с ядром, имеющим положительный заряд. Силы Ван-дер-Ваальса быстро убывают с увеличением расстояния между атомами.

Аморфные и кристаллические тела

В зависимости от степени упорядочения атомов твердые тела можно разделить на два класса — кристаллические и аморфные (рис. 2.1).

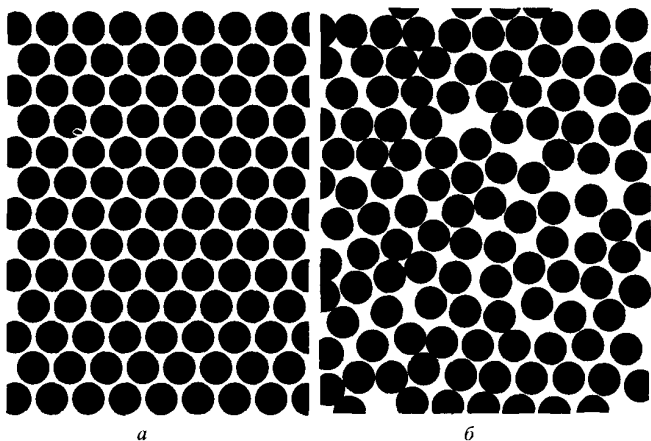


Рис. 2.1. Кристаллические (а) и аморфные (б) тела

Для аморфных твердых тел (рис. 2.1, б) характерны изотропность свойств и отсутствие определенной температуры плавления. Изотропность свойств аморфных тел проявляется в том, что характеристики их тепло- и электропроводности, прочности, теплового расширения, скорости роста, травления и т. д. не зависят от направления, в котором они измеряются. При повышении температуры аморфные твердые тела размягчаются и постепенно в некотором интервале температур переходят в жидкое состояние. В аморфных твердых телах отсутствует дальний порядок — строгая периодическая повторяемость атомов в пространстве, — однако им присущ так называемый ближний порядок, наблюдаемый в пределах первой координационной сферы (составленной всеми соседними атомами, ближайшими к данному), т. е. соблюдающийся лишь на расстояниях 0,5–1,0 нм.

подавляющее большинство твердых тел имеет кристаллическое строение (рис. 2.1, а). Кристаллическим твердым телам присущ дальний порядок, когда правильное упорядоченное расположение атомов в пространстве распространяется не только на ближайших соседей, но и на соседей, находящихся на более далеком расстоянии. При этом атомы образуют пространственную кристаллическую решетку. В идеальной кристаллической решетке атомы расположены в строго определенном геометрическом порядке. Кристаллическое состояние твердого тела более стабильно, чем аморфное. Например, при нагреве, длительной выдержке при комнатной температуре, иногда при деформации

твердые тела переходят частично или полностью из аморфного состояния в кристаллическое. В отличие от аморфных кристаллические твердые тела сохраняют свою форму при нагреве. Их плавление и переход в жидкое состояние происходит при определенной температуре (температуре плавления).

Для описания кристаллического строения твердых тел пользуются понятием *кристаллической решетки*. Она представляет собой пространственную сетку, в узлах которой располагаются атомы, ионы или молекулы, образующие твердое тело. В идеальной кристаллической решетке атомы расположены в строго определенном геометрическом порядке. Идеальную кристаллическую решетку можно построить путем многократного повторения с последовательной трансляцией (переносом в пространстве) в трех направлениях так называемых элементарных ячеек, которые являются первичными звеньями кристаллической решетки.

Элементарная ячейка — это наименьший объем кристалла, который еще передает характерные особенности кристаллической решетки. Элементарная ячейка представляет собой элементарный параллелепипед, стороны которого принимают за оси координат кристалла (x , y , z), а наименьшие расстояния между узлами вдоль осей x , y и z обозначают соответственно a , b , c и называются параметрами, или периодами решетки. Геометрически возможно существование 14 типов кристаллических решеток.

По расположению атомов в элементарной ячейке кристаллические решетки подразделяются на простые и сложные.

В простых (примитивных) решетках атомы располагаются только по вершинам ячейки, т.е. на долю каждой из них приходится один атом.

Сложными называются решетки, в которых на долю каждой ячейки приходится более одного атома. К часто встречающимся сложным решеткам относятся следующие тетрагональные решетки:

- объемно-центрированные, в которых атомы располагаются в вершинах и в центре параллелепипеда;
- гранецентрированные — решетки с атомами, расположенными в вершинах и в центрах всех граней параллелепипеда;
- базоцентрированные, имеющие атомы в вершинах и в центрах противоположных граней параллелепипеда.

Существуют также решетки с гексагональной симметрией.

Среди промышленных металлов наиболее распространенными являются следующие типы кристаллических решеток (рис. 2.2):

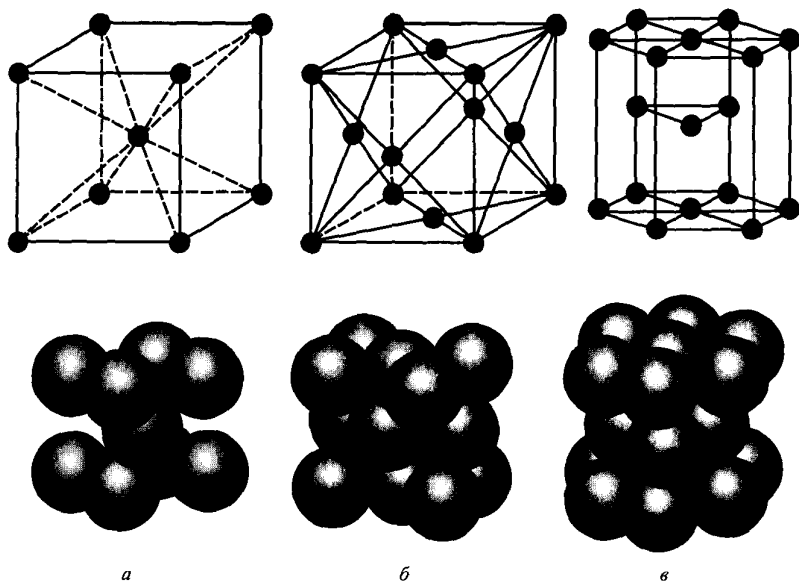


Рис. 2.2. Типы наиболее распространенных кристаллических решеток и схемы упаковки атомов:

a — объемно-центрированная кубическая; *б* — гранецентрированная кубическая; *в* — гексагональная плотноупакованная

— кубическая объемно-центрированная (ОЦК решетка, рис. 2.2, *a*) (координационное число — количество ближайших к данному атому соседних атомов — равно 8): Na, V, Nb, Cr, Ta, Mo, W, Li, β -Ti, Ba, Cs, Rb и др.;

— кубическая гранецентрированная (ГЦК решетка, рис. 2.2, *б*) (координационное число равно 12): Cu, Al, Pt, Pb, Ag, Au, Ni и др.;

— гексагональная плотноупакованная (ГПУ решетка, рис. 2.2, *в*) (координационное число равно 12): Mg, Zn, Hf, Re, α -Ti, Be, Co, Zr, Cd и др.

ГЦК и ГПУ решетки являются плотноупакованными, они имеют наивысший коэффициент компактности (отношение объема, занимаемого атомами в элементарной ячейке, к ее полному объему), равный 0,74. Для сравнения, у ОЦК решетки коэффициент компактности равен 0,68, у решетки типа алмаза — 0,34.

Металлы, обладающие полиморфизмом, кристаллизуются в нескольких решетках, например Fe_{α} -ОЦК, Fe_{γ} -ГЦК.

Важнейшие элементарные полупроводники, такие как кремний и германий, имеют кристаллическую структуру типа алмаза, а многие полупроводниковые соединения типа A^2B^6 или A^3B^5 (например, CdS, CdTe, GaAs, GaP, InSb, InP, AlP, AlSb, α -ZnS и др.) имеют структуру типа сфалерита. В этих решетках каждый атом окружен четырьмя соседними, расположенными в вершинах правильного тетраэдра (координационное число равно 4).

На рис. 2.3 показаны кристаллические решетки алмаза (рис. 2.3, а) и сфалерита (рис. 2.3, б).

В решетке алмаза атомы занимают все узлы ГЦК-ячейки, а также центры половины октантов (один из октантов на рис. 2.3, а выделен пунктирными линиями), на которые можно разбить куб, причем заполненные и незаполненные октанты чередуются в шахматном порядке: рядом с заполненным октантом — незаполненный, под незаполненным — заполненный и т. д. Решетку алмаза можно представить как две гранецентрированные кубические решетки, вставленные одна в другую со смещением на четверть телесной диагонали кубической ячейки.

Отличие элементарной ячейки сфалерита от ячейки алмаза в том, что в алмазе все атомы одинаковы, а в сфалерите атомы одного сорта (например, галлия) занимают узлы ГЦК-ячейки, а атомы другого сорта (например, фосфора) — центры четырех октантов.

Весьма распространены в природе также химические соединения со структурой каменной соли NaCl (рис. 2.4). Структуру типа NaCl можно описать как две ГЦК решетки, вставленные в друг друга так, что вершины ячеек структуры А расположены в центрах ребер ячеек структуры В.

Структуру типа NaCl имеют все галогениды щелочных металлов (за исключением CsCl, CsBr и CsI), многие сульфиды, селениды и теллуриды магния, кальция, стронция, бария, свинца, марганца, оксиды переходных элементов TiO, MnO,

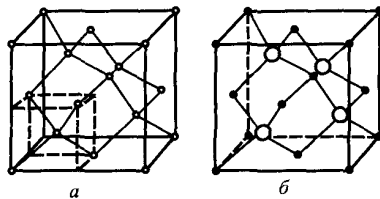


Рис. 2.3. Кристаллические решетки алмаза (а) и сфалерита (б)

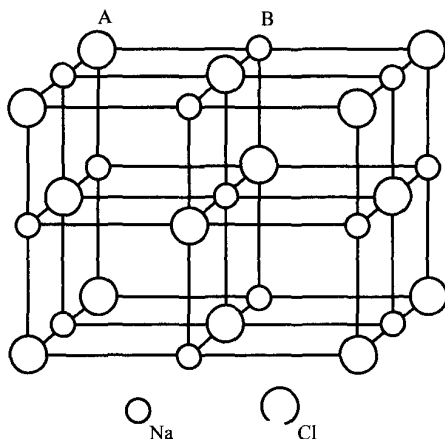


Рис. 2.4. Структура каменной соли

FeO, MgO, карбиды и нитриды некоторых переходных металлов, например TiC, TiN, TaC, ZrC, ZrN, UN, UC, галоиды серебра AgCl, AgBr, AgF.

Для некоторых кристаллических веществ характерно явление *изоморфизма*: это означает, что разные, но близкие по химической природе вещества, имеющие близкие значения атомных радиусов, т.е. расположенные недалеко друг от друга в Периодической таблице, имеют одинаковый тип кристаллической решетки. Например, Ag и Au; Ge и Si. Химические соединения также могут быть изоморфны, например Cr_2O_3 и Al_2O_3 .

Одно и то же вещество при разных температурах может иметь разные кристаллические решетки. Такое явление называется *полиморфизмом* и характерно как для элементарных веществ, таких как Fe, Ti, Sn и других, так и для химических соединений, например для Al_2O_3 .

Индексы Миллера

В кристаллографии принято обозначать положения атомов в узлах кристаллической решетки, кристаллографические направления и плоскости с помощью так называемых индексов Миллера (рис. 2.5).

И н д е к с ы у з л а. Положение любого узла кристаллической решетки относительно произвольно выбранного начала ко-

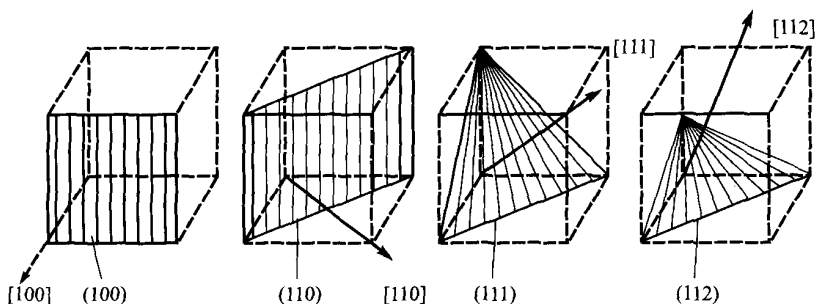


Рис. 2.5. Индексы Миллера в кубической решетке

ординат определяют заданием его координат (x, y, z) . Для одной элементарной ячейки эти координаты равны периодам решетки a, b, c соответственно. Для удаленной от начала координат ячейки координаты узла определяют как $x = ma, y = nb, z = pc$, где m, n, p — целые числа.

Если за единицу измерения длин вдоль осей принять величины a, b, c , то координаты узла будут m, n, p . Они называются индексами узла и записываются $[[mnp]]$.

Индексы плоскости. Для какой-либо плоскости индексы Миллера представляют собой обратные отношения отрезков, отсекаемых искомой плоскостью на координатных осях, к трансляциям (единичным отрезкам) элементарной ячейки.

Порядок определения индексов Миллера для любой кристаллографической плоскости следующий:

- 1) выбирают начало координат для данной кристаллической решетки;
- 2) определяют точки пересечения плоскости с координатными осями, измеряют длины отрезков m, n, p , отсекаемых плоскостью на этих осях, в масштабе элементарной трансляции вдоль соответствующей оси;
- 3) находят обратные значения величин $1/m, 1/n, 1/p$;
- 4) приводят их к виду наименьших дробей с общим знаменателем;
- 5) отбрасывают общий знаменатель и записывают полученные индексы Миллера h, k, l в круглых скобках (hkl) .

Если плоскость отсекает на координатных осях отрицательные отрезки, то над соответствующим индексом ставится знак «минус».

И н д е к с ы н а п р а в л е н и я. При определении индексов Миллера для кристаллографического направления строится прямая в требуемом направлении таким образом, чтобы начало отрезка находилось в начале координат. Индексами направления будут три наименьшие кратные целые числа, представляющие собой отношения проекций искомой прямой на три координатные оси к трансляциям (единичным отрезкам) элементарной ячейки. Индексы направлений обозначают через u , v , w и заключают в квадратные скобки $[uvw]$.

Для записи с помощью индексов Миллера группы кристаллографически эквивалентных плоскостей и направлений используют соответственно фигурные $\{ \}$ и угловые $\langle \rangle$ скобки.

Например, семейство плоскостей (100) , (010) , (001) может быть обозначено как $\{100\}$, а направлений $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[11\bar{1}]$ — как $\langle 111 \rangle$.

Для определения кристаллографических индексов плоскостей и направлений в гексагональной решетке используется система индексов Миллера — Бравэ; она имеет четыре оси (рис. 2.6). По сравнению с системой Миллера здесь появляется дополнительная ось u , при этом направление $-u$ находится между направлениями $+x$ и $+y$.

Вертикальная ось z перпендикулярна базисной плоскости, а три остальные лежат под углом 120° одна к другой вдоль трех плотноупакованных направлений. Для определения индексов плоскости находят величины, обратные длинам отрезков, отсекаемых ею на всех четырех осях. Далее, приведя полученные числа к наименьшему кратному, получают индексы типа $(hkil)$, причем первые три индекса связаны между собой простым соотношением:

$$i = -(h + k).$$

Из рис. 2.6 видно, что так называемая базисная плоскость имеет индексы в системе Миллера (001) , а в системе Миллера—Бравэ (0001) . Плоскость, проходящая через узлы $f1, f2, f3$ и $f4$, имеет соответственно индексы (100) и $(10\bar{1}0)$.

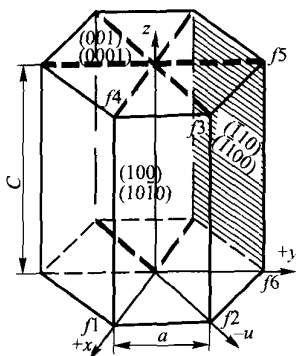


Рис. 2.6. Примеры индцирования кристаллографических плоскостей в гексагональной решетке

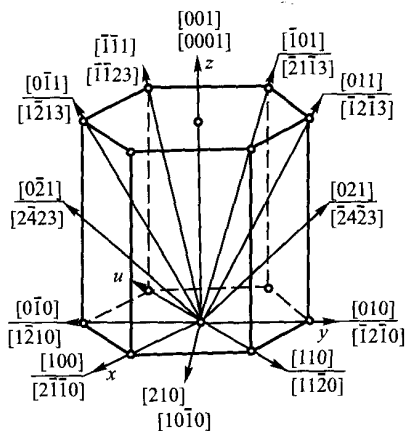


Рис. 2.7. Примеры индцирования кристаллографических направлений в гексагональной решетке

Для нахождения индексов направлений в гексагональной решетке также используют четыре индекса $[u\ v\ t\ w]$, так что

$$t = -(u + v).$$

Направление переносится параллельно самому себе в начало координат, из любой его точки опускают перпендикуляры на четыре кристаллографические оси и полученные числа уменьшают до простых целых.

На рис. 2.7 даны примеры индцирования направлений в гексагональной решетке. Например, направление вдоль оси x имеет индексы $[2\bar{1}\ 10]$, вдоль оси y — $[\bar{1}210]$ и т. д. Из рис. 2.7 также можно видеть целесообразность использования четырехиндексной системы обозначения направлений по сравнению с трехиндексной: эквивалентные плоскости и направления описываются разными комбинациями, с учетом знаков, одних и тех же индексов $\{hkl\}$ и $\langle uvw \rangle$ (структурно эквивалентные направления должны иметь подобные индексы Миллера).

Анизотропия свойств кристаллов

Разные кристаллографические направления и плоскости заполнены атомами с различной плотностью, например направления $[100]$ и $[111]$, плоскости (100) и (110) в ОЦК решетке. Вследствие этого одно и то же векторное свойство, измеренное в разных на-

правлениях, имеет разные значения. Векторными свойствами являются электро- и теплопроводность, оптические, механические и магнитные свойства, скорость роста и травления и т. д. Анизотропия механических свойств, например, проявляется в способности кристаллов слюды раскалываться на тонкие пластинки, что обусловлено разным значением прочности в двух перпендикулярных направлениях. Анизотропия скорости роста кристалла из расплава или раствора определяет его правильную форму.

Скалярные свойства (температура плавления, теплоемкость, плотность и т. д.) не зависят от направления их измерения в кристалле.

Анизотропия кристаллов учитывается при производстве и обработке различных монокристаллов (полупроводников, кварца и т. д.), которые выращивают и вырезают в определенных кристаллографических направлениях для получения нужных свойств.

Кристаллизация

Монокристаллы и поликристаллические тела. Кристаллизацией называется переход системы из жидкого состояния в твердое при понижении температуры. Она заключается в зарождении в объеме расплава центров кристаллизации и их росте до тех пор, пока весь расплав не закристаллизуется (рис. 2.8).

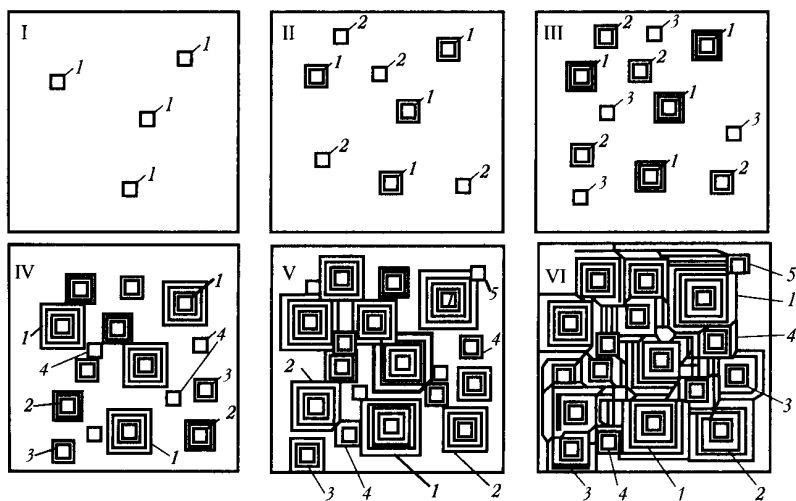


Рис. 2.8. Схема процесса кристаллизации:

I—VI — стадии кристаллизации; 1—5 — образовавшиеся на этих стадиях кристаллиты

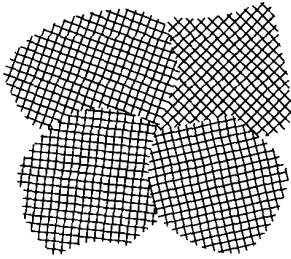


Рис. 2.9. Схема строения поликристаллического тела

Монокристалл представляет собой один крупный кристалл, растущий из одного центра кристаллизации при охлаждении расплава с низкой скоростью. Часто для выращивания монокристаллов применяют искусственный центр кристаллизации — так называемую «затравку».

Поликристаллические тела получают при быстром охлаждении расплава, когда в нем возникает много центров кристаллизации, из которых образуются произвольно ориентированные мелкие кристаллики, называемые *кристаллитами* или *зернами* (рис. 2.8). Форма растущих кристаллитов правильна и подобна форме центров кристаллизации. Форма кристаллитов после окончания кристаллизации искажается из-за деформации их границ (рис. 2.9). Хаотическая ориентация кристаллитов приводит к статистической изотропности — *квазиизотропности* векторных свойств, т.е. поликристаллическое тело в целом изотропно, хотя каждый его кристаллит анизотропен.

Иногда зерна в поликристаллическом теле получают преимущественную ориентацию в каком-либо направлении — так называемую *текстуру*. Образование текстуры происходит, например, при пластической деформации (прокатке, протяжке, волочении). Текстурованные материалы анизотропны.

Реальные кристаллы

Дефекты кристаллического строения. Выше предполагалось, что кристаллические структуры не содержат каких-либо дефектов. В реальных же кристаллах всегда содержатся дефекты (несовершенства) кристаллического строения.

Дефекты кристаллического строения материалов подразделяются по геометрическим признакам на точечные (нульмерные), линейные (одномерные), поверхностные (двумерные) и объемные (трехмерные).

Точечными являются дефекты, которые малы во всех трех измерениях, их размеры не превышают одного или нескольких межатомных расстояний.

К точечным дефектам относятся вакансии, междоузельные атомы, примесные атомы, небольшие скопления перечисленных дефектов, центры окраски.

Линейные дефекты имеют малые размеры (не более нескольких параметров решетки) в двух измерениях и большую протяженность (которая может быть соизмерима с длиной кристалла) в третьем измерении. К ним относятся дислокации и длинные цепочки точечных дефектов.

Поверхностные дефекты имеют макроскопические (т. е. значительно превышающие параметр решетки) размеры в двух измерениях и малые (не более нескольких межатомных расстояний) в третьем измерении. К ним относятся границы зерен и субзерен, двойниковые границы, межфазные границы, дефекты упаковки, поверхности кристалла.

Объемные (трехмерные) дефекты имеют макроскопические размеры (т. е. значительно превышающие параметр решетки) во всех трех измерениях. Объемными дефектами в кристаллах являются поры, трещины, включения второй фазы, крупные скопления точечных дефектов.

Точечные дефекты. Простейшими точечными дефектами являются вакансии, междоузельные и примесные атомы.

Вакансией называется пустой, не занятый атомом, узел кристаллической решетки. Междоузельным атомом называется атом, находящийся в позиции между соседними узлами кристаллической решетки, т.е. в междоузельном положении. При встрече вакансии и междоузельного атома они аннигилируют — находящийся ранее в междоузельном положении атом занимает позицию в свободном узле кристаллической решетки, и дефект перестает существовать.

Энергия образования вакансии E_{0v} составляет для различных металлов около 1 эВ, междоузельных атомов $E_{0i} \sim 3,5-6$ эВ. В элементарных полупроводниках Si, Ge, имеющих решетку алмаза (неплотноупакованную, с коэффициентом компактности 0,34), разница в энергиях образования вакансий и междоузельных атомов не столь значительна; по данным различных исследований для кремния $E_{0v} \approx 2,5-3$ эВ, $E_{0i} \approx 4-4,5$ эВ, для германия $E_{0v} \approx 2-2,3$ эВ, $E_{0i} \approx 3-3,5$ эВ. Для практических расчетов равновесную концентрацию точечных дефектов в образце, имеющем температуру T , можно оценить из выражения:

$$c_d \sim \exp[-E_0/(kT)],$$

где c_d — концентрация дефекта (вакансии, либо междоузельного атома); E_0 — энергия образования дефекта; k — постоянная Больцмана; T — температура.

Из данного выражения видно, что концентрация точечных дефектов быстро увеличивается по мере повышения температуры.

Отметим, что концентрация точечных дефектов в кристаллических материалах может значительно превышать равновесную, определяемую данным выражением. Такого пересыщения дефектами можно добиться при облучении тяжелыми частицами, при пластической деформации или закалке кристаллических материалов. Например, при закалке металлов (нагрев образца до высокой температуры с последующим резким охлаждением) образуется лишь большое количество неравновесных вакансий, которые (при условии их достаточной подвижности) могут объединяться в более крупные комплексы — ди-, три-, тетравакансии, дислокационные петли вакансионного типа, вакансионные поры с радиусом в несколько нанометров и даже десятков нанометров.

Причину заметной разницы в значениях энергий образований вакансии и междоузельного атома в плотноупакованных кристаллических решетках можно понять из рассмотрения процессов образования точечных дефектов. На рис. 2.10 показана схема образования так называемой пары Френкеля (или дефекта Френкеля) в кристаллической решетке, когда атом, покинувший свое место (узел) в решетке, занимает междоузельное положение, оставляя на своем прежнем месте (узле) вакансию. В результате в кристалле образуется пара дефектов — вакансия и междоузельный атом (пара Френкеля). Очевидно, что образование междоузельных атомов в плотноупакованной кристаллической решетке затруднено, поскольку атомы больших размеров должны внедряться в относительно малые междоузельные промежутки.

Образование только вакансий происходит по другому механизму — механизму Шоттки (рис. 2.11).

Вакансии могут образовываться на поверхности кристалла, на поверхностях раздела, на границах зерен или на дислокациях. Атом, покинувший свое узловое место в кристаллической решетке, выходит на поверхность кристалла (рис. 2.11, а) или на границу зерна, оставляя за собой вакансию. Далее образовавшаяся на поверхности кристалла вакансия меняется местами с одним из соседних атомов следующего слоя, т.е. уже покинутый атомом узел решетки становится вакансией (рис. 2.11, б). Так вакансия может оказаться в объеме кристалла.

Рис. 2.10. Пара Френкеля (дефект Френкеля) — вакансия и междоузельный атом в кристаллической решетке

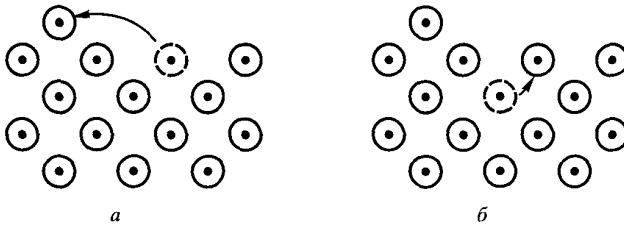


Рис. 2.11. Образование вакансий по механизму Шоттки

В кристаллах, содержащих положительно и отрицательно заряженные атомы (ионы) — ионных кристаллах, — вакансии образуются парами, т.е. ввиду необходимости соблюдения электронейтральности противоположно заряженные ионы удаляются в равных количествах, что приводит к образованию пар анионных и катионных вакансий (дефектов Шоттки).

Отметим, однако, что в определенных условиях в ионных кристаллах (типа NaCl) существует локальная нескомпенсированность заряда вокруг некоторых вакансий. В связи с этим, например, избыточный электрон может быть захвачен нескомпенсированной по отрицательному заряду вакансией (анионной вакансией), что приводит к возникновению в ионном кристалле так называемого F-центра (центра окраски).

Ц е н т р ы о к р а с к и представляют собой дефекты кристаллической решетки, поглощающие видимый свет. Они могут быть получены различными способами — введением в ионный кристалл химических примесей, введением избыточного по сравнению со стехиометрическим составом количества щелочного металла в щелочно-галогидном кристалле, облучением ионного кристалла рентгеновскими и гамма-лучами, электронами и нейтронами. F-центр, с которым связана основная полоса в спектре поглощения (F-полоса), является простейшим центром окраски.

Помимо F-центров, связанных с захватом анионной вакансией электрона, существуют также центры окраски дырочного типа, например V-центры, образующиеся при воздействии на щелочно-галогидные кристаллы (ЩГК) рентгеновского излучения. Связанные с V-центрами полосы поглощения смещены от полосы поглощения F-центров в фиолетовую часть спектра. Наиболее известны V_K -центр, представляющий собой комбинацию дырки с двумя соседними анионами (молекулярный ион вида X_2^-), и H-центр, который рассматривается как молекуляр-

ный ион типа X_2^- , находящийся на месте аниона X^- . Образование центров окраски может приводить к изменению цвета кристалла. Например, бесцветные кристаллы каменной соли при образовании F-центра могут окрашиваться в желтый цвет.

Большая легкость образования вакансий по сравнению с междоузленными атомами отнюдь не означает большую легкость их передвижения (миграции) по объему кристалла. Например, энергия миграции собственных междоузельных атомов в реальных металлических решетках существенно меньше энергии миграции вакансий. Дело в том, что в междоузлиях, например, в ГЦК, ГПУ и ОЦК решетках располагаются лишь внедренные примесные атомы малого радиуса (H, He, C, O). Собственные же междоузельные атомы в плотных решетках часто располагаются в виде так называемых гантелей, вытесняя из узла какой-либо атом и образуя с ним пару (*гантель*), симметричную относительно узла (центра тяжести гантели) кристаллической решетки (рис. 2.12).

В ГЦК решетке ось гантели направлена вдоль направлений $\langle 001 \rangle$, в ОЦК — вдоль $\langle 110 \rangle$, в ГПУ решетке — вдоль оси «с».

Миграция атомов, находящихся в гантельной конфигурации, иллюстрируется на рис. 2.13 на примере ГЦК решетки. Элементарный акт миграции гантели происходит путем перемещения центра ее тяжести в позицию ближайшего соседа, при этом ось гантели поворачивается на 90° . Энергия активации миграции междоузельных атомов E_{mi} по гантельному механизму в ГЦК металлах составляет примерно 0,1 эВ. В то же время энергия миграции вакансий E_{mv} по механизму обмена вакансии с узловым атомом кристаллической решетки (рис. 2.14) в ГЦК металлах составляет примерно 0,9—1 эВ.

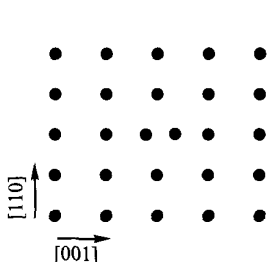


Рис. 2.12. Гантельная конфигурация (плоскость (110) ГЦК решетки)

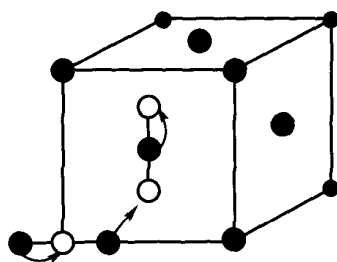


Рис. 2.13. Элементарный акт миграции гантельной конфигурации в ГЦК решетке

Как видно из рис. 2.14, миграция вакансии из узла В в соседний узел А есть, по существу, встречное движение атома из узла А в вакансию В. Этому движению препятствуют силы отталкивания других соседних атомов. Следовательно, для перехода атома из узлового положения в вакантный узел (а вакансии — соответственно во встречном направлении) необходима затрата определенной энергии, преодоление энергетического барьера. Высота этого энергетического барьера определяет энергию миграции вакансии E_{mv} .

Энергия миграции дивакансий (комплекса из двух соседних вакансий) примерно вдвое меньше, чем моновакансий. Соответственно меньшее значение по сравнению с E_{ov} моновакансии имеет и энергия образования дивакансии. Однако концентрация дивакансий в кристаллах при невысоких температурах существенно ниже, чем концентрация моновакансий. Даже при очень высоких температурах, близких к температуре плавления, в условиях термодинамического равновесия концентрация дивакансий составляет не более 20 % общей концентрации вакансий.

Одной из возможных равновесных конфигураций междоузельного атома является *кроудион* (рис. 2.15).

Кроудион представляет собой уплотненную цепочку (сгущение) атомов вдоль некоторого плотноупакованного направления (в ГЦК решетке — $\langle 110 \rangle$, в ОЦК — $\langle 111 \rangle$), содержащую на участке в 5—10 межатомных расстояний один лишний атом. Кроудионная конфигурация обладает высокой подвижностью. Перемещение кроудиона происходит вдоль направления атомного ряда его локализации путем эстафетных перемещений атомов.

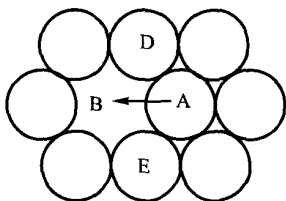


Рис. 2.14. Перемещение атома при миграции вакансии в плотноупакованном кристалле

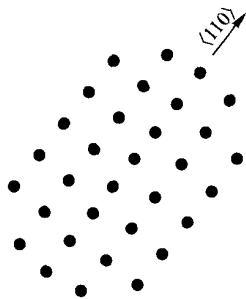


Рис. 2.15. Кроудион вдоль оси $\langle 110 \rangle$ в плоскости (001) ГЦК решетки кристалла

Примесные атомы в кристаллической структуре материалов также являются точечными дефектами. В зависимости от занимаемого ими места в кристаллической решетке различают *примесные атомы замещения*, когда примесный атом находится в узле решетки (т.е. матричный узловый атом замещается примесным атомом), и *примесные атомы внедрения* (когда примесный атом занимает место между узлами кристаллической решетки, подобно собственным междуузельным атомам) (рис. 2.16).

Миграция примесных атомов замещения идет по вакансионному механизму, т.е. путем их обмена местами с вакансией, а миграция примесных атомов внедрения может идти или непосредственно по междуузлиям при их перескоке из одной кристаллографической пустоты в другую, или же по гантельному механизму, когда примесный атом внедрения образует смешанную гантель с узловым матричным атомом, вытесняя его из узлового положения. Очевидно, что прямая миграция примесных атомов внедрения по междуузлиям кристаллической решетки реализуется для атомов примеси малых размеров (водород, углерод, азот и др.).

Большой подвижностью могут обладать сильносвязанные комплексы «вакансия — примесный атом замещения», когда примесный атом не ждет подхода вакансии, а всегда имеет ее рядом с собой. Разумеется, в процессе миграции такого комплекса участвуют также соседние узловые атомы, которые обмениваются местами с вакансией комплекса.

Дислокации. Согласно В.Т. Риду, дислокацией называется линейное несовершенство, образующее внутри кристалла границу зоны сдвига. Эта граница отделяет в плоскости скольжения ту часть кристалла, где пластический сдвиг уже прошел, от той части, где он еще не начинался. Дислокации характеризуются макроскопической протяженностью и малым (порядка 3—5 пе-

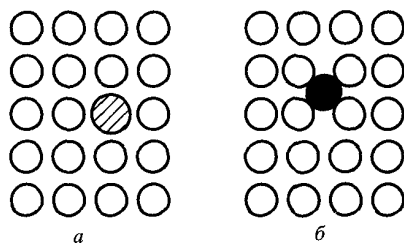


Рис. 2.16. Примесные атомы — замещения (а) и внедрения (б) в кристаллической решетке

риодов решетки) поперечным сечением. В связи с этим существует также понятие о дислокационных трубках (ядрах дислокаций), внутри которых сильно искажено правильное периодическое расположение атомов. Простейшими видами дислокаций являются краевая и винтовая дислокации.

Краевую дислокацию (рис. 2.17) можно представить как границу (край) «лишней» атомной полуплоскости (ее называют экстраплоскостью), вставленной между плоскостями идеального кристалла. Положение ядра краевой дислокации соответствует линии $I-I$.

Если экстраплоскость вставлена сверху в кристалл, то краевая дислокация называется положительной, а если снизу — то отрицательной. Положение центра ядра краевой дислокации обозначается значками \perp (если дислокация положительная) или Υ (если краевая дислокация отрицательная). Разноименные дислокации, движущиеся в одной плоскости скольжения, при встрече взаимно уничтожаются (аннигилируют).

Винтовая дислокация (рис. 2.18) образуется в том случае, когда граница неполного сдвига (дислокация CD) оказывается параллельной направлению (вектору) сдвига τ .

Кристалл, содержащий винтовую дислокацию, можно представить состоящим не из параллельных атомных плоскостей, а как бы из одной атомной плоскости, закрученной вокруг дислокации, как винтовая лестница. Ось этого винта CD (рис. 2.18) и есть линия

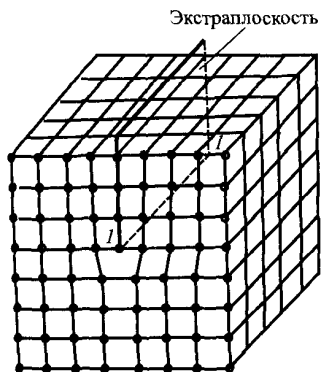


Рис. 2.17. Краевая дислокация $I-I$ в кристаллической решетке

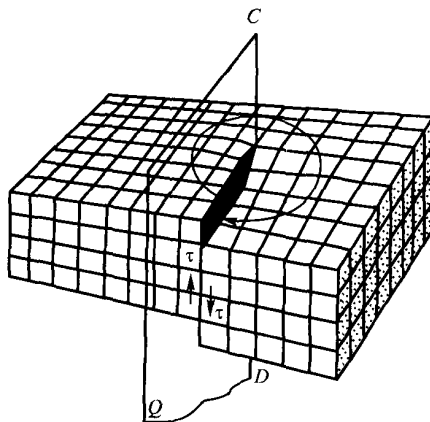


Рис. 2.18. Винтовая дислокация CD , образованная в кристалле в результате неполного сдвига по плоскости Q

винтовой дислокации. Различают правовинтовые и левовинтовые дислокации. Правовинтовыми называются дислокации, для которых движение по винтовой атомной плоскости сверху вниз осуществляется по часовой стрелке (см. рис. 2.18). Если дислокация левовинтовая, то обход вокруг нее по спирали с верхнего горизонта на нижний осуществляется против часовой стрелки.

Важнейшей характеристикой дислокации является *вектор Бюргерса* \vec{b} , характеризующий степень искаженности кристаллической решетки вокруг дислокации. Он определяет, например, энергию дислокации, силу, действующую на дислокацию, величину связанного с дислокацией сдвига. Так, энергия дислокации:

$$E = \alpha G b^2 l,$$

где $\alpha = 0,5-1,0$; G — модуль сдвига; l — длина дислокации.

Сила, действующая на единицу длины дислокации, направлена перпендикулярно линии дислокации и представляет собой произведение двух величин: вектора Бюргерса \vec{b} и проекции касательного напряжения τ на направление вектора Бюргерса.

Для графического определения вектора Бюргерса дислокации вокруг данной дислокации, начиная например, от атома A , проводят произвольный замкнутый контур (контур Бюргерса), переходя последовательно от атома к атому. Такой контур вокруг краевой дислокации, расположенной перпендикулярно плоскости чертежа, показан на рис. 2.19, a .

Затем точно такой же путь необходимо пройти в идеальном кристалле без дислокации (рис. 2.19, b). Как видно из рис. 2.19, b , контур Бюргерса в идеальном кристалле оказался незамкнутым. Вектор \vec{b} , равный отрезку AB , который необходим для того, чтобы

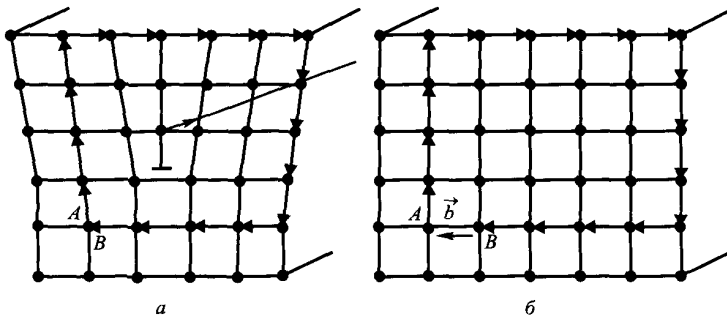


Рис. 2.19. Построение контура Бюргерса для краевой дислокации:
 a — реальный кристалл с дислокацией; b — идеальный кристалл

замкнуть контур, и есть вектор Бюргера. Видно, что вектор Бюргера краевой дислокации перпендикулярен линии дислокации.

Схема построения контура Бюргера для винтовой дислокации представлена на рис. 2.20. Определение вектора Бюргера винтовой дислокации проводится аналогично тому, как это выполнялось для краевой дислокации. Из рис. 2.20 видно, что вектор Бюргера винтовой дислокации параллелен линии дислокации.

В общем случае дислокации не обязательно должны быть прямолинейными, т. е. линия дислокации может образовывать произвольный угол φ с вектором Бюргера. Такие криволинейные дислокации называются смешанными (смешанная дислокация может быть и замкнутой линией с вектором Бюргера, лежащим в плоскости петли дислокаций).

При этом можно выделить краевую и винтовую компоненты вектора Бюргера $\vec{b}_{см}$ смешанной дислокации ($b_{кр} = b_{см} \sin \varphi$, $b_{в} = b_{см} \cos \varphi$), тогда

$$\vec{b}_{см} = \vec{b}_{кр} + \vec{b}_{в} \text{ и } |\vec{b}_{см}| = \sqrt{b_{кр}^2 + b_{в}^2}.$$

Пример образования в кристалле смешанной дислокации показан на рис. 2.21.

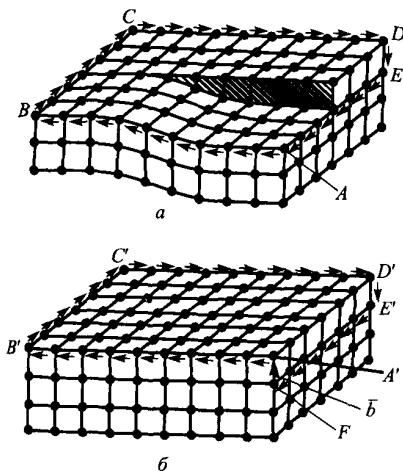


Рис. 2.20. Построение контура Бюргера для винтовой дислокации:

a — замкнутый контур в реальном кристалле с дислокацией; *б* — разомкнутый контур в идеальном кристалле

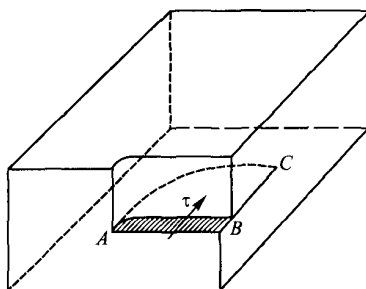


Рис. 2.21. Смешанная дислокация AC, образованная в кристалле в результате сдвига

Важнейшее свойство вектора Бюргерса — то, что он является инвариантом дислокации, т.е. он остается постоянным вдоль всей линии дислокации (хотя ориентация дислокации в различных ее участках может меняться) и сохраняется при движении дислокации. Из условия инвариантности вектора Бюргерса вдоль линии дислокации следует, что дислокация не может обрываться внутри кристалла. Она должна или выходить на поверхность кристалла, или на границы зерен, или образовывать замкнутую петлю, или переплетаться с другими дислокациями, образуя дислокационную сетку. При этом, если три или более дислокаций встречаются в точке или в узле, необходимым условием является равенство нулю суммы векторов Бюргерса этих дислокаций. Отличительным свойством вектора Бюргерса является то, что для дефектов недислокационного типа (например, точечных дефектов, цепочек вакансий или междоузельных атомов) он равен нулю; он отличен от нуля только для дислокаций.

Рассмотренные выше дислокации создавались в кристалле с помощью пластического сдвига. Однако возможны ситуации, когда дислокации (дислокационные петли) могут быть образованы за счет объединения большого количества вакансий или междоузельных атомов.

На рис. 2.22 показана схема образования так называемой призматической дислокационной петли вакансионного типа. Она может формироваться следующим образом. Например, при быстрой закалке от высокой температуры в кристалле образует-

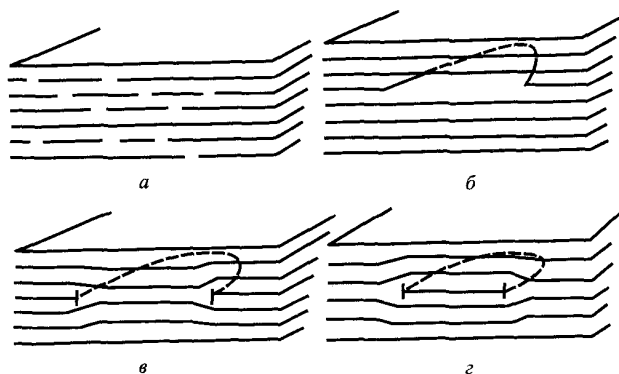


Рис. 2.22. Схема образования призматических дислокационных петель: *а* — кристалл с большой неравновесной концентрацией вакансий; *б* — вакансии собираются в плотноупакованной плоскости; *в* — диск захлопывается, образуется вакансионная дислокационная петля (показана пунктиром); *г* — междоузельная дислокационная петля

ся избыток неравновесных вакансий (рис. 2.22, а). Миграция вакансий может привести к их объединению (рис. 2.22, б), этот процесс энергетически выгоден, поскольку ведет к уменьшению суммарной поверхности вакансий и соответствующему уменьшению поверхностной энергии. Объединение большого количества вакансий может, в принципе, привести к образованию трехмерного дефекта — вакансионной поры. Однако для формирования поры и ее стабильности необходимо наличие в достаточном количестве стабилизирующих ее атомов газа (они могут или специальным образом вводиться в кристалл, или же присутствовать в виде примесей). Зачастую вакансии скапливаются в форме вакансионных дисков в плотноупакованных плоскостях. При превышении некоторого критического размера энергетически выгодным для такого диска становится сближение его берегов под действием сил межатомного притяжения (рис. 2.22, в). Это явление называют захлопыванием диска вакансий. Край захлопнувшегося вакансионного диска — есть вакансионная дислокационная петля (расположена перпендикулярно плоскости рисунка).

Плоские скопления междоузельных атомов (рис. 2.22, г) образуют междоузельные дислокационные петли, сходные с петлями, возникающими при захлопывании плоских скоплений вакансий.

Рассмотренные дислокационные петли могут иметь форму многоугольника. Характерно, что векторы Бюргерса таких петель (как вакансионных, так и междоузельных) не лежат в плоскости петли (в этом легко убедиться, сделав соответствующие построения контуров Бюргерса как для рис. 2.22, в, так и для рис. 2.22, г). Вследствие этого поверхность, на которой должна передвигаться скольжением такая петля, представляет собой боковую поверхность призмы — вот почему рассмотренные дислокационные петли с векторами Бюргерса, не лежащими в плоскости петли, называются призматическими. Даже если такого рода дислокационная петля круглая, то ее также называют призматической.

Призматические дислокационные петли вакансионного типа в большом количестве часто образуются при закалке металлических кристаллов от высоких температур. Призматические дислокационные петли обоих видов (как вакансионные, так и междоузельные) образуются при облучении кристаллических материалов высокоэнергетическими тяжелыми частицами.

Количественной характеристикой числа дислокаций в кристалле является *плотность дислокаций*. Ее можно определить как суммарную длину всех дислокаций в 1 см^3 кристалла или как количество дислокационных линий в кристалле, пересекающих площадку 1 см^2 . Плотность дислокаций определяют различными методами — или при помощи оптического микроскопа (по ямкам травления, образующимся при растравливании в местах выхода дислокаций на поверхность), или рентгеновским методом, или методом просвечивающей электронной микроскопии. Последний метод позволяет определять плотность дислокаций не только в монокристаллах, но и в поликристаллических металлах, когда ее значение весьма высоко. Значение плотности дислокаций изменяется в широких пределах в зависимости от типа и состояния кристалла. В полупроводниковых кристаллах оно сравнительно низко (10^0 — 10^3 см^{-2}), в отожженных металлических монокристаллах — 10^4 — 10^6 см^{-2} ; в отожженных поликристаллических металлах — 10^8 см^{-2} , в металлах, подвергнутых интенсивной холодной пластической деформации, плотность дислокаций достигает значений 10^{11} — 10^{12} см^{-2} .

Двумерные (поверхностные) дефекты кристаллов. К ним в первую очередь относятся границы зерен и субзерен, а также дефекты упаковки. Поверхность кристалла также является двумерным дефектом, поскольку на поверхности нарушается регулярное трехмерное строение кристаллической решетки.

Кристаллические твердые тела чаще встречаются в виде поликристаллов, состоящих из множества сильноразориентированных друг относительно друга зерен. В свою очередь зерна состоят из субзерен (или блоков), разориентированных друг относительно друга не более чем на 1° . Если кристалл содержит лишь одно зерно, то это — монокристалл. Зерна в кристаллических материалах разделены границами зерен, а субзерна — соответственно границами субзерен. В зависимости от угла разориентировки Θ различают малоугловые ($\Theta < 5$ — 10°) и высокоугловые (или большеугловые) границы зерен ($\Theta > 10$ — 15°). Все границы субзерен являются малоугловыми. В зависимости от взаимного расположения оси поворота и плоскости границы различают границы наклона и границы кручения. Если ось поворота лежит в плоскости границы, то имеем дело с границей наклона, а если ось поворота перпендикулярна плоскости границы, то это граница кручения.

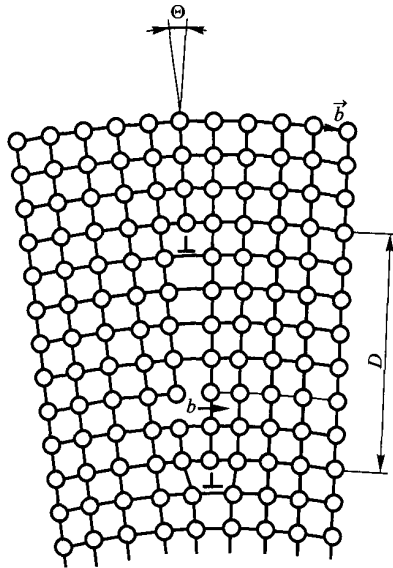


Рис. 2.23. Малоугловая симметричная граница наклона

На рис. 2.23 изображена малоугловая симметричная граница наклона. Она представляет собой вертикальную стенку параллельных краевых дислокаций. При этом ввиду малости угла разориентировки Θ его можно определить из соотношения $\Theta = b/D$, где \vec{b} — модуль вектора Бюргерса; D — расстояние между дислокациями.

Более общий тип малоугловой границы наклона можно представить с помощью двух семейств краевых дислокаций, параллельных оси x , но с взаимно перпендикулярными векторами Бюргерса \vec{b}_1 и \vec{b}_2 вдоль осей y и z (рис. 2.24).

Здесь плоскость границы уже не симметрична относительно двух кристаллов, поэтому такую малоугловую границу наклона называют несимметричной.

Граница кручения (рис. 2.25) образуется двумя взаимно перпендикулярными рядами винтовых дислокаций. Векторы Бюргерса этих дислокаций должны быть перпендикулярны поворотной оси.

В общем случае плоскость границы может иметь произвольную ориентировку по отношению к вектору поворота блоков и граница состоит из смешанных дислокаций.

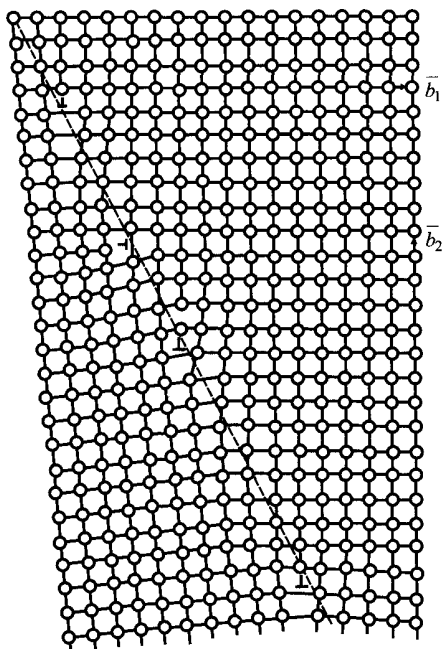


Рис. 2.24. Малоугловая несимметричная граница наклона

Идея о том, что границы зерен с малым углом разориентировки состоят из совокупности дислокаций, принадлежит Бюргерсу.

Строгая теория высокоугловых границ зерен пока еще не разработана. Установлено, что для каждой межзеренной границы существует равновесное расположение атомов в приграничной зоне, при этом минимуму поверхностной энергии соответствуют периодические структуры с малыми периодами. В основе их описания используется концепция совпадающих узлов, когда часть узлов одной решетки совпадает с узлами другой решетки; при этом низкоэнергетические межзеренные границы характеризуются высокой плотностью совпадающих узлов (рис. 2.26, а). На рис. 2.26, б показано смещение зерен друг относительно друга, что уменьшает сумму энергий парных взаимодействий атомов соседних кристаллов.

Эксперименты показали, что высокоугловые границы зерен, близкие по структуре к низкоэнергетическим межзеренным границам, содержат зернограничные дислокации (рис. 2.27), движение которых может обеспечить взаимное смещение зерен.

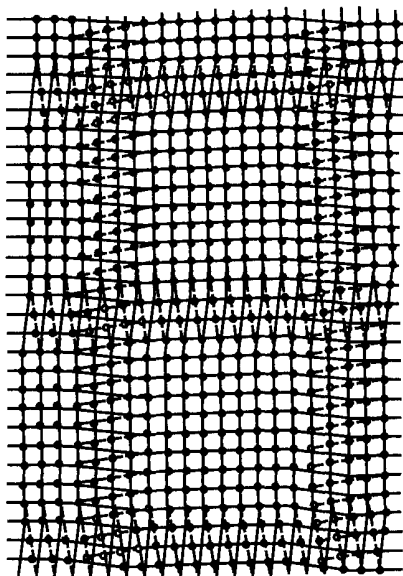


Рис. 2.25. Граница кручения

Дефекты упаковки. Они принадлежат к типу двумерных (поверхностных) дефектов кристаллического строения материалов. Дефект упаковки представляет собой локальную область в кристалле, в которой нарушена правильная последовательность укладки атомных плоскостей.

Кристаллическую структуру можно представить в виде наложенных друг на друга кристаллографических плоскостей, плотно упакованных шарами (атомами). На рис. 2.28 представлена

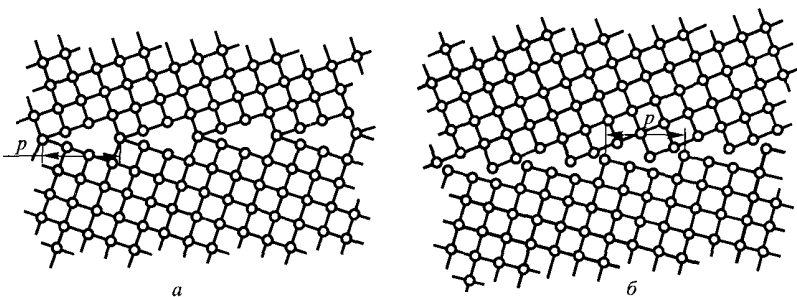


Рис. 2.26. Схема высокоугловой границы между зёрнами кубической решетки: *a* — в положении совпадения; *б* — после взаимного смещения зёрен

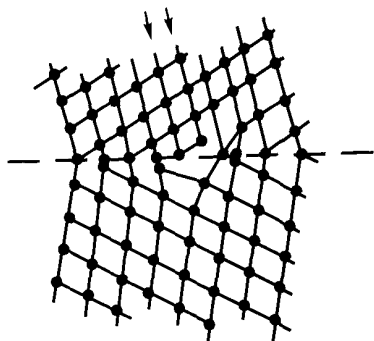


Рис. 2.27. Схема строения высокоугловой межзеренной границы, содержащей зернограничную дислокацию (стрелками показаны две экстраплоскости)

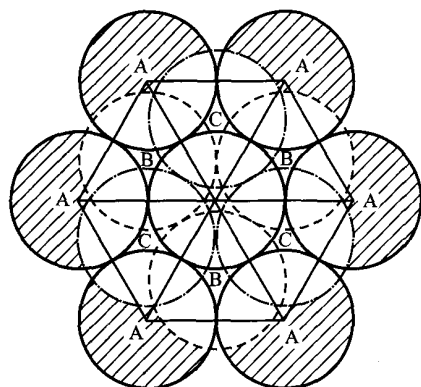


Рис. 2.28. Схема плотной укладки атомов в кубических и гексагональных кристаллах (показаны атомы нижнего слоя А, а также лунки типа В и С, в которые можно укладывать атомы следующих слоев)

схема плотноупакованного слоя шаров (атомов) одинакового размера. Обозначим положения атомов в этом нижнем слое буквой А. Второй такой слой можно уложить над первым одним из двух способов: шары укладываются либо в лунки В, либо в лунки С. Предположим, что шары второго слоя уложены в лунки типа В. Тогда третий слой можно расположить либо так, чтобы центры его шаров помещались над центрами шаров А, либо в лунках типа С.

В первом случае наблюдается чередование слоев АВАВ ..., во втором — АВСАВС Двойное чередование слоев характерно для гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структуры, тройное — для гранецентрированной кубической (ГЦК) структуры.

Важно отметить, что плотноупакованные слои в ГПУ решетке находятся в плоскости базиса $\{0001\}$, а в ГЦК решетке — в плоскостях типа $\{111\}$.

В реальных кристаллах правильная последовательность укладки атомных слоев иногда нарушается, при этом возникает поверхность с нарушенным чередованием атомных слоев, т.е. дефект упаковки. Например, если из периодической структуры АВСАВС изъять один из слоев (В), то образуется последовательность АВСАСАВС с дефектом упаковки вычитания (рис. 2.29, а). В результате этого в ГЦК решетке возникает тонкая прослойка с расположением атомных плоскостей, характерным для ГПУ ре-

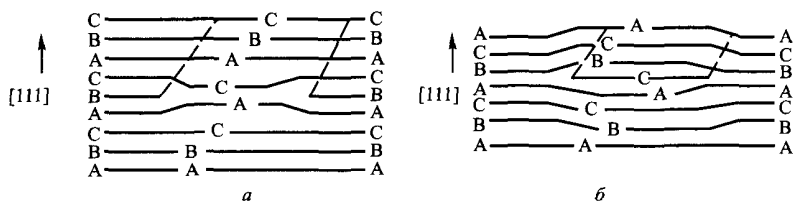


Рис. 2.29. Дефекты упаковки вычитания (а) и внедрения (б) в ГЦК решетке

шетки (САСА...). Дефект упаковки можно образовать также путем внедрения в кристалл лишней атомной плоскости (плоскость C между A и B , рис. 2.29, б), при этом получается чередование слоев $ABCACB$ с дефектом упаковки внедрения.

Дефект упаковки в кристалле можно также создать сдвигом в плоскости плотнейшей упаковки. Например, при сдвиге атомной плоскости B в новое положение C ($B \rightarrow C$) нарушается нормальная последовательность слоев в ГЦК решетке (вместо $ABCABC$... $\rightarrow ABCACB$...), т.е. в результате сдвига в ГЦК решетке появляется чередование слоев САСА, свойственное ГПУ решетке. Характерно, что если нормальный порядок чередования атомных плоскостей изменить на обратный, получится зеркально-симметричная конфигурация-двойник.

Так, последовательность ... $ABCABC \downarrow VACBVA$... отвечает образованию пары двойников в ГЦК решетке с плоскостью двойникования (двойниковой границей), проходящей по слою C . Двойниковые границы также относятся к двумерным (поверхностным) дефектам кристаллической структуры.

Возвращаясь к дефектам упаковки, отметим, что образование дефекта упаковки в кристалле всегда сопровождается возникновением дислокаций. Поскольку вектор Бюргера *полной дислокации* в бездефектной структуре равен расстоянию от A до A , дислокации, ограничивающие дефект упаковки, являются частичными или неполными. У *частичных дислокаций* вектор Бюргера не является вектором тождественной трансляции. В отличие от частичных у полных дислокаций вектор Бюргера является одним из трансляционных векторов кристаллической решетки, характеризующих тождественную трансляцию — перенос решетки таким образом, что конечное ее положение нельзя отличить от начального. Обычно векторы Бюргера у частичных дислокаций меньше по величине, чем у полных.

Образование дефекта упаковки в кристалле связано с дополнительной затратой энергии, называемой энергией дефекта упаковки. Энергия дефекта упаковки рассчитывается на единицу площади. У одновалентных металлов Ag, Au, Cu величина $E_{д.у}$ мала $(2-6) \cdot 10^{-2}$ Дж/м², у многовалентных Ni, Al, Fe, Mo — велика $(1,5-3,5) \cdot 10^{-1}$ Дж/м². В кристаллах кремния $E_{д.у}$ достигает значений $(5-6) \cdot 10^{-2}$ Дж/м², в кристаллах германия $\sim 7 \cdot 10^{-2}$ Дж/м².

Очевидно, что чем меньше энергия дефекта упаковки, тем больше вероятность его образования в кристалле.

Трехмерные, или объемные, дефекты. Такие дефекты имеют макроразмеры во всех трех измерениях. Объемными дефектами в кристаллах являются поры, трещины, включения второй фазы, крупные скопления точечных дефектов и др. Например, скопления вакансий, образованные в результате закалки или облучения материала, могут при условии стабилизации их небольшим количеством примесных газовых атомов не захлопываться в дислокационные петли, а существовать в кристалле в виде пор.

Энергетические дефекты. Кроме структурных дефектов, рассмотренных выше, большое значение имеют также энергетические дефекты — ф о н о н ы — квазичастицы, представляющие собой кванты энергии упругих колебаний кристаллической решетки. Звуковые волны в кристаллах рассматриваются как распространение фононов, тепловые колебания кристаллической решетки — как термическое возбуждение фононов. Атомы в твердом теле совершают тепловые колебания около равновесных положений в узлах решетки. Локальные искажения регулярности кристаллической решетки, вызываемые тепловыми колебаниями, изменяются по величине с изменением температуры. С увеличением температуры возрастает амплитуда колебаний и, следовательно, степень искажения кристаллической решетки.

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте виды химической связи: ковалентную, ионную, металлическую, Ван-дер-Ваальса.
2. Дайте понятия об аморфных и кристаллических телах.
3. Какие типы кристаллических решеток вы знаете? Дайте их характеристику.
4. Что включают в себя понятия изоморфизма и полиморфизма?
5. Как определить индексы Миллера узла, плоскости и направления в кубической и гексагональной решетках?
6. В чем отличие монокристаллов от поликристаллов?
7. Дайте классификацию дефектов кристаллического строения.

8. Дайте характеристику дефектов Шоттки и Френкеля. Каковы механизмы образования и миграции вакансий, междоузельных атомов?

9. Какие дефекты кристаллической решетки называются центрами окраски? Какие типы центров окраски вы знаете?

10. Дайте понятие о гантелях и кроудионах.

11. Каковы механизмы миграции примесных атомов в кристаллической решетке?

12. Какие комплексы точечных дефектов вы знаете?

13. Что представляет собой дислокация в кристаллической решетке?

14. Дайте понятие о краевой дислокации. Охарактеризуйте процессы ее образования и движения.

15. Что такое винтовая дислокация. Охарактеризуйте процессы ее образования и движения.

16. Что представляет собой вектор Бюргерса? Как его определить графически? Каковы его свойства?

17. Что называется смешанной дислокацией? Чему равен ее вектор Бюргенса?

18. Как образуются призматические дислокационные петли в кристаллических материалах?

19. Что называется плотностью дислокаций? Какими методами можно ее определить? Каковы типичные значения плотности дислокаций для различных кристаллических материалов (металлов, полупроводников)?

20. Дайте характеристику границ зерен и границ субзерен в кристаллической решетке.

21. Что представляют собой дефекты упаковки в кристаллических решетках? Как они образуются?

22. Что представляют собой фононы?

Г Л А В А 3. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ СПЛАВОВ

Для получения материалов с заранее заданными свойствами часто применяют сплавление двух или нескольких компонентов, в результате чего образуются *сплавы*.

Вещества, необходимые и достаточные для образования сплава, образующие данный сплав и способные существовать изолированно, называются *компонентами сплава*.

Компонентами сплава могут быть:

- металлические или неметаллические элементы;
- химические соединения (если они не разлагаются в исследуемом интервале температур).

В дальнейшем будем обозначать компоненты буквами А и В.

Фазой называется часть системы (или совокупность частей), однородная по макроскопическим свойствам: агрегатному состоянию, химическому составу, кристаллической структуре и физическим свойствам. Фазы системы отделены друг от друга поверхностями раздела, при переходе через которые скачкообразно меняются агрегатное состояние, химический состав, кристаллическая структура и свойства. Химический состав каждой фазы определяется концентрациями компонентов.

Фазами сплава являются: чистые элементы; химические соединения; жидкие растворы (жидкости); твердые растворы.

Наиболее распространенный (металлургический) способ получения сплавов основан на способности расплавленных компонентов растворяться друг в друге (при этом образуются жидкие растворы). Существуют и другие способы, такие как спекание порошков, ионная имплантация и др. Путем подбора компонентов сплава и их концентрации, а также последующей обработки полученного сплава можно получать материалы с желаемыми свойствами.

Структура сплава более сложна по сравнению со структурой образующих его компонентов; она зависит от того, в какие взаимодействия вступают друг с другом компоненты при кристаллизации сплава (химические соединения, твердые растворы, эвтектики). Исследование структуры сплавов называется металлогра-

фическим анализом. Для его проведения из образцов металлов и сплавов готовятся срезы, подвергаемые шлифованию, полированию и травлению. В результате этих операций получают металлографические шлифы, пригодные для исследования с помощью микроскопа. В простейшем варианте под микроскопом выявляют и анализируют отдельные структурные составляющие. Изображение структур, приведенных на рисунках этой главы, является схематическим. Рассмотрим виды взаимодействий между компонентами.

Химические соединения

Химические соединения образуются между элементами А и В, сильно отличающимися по химическим и физическим свойствам. Соотношение атомов элементов, образующих химическое соединение, соответствует стехиометрической пропорции, которая выражается химической формулой A_nB_m (где n и m — целые числа), например $CuAl_2$, Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_3C и т. д. В химическом соединении образуется новая, обычно более сложная кристаллическая решетка, отличная от кристаллических решеток входящих в его состав элементов. Атомы А и В в кристаллической решетке химического соединения располагаются упорядоченно (рис. 3.1).

Химическое соединение гомогенно, т.е. состоит из одной фазы, оно резко отличается по свойствам от образующих его компонентов (сравните Na, Cl и NaCl).

Химические соединения между металлами называются интерметаллидами и образуются с помощью металлической связи (в узлах кристаллической решетки располагаются ионы металла, удерживаемые электронным газом). Металлическая связь не является жесткой и может существовать при избытке или недос-

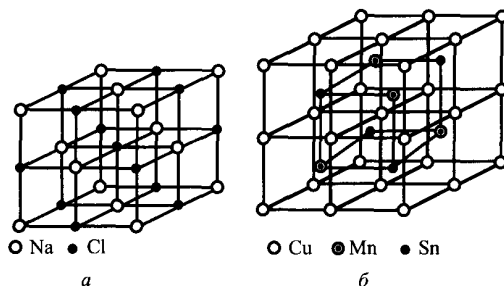


Рис. 3.1. Кристаллическая решетка химического соединения

татке одного из компонентов, иными словами, интерметаллиды могут не подчиняться закону валентности. Они проявляют металлические свойства, например CuAl_2 .

Химическое соединение между металлом и неметаллом образуется с помощью ионной связи: атом металла отдает валентные электроны и становится положительно заряженным ионом, а атом неметалла их принимает и становится отрицательно заряженным ионом. В кристаллической решетке ионы удерживаются силами электростатического притяжения. Такие химические соединения подчиняются закону валентности и проявляют неметаллические свойства, например NaCl , FeO , Al_2O_3 .

Химические соединения обычно имеют высокие значения твердости и удельного электросопротивления, низкие значения пластичности и теплопроводности. Химическое соединение считается устойчивым, если не разлагается при нагревании до температуры плавления, и неустойчивым, если разлагается.

Твердые растворы

Твердые растворы — это сплавы, в которых атомы растворенного компонента располагаются в кристаллической решетке компонента-растворителя. Они гомогенны, поскольку при их образовании сохраняется кристаллическая решетка растворителя, изменяется лишь ее период. Твердые растворы обозначаются либо $A(B)$, где A — компонент-растворитель, B — растворенный компонент, либо буквами греческого алфавита: α , β , γ и т. д.

Атомы растворенного элемента могут или замещать атомы элемента-растворителя в узлах кристаллической решетки, при этом образуется твердый раствор замещения, или располагаться в междоузлиях, в этом случае образуется твердый раствор внедрения. Следует отметить, что и в том и в другом случае атомы растворенного элемента представляют собой дефекты кристаллического строения. Твердый раствор на основе металла проявляет металлические свойства.

Твердые растворы замещения. Растворение компонента B в компоненте A происходит, когда атомы A замещаются атомами B в узлах кристаллической решетки A (рис. 3.2). При этом периоды решетки компонента A изменяются (увеличиваются или уменьшаются в зависимости от диаметра растворенных атомов). Растворимость может быть *неограниченной* и *ограниченной*. Соответственно и твердые растворы могут быть ограниченными и неограниченными, или непрерывными.

При неограниченной растворимости любое число атомов компонента А может быть замещено в кристаллической решетке атомами компонента В и наоборот. Элементы могут неограниченно растворяться друг в друге, если они близки по строению валентных оболочек, а следовательно, по физическим и химическим свойствам. Они должны также кристаллизоваться в одинаковых решетках (быть изоморфными); их атомные диаметры не должны отличаться более чем на 10 %.

Неограниченные твердые растворы образуются при сплавлении:

- элементов одной группы, например Ag—Au, Au—Cu, Ge—Si, W—Mo и т. д.;
- элементов одного периода, например Pt—Ir, Cu—Ni, Fe—Ni, Fe—Cr;
- изоморфных модификаций элементов, имеющих полиморфные превращения, например α -Zr и α -Ti, β -Zr и β -Ti;
- элементов близких групп и периодов, например Ni—Au, Fe—Pd, Co—Pd и т. д.

Если не соблюдается хотя бы одно из указанных условий, образуются ограниченные твердые растворы. Причем чем больше различия в свойствах компонентов А и В, тем ниже их взаимная растворимость.

Твердые растворы внедрения. Для их образования атомы растворенного элемента должны иметь малые размеры, поскольку в этих сплавах они располагаются в междоузлиях элемента-растворителя (рис. 3.3). Обычно это элементы первого и второго периодов Периодической системы: H, B, C, N. При образовании твердых растворов внедрения периоды решетки компонента А увеличиваются. Твердые растворы внедрения могут быть только ограниченными.

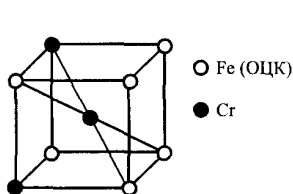


Рис. 3.2. Кристаллическая решетка твердого раствора замещения: растворитель α -Fe, растворенный элемент — хром

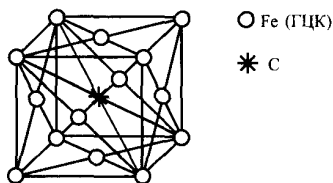


Рис. 3.3. Кристаллическая решетка твердого раствора внедрения: растворитель γ -Fe, растворенный элемент — углерод

Эвтектика

Эвтектика — это механическая смесь двух или более видов кристаллов, одновременно кристаллизовавшихся из жидкости. Это слово (греч.) обозначает «хорошо, или легко, плавящийся». В ряде случаев разнородные вещества в процессе кристаллизации не образуют общую кристаллическую решетку, т.е. не образуют ни химического соединения, ни твердого раствора. Фазами эвтектики могут быть чистые элементы (А и В), химические соединения (A_mB_n) и твердые растворы (А(В), В(А)). Обозначаются эвтектики $\mathcal{E}(\Phi_1 + \Phi_2)$, где Φ — соответствующая фаза, например $\mathcal{E}(\text{Pb} + \text{Sb})$, $\mathcal{E}(\text{Al}(\text{Cu}) + \text{CuAl}_2)$. Эвтектики могут состоять из двух фаз и более. При микроскопическом исследовании металлографических шлифов эвтектические структуры выглядят как механические смеси кристаллов. По строению эвтектики могут быть пластинчатыми, игольчатыми, дендритными и т. д. На рис. 3.4 приведены примеры эвтектик различного строения, которое зависит от условий охлаждения и сходства или различия кристаллических решеток фаз, составляющих эвтектику.

Правило фаз

При изменении температуры или концентрации компонентов система (сплав) может находиться в различных состояниях. В процессе перехода из одного состояния в другое в ней совершаются фазовые превращения: появляются новые или исчезают существующие фазы.

Возможность изменения состояния системы, т. е. числа и химического состав фаз, определяется ее вариантностью (числом степеней свободы).

В а р и а н т н о с т ь системы — это число внешних и внутренних факторов (температура, концентрация, давление), которое можно изменять без изменения числа фаз системы.

Уравнение правила фаз для системы, образованной несколькими компонентами, имеет вид

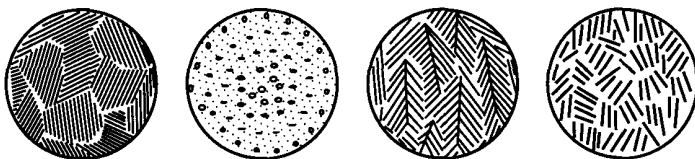


Рис. 3.4. Эвтектики разного строения

$$V = K - \Phi + 2,$$

где V — вариантность; K — число компонентов; Φ — число фаз.

Вариантность всегда больше нуля или равна нулю. В частном случае при постоянном давлении уравнение правила фаз принимает вид

$$V = K - \Phi + 1.$$

Правило фаз позволяет определять максимально возможное число равновесных фаз в сплавах и устранять возможные ошибки при экспериментальном построении фазовых диаграмм равновесия.

Фазовые диаграммы равновесия

Фазовые диаграммы равновесия (диаграммы состояния) используются при исследовании структуры сплавов, а также при выборе режимов их термообработки, обработки давлением и т. д. Фазовая диаграмма равновесия показывает, какие равновесные фазы существуют при заданных условиях (концентрация компонентов и температура). Изменения в состоянии системы, которые отражены на диаграмме, как правило, относятся к равновесным условиям. Фазовая диаграмма равновесия представляет собой «график», на оси абсцисс которого отложена концентрация компонентов (суммарное содержание компонентов в любом сплаве равно 100 %), а по оси ординат — температура. По диаграмме можно определить агрегатное состояние, количество и химический состав фаз, а также структурно-фазовое состояние сплава в зависимости от температуры и концентрации образующих его компонентов. Кавычки в слове график означают, что диаграмма равновесия не является графиком в строгом математическом смысле.

Вид диаграммы зависит от того, как взаимодействуют между собой компоненты в твердом и жидком состояниях. Простейшими являются диаграммы бинарных (двойных или двухкомпонентных) систем, основные виды которых будут рассмотрены ниже. Существуют также тройные (трехкомпонентные) и более высоких порядков диаграммы, которые можно разложить на несколько двойных.

Крайние точки (левая и правая) на оси абсцисс диаграммы соответствуют чистым компонентам. Любая другая точка на этой оси отвечает определенной концентрации компонентов сплава (рис. 3.5). Например, точка A соответствует чистому, т.е. содержащему 100 %, компоненту A , точка B — чистому компоненту B , точка C — сплаву, содержащему 75 % A и 25 % B , точка D — сплаву, содержащему 75 % B и 25 % A . На оси концентраций указывается изменение содержания одного из компонентов (на рис. 3.5 — компонента B).

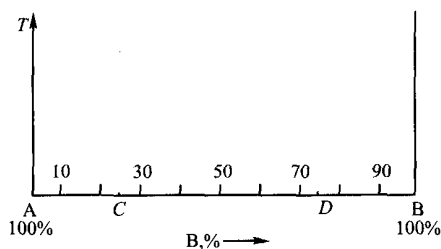


Рис. 3.5. Координаты для построения фазовой диаграммы равновесия

При построении диаграмм исследуют сплавы различного состава при разных температурах. Традиционным (но не единственным) методом построения диаграмм является метод термического анализа, который позволяет получать кривые охлаждения сплавов в координатах «температура — время». Охлаждение сплавов производят с очень низкой скоростью, т. е. в условиях, приближенных к равновесным, для возможно более точного определения температуры начала и конца кристаллизации и структурных превращений в твердом состоянии. Для того чтобы построить диаграмму с помощью этого метода, делают следующее:

- в координатах «температура — концентрация» проводят вертикальные линии, соответствующие сплавам исследованных составов (чем меньше шаг по концентрации, тем точнее диаграмма);
- для этих сплавов строят кривые охлаждения;
- на вертикальных линиях точками наносят температуру, при которой изменяется агрегатное состояние или строение сплавов;
- точки одинаковых превращений разных сплавов соединяют линиями, которые ограничивают области одинаковых состояний системы.

Рассмотрим построение диаграммы состояния на примере следующей системы сплавов.

Фазовая диаграмма равновесия эвтектического типа системы двух компонентов, неограниченно взаимно растворимых в жидком и нерастворимых в твердом состояниях

Компоненты: А и В.

Структурные составляющие: кристаллы А, кристаллы В, эвтектика Э(А + В).

Фазы: жидкость (Ж), А, В.

Следует отметить, что все вещества в той или иной степени растворяются друг в друге в твердом состоянии. Поэтому, когда говорят об отсутствии растворимости компонентов в твердом состоянии, надо понимать, что на самом деле их взаимная растворимость мала, но не равна нулю. Однако для простоты и наглядности при построении диаграммы этого типа растворимостью в твердом состоянии можно пренебречь.

Разделим ось концентраций на отрезки с шагом, например, 10 %, проведем через точки деления вертикали, соответствующие сплавам, и построим для этих сплавов кривые охлаждения (рис. 3.6). Пусть компонент А кристаллизуется при более высокой температуре, чем компонент В. Кривые 1 и 11 соответствуют чистым компонентам А и В, кривые 2—10 — их сплавам. Из рисунка видно, что форма кривых 1, 5 и 11 одинакова, отличаются они лишь температурой образования горизонтальной площадки и ее шириной. Кривые 2—4 и 6—10 также имеют сходную форму, отличаются же они температурами точек перегиба и шириной горизонтальных площадок. Поэтому подробно рассмотрим кривые охлаждения 1, 2, 5, 6 и 11, а также образующиеся структуры, схематические изображения которых приведены под кривыми охлаждения.

Чистый компонент А имеет кривую охлаждения 1 (рис. 3.7). Выше точки 1 компонент А находится в жидком состоянии. В точке 1 появляется первый кристалл твердого компонента А, в точке 1' исчезает последняя капля жидкости. Кристаллизация сопровождается выделением теплоты (скрытой теплоты кристаллизации). На кривой охлаждения это проявляется в виде горизонтальной площадки. Температура начала кристаллизации называется точкой ликвидуса l_1 , а окончания кристаллизации — точкой солидуса s_1 (см. рис. 3.6). У чистых металлов эти

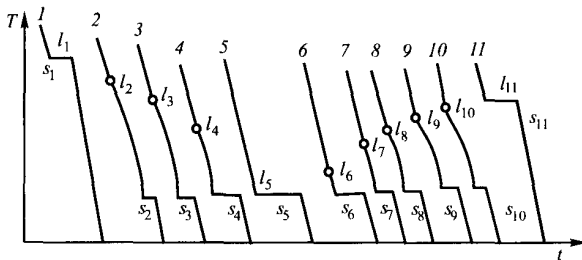


Рис. 3.6. Кривые охлаждения

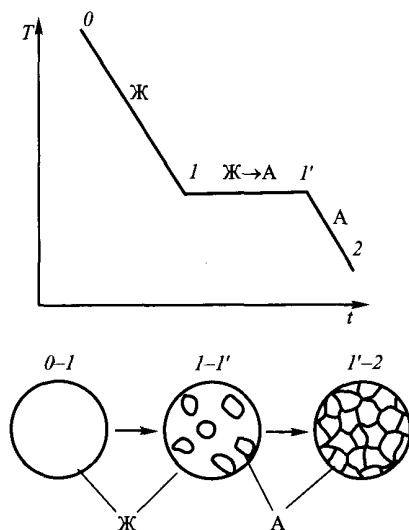


Рис. 3.7. Кривая охлаждения чистого компонента А

точки совпадают (кривые 1 и 11, рис. 3.6). После завершения кристаллизации (ниже точки 1' на рис. 3.7) происходит охлаждение твердого компонента А.

Сплав 2 содержит 90 % компонента А и 10 % компонента В. Его кривая охлаждения приведена на рис. 3.8. Кристаллизация этого сплава начнется при более низкой температуре по сравнению с чистым компонентом А. Выше точки ликвидуса 1 охлаждается жидкая фаза. В интервале температур между точками 1 и 2 из жидкости выпадают кристаллы А, которых по мере охлаждения становится все больше, сам же сплав находится в двухфазном состоянии (Ж + А): в жидкой фазе присутствуют также кристаллы А. Участок 1–2 более пологий, чем до точки 1, вследствие выделения тепла при кристаллизации компонента А. Крупные кристаллы, в данном случае А, первыми выделяющиеся из жидкой фазы, принято называть первичными.

По мере выпадения кристаллов А из жидкости происходит ее обеднение компонентом А, т.е. относительное содержание компонента А в жидкости уменьшается, а относительное содержание компонента В повышается. Особенно сильно процессы изменения концентрации компонентов выражены в тонком слое жидкости в окрестности кристалла А. Наступает такой момент (точка 2), когда концентрация компонента В в жидкости, окру-

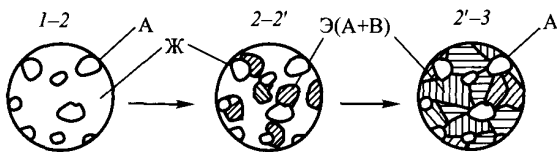
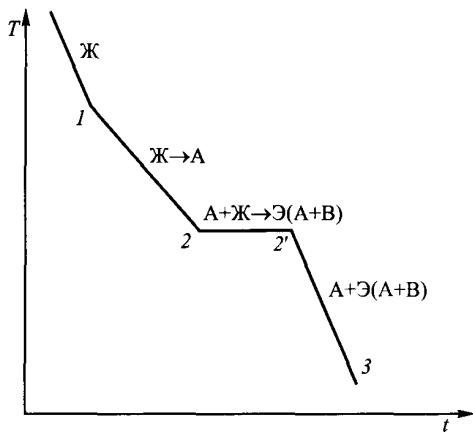
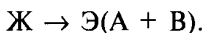


Рис. 3.8. Кривая охлаждения и изображение структуры сплава 2

жающей кристалл А, становится столь высока, что начинается кристаллизация компонента В. Вокруг кристалла А вырастают мелкие кристаллы В. Их образование приводит к локальному повышению концентрации в жидкости компонента А и его кристаллизации.

Процесс кристаллизации компонентов А и В вокруг первичных кристаллов А происходит практически одновременно и идет до тех пор, пока вся жидкость не закристаллизуется (точка 2'). Получившаяся при этом структура состоит из эвтектики (механической смеси кристаллов А и В, одновременно кристаллизовавшихся из жидкости) и первичных кристаллов А. Жидкость, из которой кристаллизуется эвтектика, называется жидкостью эвтектического состава; она кристаллизуется при постоянной эвтектической температуре (участок 2—2'). Кристаллизация эвтектики описывается эвтектической реакцией:



Горизонтальная площадка 2—2' обусловлена выделением скрытой теплоты кристаллизации эвтектики и аналогична пло-

щадке $I-I'$ на кривой охлаждения чистого компонента А (см. рис. 3.7).

Ниже точки $2'$ происходит охлаждение твердого сплава, состоящего из первичных кристаллов А и эвтектики Э(А + В). Образовавшийся сплав является гетерогенным, а его фазы представляют собой чистые компоненты А и В.

На рис. 3.9 видна эвтектика, имеющая пластинчатое строение, которая окружает первичные светлые кристаллы (при большем увеличении можно видеть пластинчатое строение эвтектики).

Сплавы 3 и 4 содержат соответственно по 80 и 70 % компонента А и по 20 и 30 % компонента В. Их кривые охлаждения, процессы, происходящие при кристаллизации, а также образующиеся структуры аналогичны рассмотренным выше (сплав 2). Различия между ними лишь количественные: при уменьшении в сплаве концентрации компонента А уменьшается температура, соответствующая точке ликвидуса (l), уменьшается также число крупных первичных кристаллов А; горизонтальная же площадка увеличивается, поскольку большая часть жидкости превратится в эвтектику.

Сплав 5 имеет эвтектический состав, вся жидкость превращается в кристаллы эвтектики при постоянной температуре (рис. 3.10, площадка $I-I'$), аналогично кристаллизации чистого компонента. Сплав эвтектического состава имеет самую низкую температуру плавления из всех сплавов системы А—В.

Сплавы, концентрация компонента В в которых меньше, чем в сплаве эвтектического состава, принято называть в металловедении доэвтектическими (в нашем случае — это сплавы 2, 3,

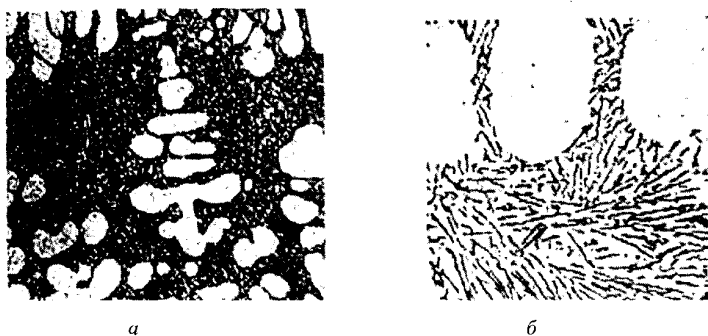


Рис. 3.9. Первичные кристаллы и эвтектика:
 a — увеличение 200; b — увеличение 600

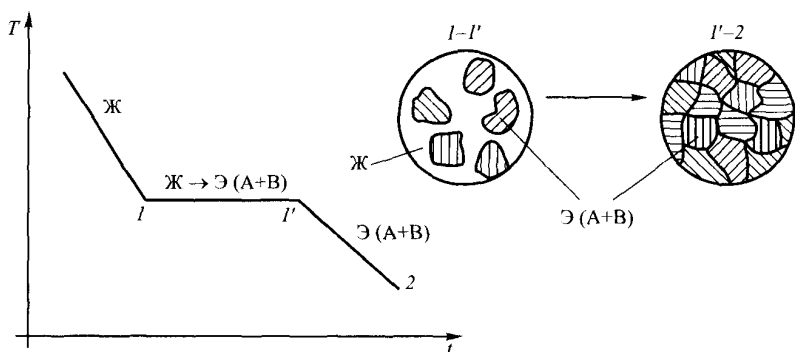


Рис. 3.10. Кривая охлаждения и изображение структуры сплава 5

4, см. рис. 3.6). Заэвтектические сплавы содержат компонента В больше, чем эвтектический (сплавы 6—10, см. рис. 3.6).

Рассмотрим заэвтектический сплав 6, который содержит компонента В больше, чем сплав эвтектического состава. Первичными в нем будут кристаллы компонента В. Формы кривых охлаждения 6 и 2 аналогичны, поэтому к сплаву 6 применимы все рассуждения, касающиеся образования структур в сплаве 2 с учетом указанного отличия (рис. 3.11).

Сплавы 7—10, так же как и сплав 6, являются заэвтектическими. Кривые их охлаждения аналогичны кривым охлаждения доэвтектических сплавов 2—4 (с учетом различия между сплавами 2 и 6).

Кристаллизация чистого компонента В, как и чистого компонента А, происходит при постоянной температуре. На кривой охлаждения имеется одна горизонтальная площадка (рис. 3.12).

После получения кривых охлаждения чистых компонентов и сплавов системы А—В необходимо перенести их точки ликвидуса и солидуса на соответствующие вертикали в координатах температура — концентрация (рис. 3.13). Соединив все точки ликвидуса l плавной кривой, получим (рис. 3.14) линию начала кристаллизации KCN (линию ликвидуса). Линия окончания кристаллизации DCE (линия солидуса) получается при соединении точек солидуса s . С помощью подобного построения получается фазовая диаграмма системы двух компонентов А и В, нерастворимых в твердом состоянии (см. рис. 3.14).

В таких диаграммах линия солидуса представляет собой горизонтальную линию, т.е. кристаллизация всех сплавов оканчивается при одной температуре. Эта линия также соответствует эвтектической температуре.

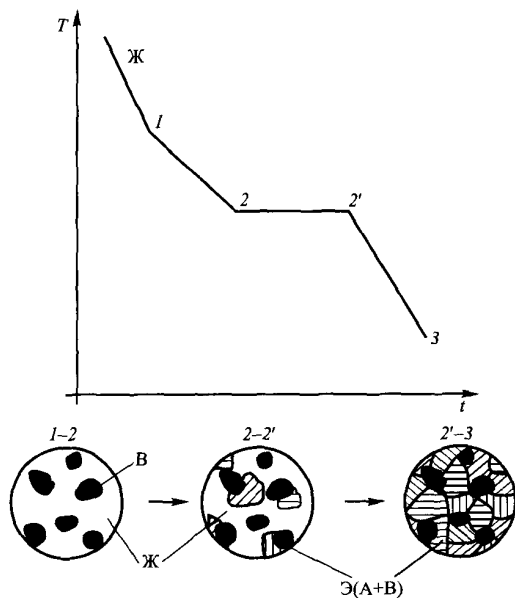


Рис. 3.11. Кривая охлаждения и изображение структуры сплава 6

Если точка, характеризующая состояние сплава, лежит на диаграмме выше линии ликвидуса KCN , то сплав находится в жидком состоянии, ниже линии солидуса DCE — в твердом, между ними — сплав содержит как жидкую, так и твердую фазы.

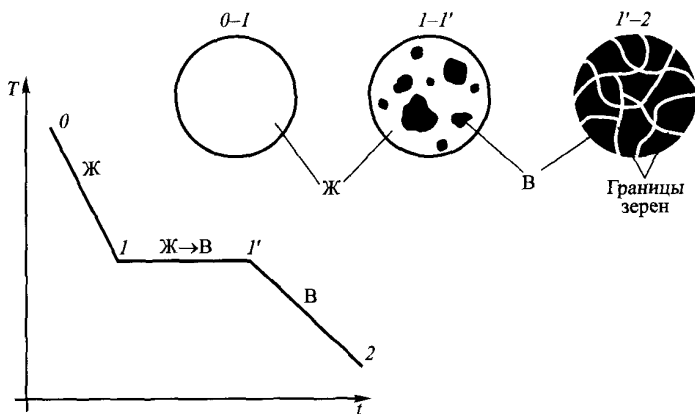


Рис. 3.12. Кривая охлаждения чистого компонента В

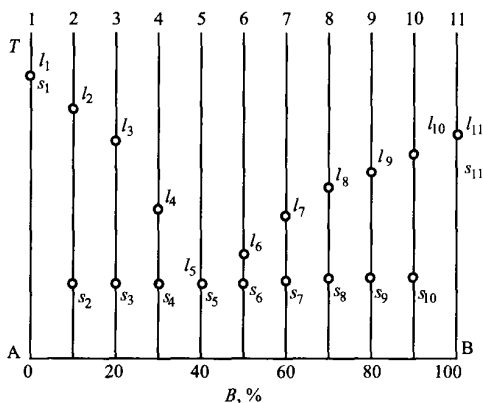


Рис. 3.13. Точки начала и окончания кристаллизации

В качестве примера диаграммы с отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии можно привести диаграмму свинец — сурьма.

Правило отрезков

При охлаждении химический состав сплава остается неизменным, но состав его фаз изменяется. По фазовой диаграмме можно определить количество фаз и их концентрацию. Для этого пользуются правилом отрезков (правилом рычага). Покажем это на примере диаграммы с отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии (рис. 3.15). Правило отрезков в двойных диаграммах применимо только в двухфазных областях.

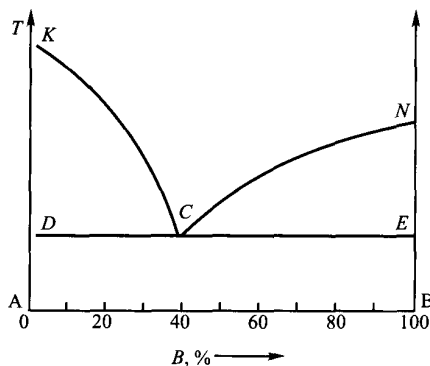


Рис. 3.14. Диаграмма фазового равновесия эвтектического типа системы двух компонентов с отсутствием взаимной растворимости в твердом состоянии

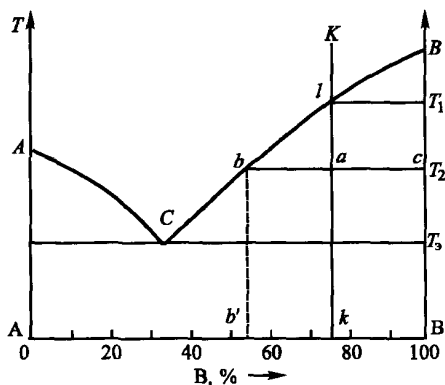


Рис. 3.15. К применению правила отрезков

Рассмотрим сплав K в произвольно выбранной точке a . Выше температуры T_1 (точка l на диаграмме) сплав находится в однофазном (жидком) состоянии. При температуре T_1 из жидкости выделяются первые кристаллы B , количество которых увеличивается по мере охлаждения.

При температуре T_2 , которая соответствует точке a на диаграмме, сплав состоит из кристаллов B и жидкости. Концентрация компонента B в жидкости уменьшается, а концентрация компонента A не меняется. При достижении эвтектической температуры T_3 состав жидкости становится эвтектическим. Таким образом, концентрация жидкости меняется по кривой Cl . Если через точку a провести горизонталь до пересечения с линией ликвидуса (точка b), то проекция точки b на ось концентраций (точка b') покажет состав жидкости при T_2 , т.е. жидкость содержит b' % компонента B . Проекция (В) точки пересечения горизонтали bc с вертикальной осью (точка c) на ось концентраций покажет состав твердой фазы. Кристаллы, выделяющиеся из жидкости, имеют постоянный состав — 100 % B .

Количественное соотношение фаз можно определить с помощью правила отрезков. Доля твердой фазы в точке a сплава K — это отношение массы кристаллов B к массе всего кристаллизующегося сплава. Доля жидкой фазы также представляет собой отношение массы жидкости к массе сплава. Пусть масса сплава равна 1. Обозначим через x количество выделившихся кристаллов, следовательно, количество жидкости будет равно $(1 - x)$. Тогда количество кристаллов A в жидкости будет равно:

$$b'B \cdot (1 - x) = b'B - x \cdot b'B = kB,$$

$$x \cdot b'B = b'B - kB,$$

$$x = (b'B - kB)/b'B.$$

Так как

$$b'B - kB = b'k = ba, \quad b'B = bc,$$

то

$$x = ba/bc.$$

Количество жидкости

$$1 - x = 1 - ba/bc = (bc - ba)/bc = ac/bc.$$

Отношение количества твердой и жидкой фаз определяется так:

$$x/(1 - x) = (ba \cdot bc)/(bc \cdot ac) = ba/ac.$$

Если точка a определяет состояние сплава (его температуру и состав), точки b и c — соответственно состав жидкой и твердой фаз, то отрезок ac определяет количество жидкости, ba — количество твердой фазы.

Таким образом, чтобы применить правило отрезков, необходимо через любую точку, характеризующую состояние сплава, провести горизонталь до пересечения с линиями, ограничивающими область, в которой лежит эта точка. При этом проекции точек пересечения на ось концентраций покажут состав твердой и жидкой фаз.

Отрезки горизонтали между заданной точкой и точками, определяющими составы фаз, обратно пропорциональны количествам этих фаз, таким образом определяется количественное соотношение фаз.

Фазовая диаграмма равновесия системы двух компонентов, неограниченно взаимно растворимых в жидком и твердом состояниях

Компоненты: А и В.

Структурные составляющие: кристаллы твердого раствора α .

Фазы: Ж, α .

Диаграмма с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии показана на рис 3.16. Линия AmB на диаграмме — линия ликвидуса, AnB — солидуса.

Кривая охлаждения любого сплава этой системы (в том числе и сплава состава K) имеет две точки перегиба (рис. 3.17). Выше точки 1 сплав находится в жидком состоянии. В точке 1 (точка начала кристаллизации) выделяются первые кристаллы твердого раствора $A(B)$, или α ; их состав определяется проекцией точки s на ось концентраций. В точке 2 (точка окончания кристаллизации, рис. 3.17) исчезает последняя капля жидкости, имеющая состав l (рис. 3.16). Вся жидкость превращается в кристаллы гомогенного твердого раствора. Состав жидкости изме-

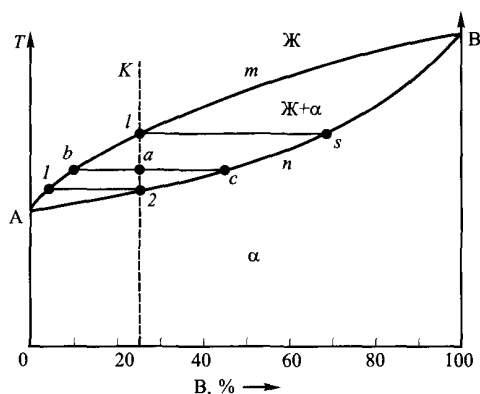


Рис. 3.16. Диаграмма фазового равновесия системы двух компонентов с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии

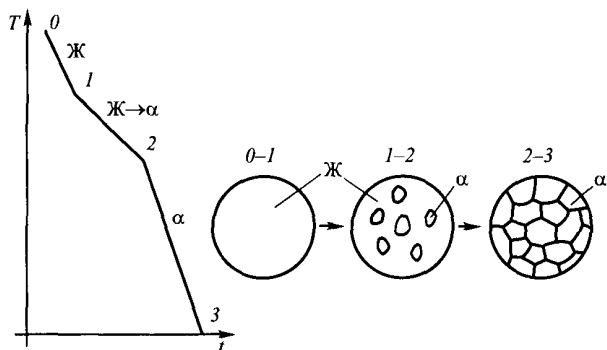


Рис. 3.17. Кривая охлаждения сплава двух компонентов, неограниченно растворимых в твердом состоянии

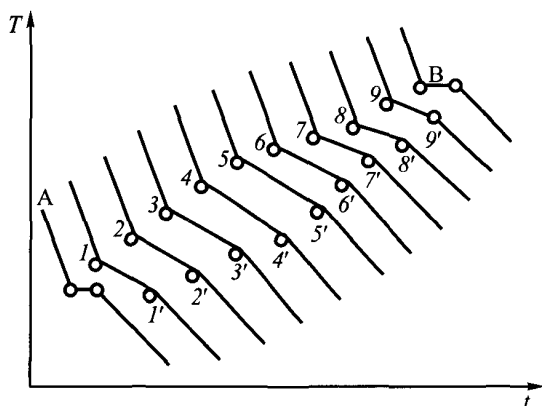


Рис. 3.18. Кривые охлаждения системы сплавов двух компонентов, неограниченно растворимых в твердом состоянии

няется по кривой $1-1'$ (рис. 3.16), состав кристаллов — по кривой $s-2$. В момент окончания кристаллизации состав кристаллов соответствует составу исходной жидкости.

Отрезок $0-1$ соответствует охлаждению жидкости, точка 1 — началу кристаллизации твердого раствора α , точка 2 — ее окончанию. Между точками 1 и 2 сплав находится в двухфазном состоянии. Ниже точки 2 происходит охлаждение твердого раствора α .

Напомним, что кривые охлаждения чистых компонентов А и В имеют по одной горизонтальной площадке. Для построения фазовой диаграммы используют кривые охлаждения чистых компонентов А и В и серии их сплавов (рис. 3.18). Для этого на них соединяют соответственно точки ликвидуса и солидуса (рис. 3.19).

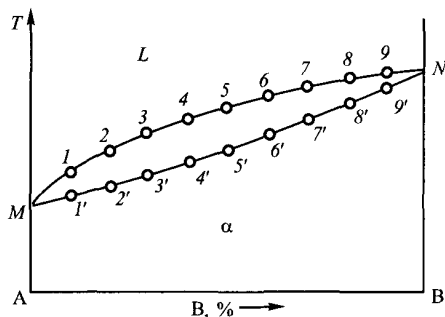


Рис. 3.19. Построение фазовой диаграммы системы сплавов двух компонентов, неограниченно растворимых в твердом состоянии

Примером диаграммы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии может служить диаграмма медь—никель.

Фазовая диаграмма равновесия эвтектического типа системы двух компонентов, неограниченно взаимно растворимых в жидком и ограниченно растворимых в твердом состояниях

Компоненты: А и В.

Структурные составляющие: кристаллы твердых растворов α_1 , α_{11} , β_1 , β_{11} , эвтектика Э($\alpha + \beta$).

Фазы: Ж, α , β .

Фазовая диаграмма эвтектического типа системы двух компонентов, полностью растворимых друг в друге в жидком состоянии и ограниченно — в твердом, приведена на рис. 3.20. В отличие от диаграммы с отсутствием растворимости в твердом состоянии в сплавах этой системы не образуется фаз, представляющих чистые компоненты. Из жидкости могут выделяться только твердые растворы на их основе, области существования которых находятся вблизи вертикалей, соответствующих чистым А и В.

На диаграмме имеются следующие линии: GCD — линия ликвидуса, $GECFD$ — линия солидуса, ECF — линия кристаллизации эвтектики, HE и KF — линии предельной растворимости, соответственно В в А и А в В. Как и в предыдущем типе диа-

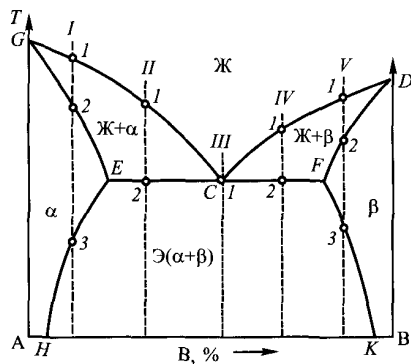


Рис. 3.20. Диаграмма фазового равновесия эвтектического типа системы двух компонентов с ограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии

грамм, обозначим твердые растворы В в А через α , А в В — через β . Максимальная растворимость компонентов друг в друге (В в А и А в В) достигается при температуре кристаллизации эвтектики (соответственно в точках E и F). При уменьшении температуры растворимость уменьшается. При комнатной температуре растворимость В в А определяется точкой H , а А в В — точкой K . Сплавы, находящиеся между линиями HE и KF , двухфазны.

Чтобы охарактеризовать совокупность сплавов этой системы, достаточно рассмотреть некоторые типичные сплавы, их кривые охлаждения и структуры, образующиеся при этом. На диаграмме — это сплавы I, II (рис. 3.21, 3.22). Сплавы IV и V аналогичны сплавам II и I, а эвтектический сплав III аналогичен сплаву

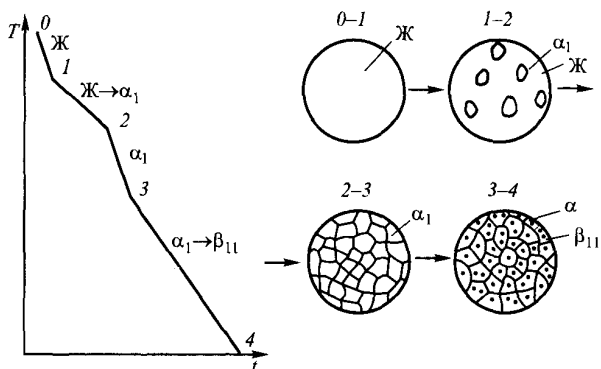


Рис. 3.21. Кривая охлаждения сплава I

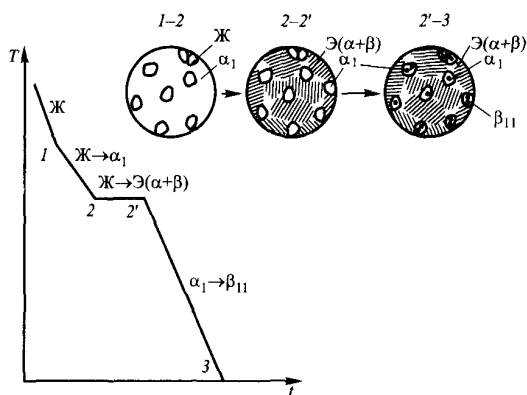


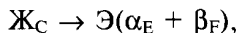
Рис. 3.22. Кривая охлаждения сплава II

5 (см. рис. 3.13), кривая охлаждения которого приведена на рис. 3.10. Отметим, что эвтектика в сплаве III состоит не из чистых компонентов А и В, как в сплаве 5, а из твердых растворов α и β .

Кривая охлаждения сплава I изображена на рис. 3.21. Выше точки 1 сплав находится в жидком состоянии. В интервале 1—2 происходит кристаллизация твердого раствора α_1 (нижний индекс обозначает кристаллы, выделившиеся непосредственно из жидкости; они называются первичными). Наклон участка 1—2 меньше, чем до точки 1, из-за выделения скрытой теплоты кристаллизации. В интервале 2—3 охлаждается твердый сплав, состоящий из кристаллов α_1 (однофазная область). В точке 3 достигается предельная растворимость компонента В в А. При температуре ниже точки 3 (т.е. ниже предела растворимости компонента В в А) твердый раствор α_1 становится пересыщенным и распадается; из него начинают выделяться кристаллы β_{11} (здесь нижний индекс обозначает кристаллы, образовавшиеся при вторичной кристаллизации из твердого раствора; они называются вторичными). Состав твердого раствора α_1 изменяется по кривой 3—Н вследствие выделения кристаллов β_{11} концентрации К (см. рис. 3.20).

Сплавы, составы которых характеризуются точками, лежащими левее точки Н и правее точки К на диаграмме (см. рис. 3.20), при комнатной температуре не достигают насыщения и имеют структуру твердого раствора соответственно α_1 и β_1 . На кривых охлаждения таких сплавов отсутствует участок ниже точки 3. Следует отметить, что эти сплавы кристаллизуются так же, как и сплавы системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (см. рис. 3.17).

Кривая охлаждения сплава II показана на рис. 3.22. В точке 1 из жидкости выделяются первые кристаллы α_1 . В точке 2 концентрация В в жидкости понижается до такого уровня, что происходит эвтектическая реакция (участок 2—2'):



где нижний индекс у символа, обозначающего фазу, указывает на ее состав.

При дальнейшем охлаждении ниже точки 2' твердый раствор α_1 становится пересыщенным и из него выделяются кристаллы β_{11} .

В эвтектическом сплаве III вся жидкость кристаллизуется в эвтектику. Кривая охлаждения этого сплава аналогична кривой охлаждения эвтектического сплава в системе с отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии (см. рис. 3.10).

Примером диаграммы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии может служить диаграмма свинец — олово.

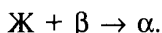
Фазовая диаграмма равновесия перитектического типа системы двух компонентов, неограниченно взаимно растворимых в жидком и ограниченно растворимых в твердом состояниях

Компоненты: А и В.

Структурные составляющие: кристаллы α и β .

Фазы: Ж, α , β .

Кристаллизация твердых растворов в системах, компоненты которых неограниченно растворимы друг в друге в жидком состоянии и ограниченно — в твердом, не всегда происходит непосредственно из жидкости, как это было рассмотрено выше. Возможно также образование твердого раствора при взаимодействии жидкости с ранее выделившимися кристаллами β по реакции:



Такая реакция называется перитектической; фазы Ж, β , α находятся в равновесии. Приставка «пери-» (греч.) означает «вокруг», следовательно, перитектическое равновесие — это равновесие жидкости с ранее выделившимися кристаллами одной фазы и образующимися вокруг них кристаллами другой фазы.

Диаграмма с перитектическим превращением показана на рис. 3.23. Линия ACB — ликвидус, $APDB$ — солидус. Растворимость А в В и В в А в твердом состоянии не изменяется при изменении температуры, поэтому линии предельной растворимости PF и DE вертикальны. Характерными для этой системы сплавами являются сплавы К и М, кривые охлаждения которых, а также структуры, образующиеся при этом, показаны на рис. 3.24.

Рассмотрим процесс кристаллизации сплава состава М (рис. 3.24, а). Кристаллизация сплава начинается в точке 1, когда из жидкости выделяются кристаллы β состава точки b (рис. 3.23). В интервале 1—2 состав жидкости меняется по кривой 1—С, а

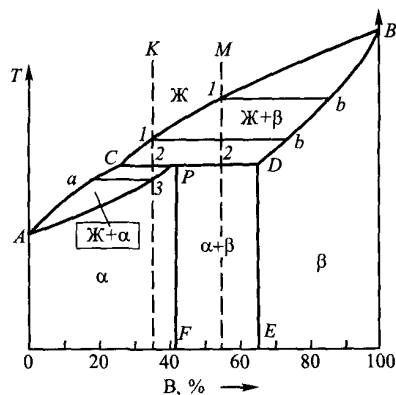


Рис. 3.23. Диаграмма фазового равновесия перитектического типа системы двух компонентов с ограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии

кристаллов β — по линии bD . В точке 2 (рис. 3.24, а) начинается, а в точке 2' заканчивается перитектическая реакция.

Вообще говоря, для перитектического сплава состава Р перитектическую реакцию можно записать следующим образом:

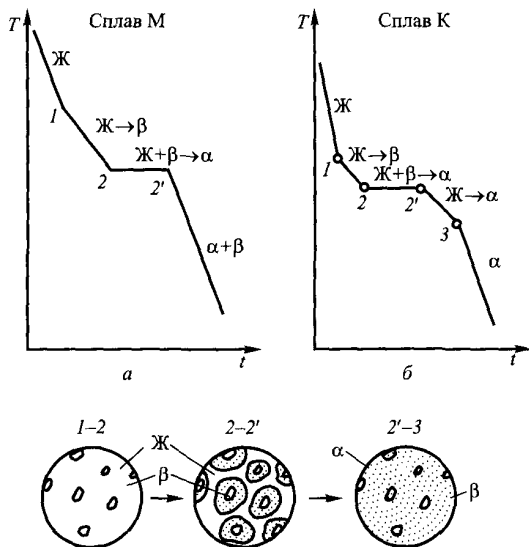
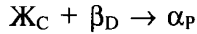


Рис. 3.24. Кривые охлаждения сплавов после окончания перитектической реакции



(нижние индексы показывают состав фаз).

В результате реакции образуется третья фаза — кристаллы α . Точки D и P соответствуют предельной концентрации твердых растворов β и α .

Количественное соотношение жидкости и β -фазы при перитектической реакции, необходимой для образования α -фазы, определяется по правилу отрезков отношением PD/CP . Таким образом, в перитектическом сплаве состава P соотношение жидкости и β -фазы таково, что они полностью расходуются на образование α -кристаллов. В случае же сплава M это соотношение равно $2-D/C-2$, т.е. в сплаве M имеется избыток β -фазы по сравнению с тем количеством, которое необходимо для образования α -кристаллов концентрации P . В результате структура сплава M состоит из α - и β -кристаллов. В сплаве же состава K после перитектического превращения имеется избыток жидкой фазы. Процесс кристаллизации этого сплава при температуре перитектического превращения не заканчивается, и при понижении температуры из жидкого сплава выпадают кристаллы α — твердого раствора (рис. 3.24, б, участок 2'—3). Кристаллизация заканчивается при температуре точки 3.

Исследования фазовых превращений в сплавах показали, что в них нет структурной составляющей, которую можно было бы назвать перитектикой. Возможно образование двух крайних типов структур (рис. 3.25). В структуре первого типа α -кристаллы зарождаются на поверхности β -кристаллов, образуя вокруг них ободки. В структуре второго типа α -кристаллы зарождаются в жидкости вдали от β -кристаллов, которые растворяются в ней.

Примером диаграммы с перитектическим превращением может служить диаграмма медь — цинк.



Рис. 3.25. Структуры, образующиеся при перитектической реакции

Фазовые диаграммы равновесия систем двух компонентов, неограниченно взаимно растворимых в жидком состоянии и образующих химическое соединение

Этот тип диаграмм включает несколько видов в зависимости от устойчивости или неустойчивости химического соединения, возможности образования твердого раствора на базе химического соединения, а также возможности образования не одного, а нескольких химических соединений.

Диаграмма с устойчивым химическим соединением. Компоненты: А и В.

Структурные составляющие: кристаллы А, В, A_nB_m , эвтектики ($A + A_nB_m$), ($B + A_nB_m$).

Фазы: Ж, А, В, A_nB_m .

Следует отметить, что по правилу фаз из четырех возможных одновременно могут существовать три фазы: Ж, А, A_nB_m или Ж, В, A_nB_m .

Химическое соединение A_nB_m образуется при определенном соотношении компонентов, которому соответствует определенная ордината на диаграмме (рис. 3.26). Оно устойчиво, т.е. не разлагается при нагревании до температуры его плавления (точка С на диаграмме). Химическое соединение можно рассматривать как однокомпонентную систему, поскольку изменение концентрации входящих в него компонентов в соответствии с правилом фаз невозможно.

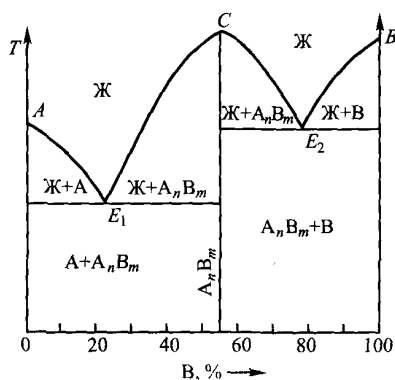


Рис. 3.26. Диаграмма фазового равновесия с образованием устойчивого химического соединения

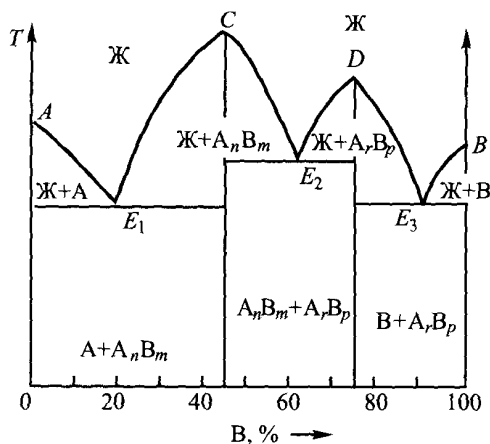


Рис. 3.27. Диаграмма фазового равновесия с образованием двух устойчивых химических соединений

Таким образом, систему сплавов двух компонентов, образующих устойчивое химическое соединение, можно рассматривать как две системы, одним из компонентов которых является химическое соединение, а вторым — компонент А или В. При этом диаграмма может быть сведена к двум простым диаграммам эвтектического типа с отсутствием растворимости в твердом состоянии. Подобным же образом поступают с диаграммами, в которых образуется несколько химических соединений (рис. 3.27).

Если в системе сплавов образуются твердые растворы компонентов и твердые растворы на базе химического соединения A_nB_m (рис. 3.28), то диаграмму можно рассматривать как две

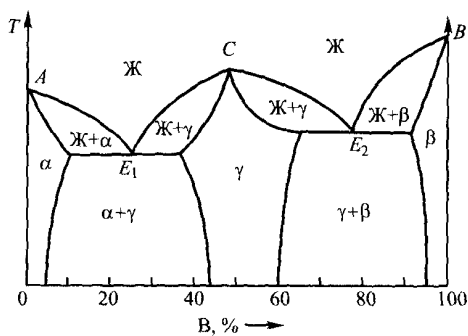
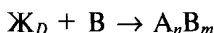


Рис. 3.28. Диаграмма фазового равновесия с образованием твердого раствора на базе устойчивого химического соединения

диаграммы эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии, где α , β — соответственно твердые растворы на базе чистых компонентов, а γ — твердый раствор на базе химического соединения A_nB_m .

Диаграмма с неустойчивым химическим соединением. Неустойчивое химическое соединение A_nB_m разлагается в точке I (сплав K на рис. 3.29) на жидкость и один из компонентов. На линии DCF при нагревании химическое соединение распадается на жидкость состава точки D и кристаллы B . При охлаждении произойдет обратная реакция:



Эта реакция подобна перитектической, в которой жидкость взаимодействует с ранее образовавшимися кристаллами. Отличие заключается в том, что в данной реакции образуется не твердый раствор, а химическое соединение.

При кристаллизации сплава K в точке I из жидкости выпадают первые кристаллы B . При этом концентрация жидкости меняется по кривой $I-D$. В точке 2 при постоянной температуре происходит реакция образования химического соединения A_nB_m , по окончании которой жидкость остается в избытке и при дальнейшем охлаждении кристаллизуется с выделением A_nB_m до тех пор, пока концентрация жидкости не достигнет точки E , в которой протекает эвтектическая реакция:

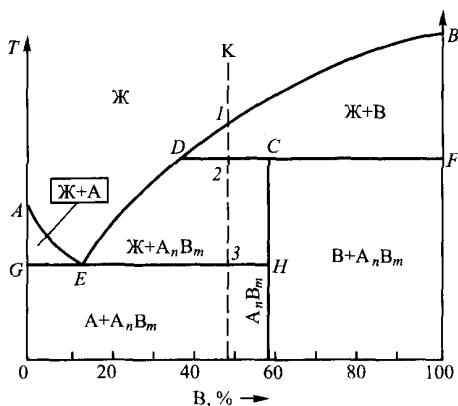


Рис. 3.29. Диаграмма фазового равновесия с образованием неустойчивого химического соединения

Фазовые диаграммы равновесия систем двух компонентов, претерпевающих полиморфные превращения

Как известно, для некоторых веществ характерно явление полиморфизма, т.е. способность кристаллизоваться при разных температурах в разных кристаллических решетках. К ним относятся, например, Fe, Co, Mn, Ti, Sn, C и другие элементы. Полиморфизм хотя бы одного из компонентов сплавов влияет на вид фазовых диаграмм равновесия, усложняя их.

В отличие от рассмотренных выше диаграмм, в которых ниже линии солидуса сплав претерпевал превращения, связанные с изменением растворимости при изменении температуры, в этих системах происходит вторичная кристаллизация (или перекристаллизация), обусловленная изменением типа кристаллической решетки при изменении температуры. Верхняя часть диаграммы с полиморфным превращением характеризует первичную кристаллизацию, нижняя — вторичную.

На рис. 3.30 представлена диаграмма системы, компоненты которой взаимно нерастворимы в твердом состоянии и образуют эвтектику. Компонент А имеет две полиморфные модификации: низкотемпературную A_α и высокотемпературную A_β . Верхняя часть диаграммы такая же, как на рис. 3.14. При охлаждении любого сплава этой системы на линии PL (при постоянной температуре) происходит вторичная кристаллизация $A_\beta \rightarrow A_\alpha$.

Если низкотемпературная модификация одного из компонентов, например A_α , изоморфна другому, например компоненту В (иначе говоря, они кристаллизуются в одной кристаллической решетке), то они неограниченно растворяются друг в друге в твердом состоянии и диаграмма имеет вид, изображенный на рис. 3.31. Твердые растворы В в A_α и A_β обозначены соответственно α и β , причем α является неограниченным, а β — ограниченным твердым раствором. На диаграмме (рис. 3.31) DPF — линия перитектического превращения $\text{Ж} + \beta \rightarrow \alpha$. В области CDP одновременно существуют α - и β -кристаллы, состав которых изменяется по кривым CD и CP .

Если же компоненту В изоморфна высокотемпературная модификация A_β , то диаграмма примет вид, показанный на рис. 3.32. В этом случае β является неограниченным твердым раствором, а α — ограниченным. При первичной кристаллизации об-

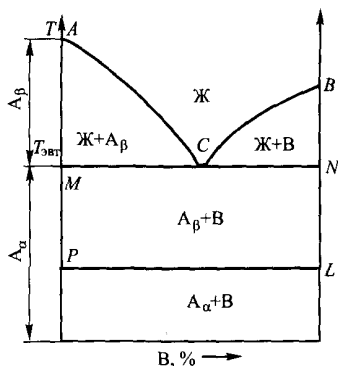


Рис. 3.30. Диаграмма фазового равновесия с отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии и полиморфизмом одного из них

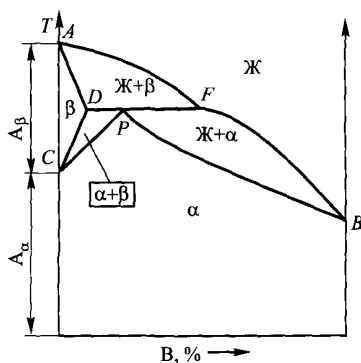
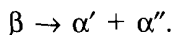


Рис. 3.31. Диаграмма фазового равновесия с изоморфизмом низкотемпературной модификации одного из компонентов другому

разуются β -кристаллы. При охлаждении сплавов, лежащих левее точки D , ниже линии CD β -фаза полностью превращается в α -фазу. В области DCF сплавы имеют двухфазную ($\alpha + \beta$)-структуру. Сплавы состава правее точки F (см. рис. 3.32) не претерпевают превращения $\beta \rightarrow \alpha$, и при температурах ниже линии солидуса имеют структуру твердого раствора β .

В случае когда полиморфизм характерен для обоих компонентов, а их низкотемпературные и высокотемпературные модификации изоморфны, то они образуют неограниченные твердые растворы α и β , что отражено на диаграмме (рис. 3.33). Она представляет сдвоенную диаграмму для случая неограниченной растворимости компонентов в твердом состоянии (сравните с рис. 3.16).

При неограниченной растворимости высокотемпературных модификаций компонентов A и B и ограниченной — низкотемпературных получается сдвоенная диаграмма, имеющая очертания диаграмм, приведенных на рис. 3.16 и 3.20. Эта диаграмма изображена на рис. 3.34, где α' и α'' — соответственно ограниченные твердые растворы $A_\alpha(B_\alpha)$ и $B_\alpha(A_\alpha)$, β — неограниченный твердый раствор $A_\beta(B_\beta)$. При температуре, соответствующей линии CED , происходит распад β -твердого раствора с выделением α' - и α'' -твердых растворов:



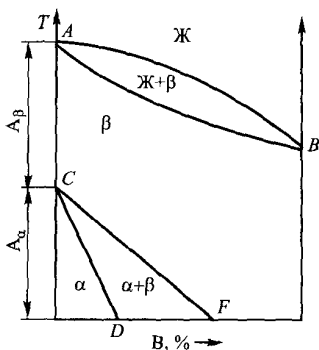


Рис. 3.32. Диаграмма фазового равновесия с изоморфизмом высокотемпературной модификации одного из компонентов другому

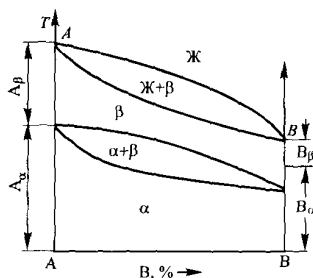


Рис. 3.33. Диаграмма фазового равновесия с изоморфизмом низкотемпературной и высокотемпературной модификаций двух компонентов

Эта реакция аналогична эвтектической, но кристаллизация происходит не из жидкости, а из твердого раствора. Подобное превращение называется эвтектоидным, а структурная составляющая ($\alpha' + \alpha''$) — *эвтектоидом*, что означает «подобный эвтектике».

В заключение раздела, посвященного фазовым диаграммам равновесия, следует заметить, что рассмотренные в нем простейшие (предельные) случаи не часто встречаются на практике.

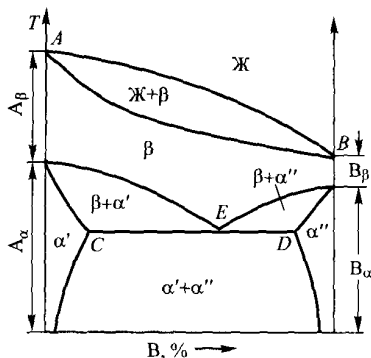


Рис. 3.34. Диаграмма фазового равновесия с неограниченной растворимостью высокотемпературных модификаций двух компонентов и ограниченной растворимостью низкотемпературных

Как правило, приходится иметь дело с реальными диаграммами более сложного вида (так называемыми комбинированными). Однако в них можно выделить рассмотренные выше типовые части, что существенно упрощает их анализ.

Очевидно, вид диаграммы фазового равновесия зависит от того, в какие взаимодействия вступают друг с другом компоненты системы в твердом и жидком состояниях и какие при этом образуются фазы. Эти же факторы влияют и на свойства любого сплава, т.е. между видом диаграммы и свойствами сплава существует зависимость. Изучением этой зависимости занимался основоположник физико-химического анализа сплавов Н.С. Курнаков, установивший закономерности, связывающие состав сплавов с их свойствами. В гл. 4, посвященной электрическим свойствам твердых тел, будет подробно рассмотрена связь электросопротивления сплавов с типом фазовой диаграммы системы.

Термическая обработка металлов и сплавов

Под термической обработкой понимают процесс теплового воздействия на изделия из металлов и сплавов для целенаправленного изменения их структуры и свойств. Это наиболее распространенный способ влияния на структуру и свойства. Термообработка может сочетаться с химическим, механическим и другими воздействиями. Она может быть промежуточной операцией для улучшения технологических свойств материала перед проведением некоторых видов обработки или финишной, придающей изделию окончательные требуемые рабочие характеристики.

На рис. 3.35 представлена классификация основных видов термической обработки по А.А. Бочвару. Из рис. 3.35 видно, что термическая обработка подразделяется на собственно термическую, термомеханическую и химико-термическую.

Собственно термическая обработка не предусматривает какого-либо иного воздействия, кроме температуры. Если при нагреве изменяются состав и структура металла (сплава) в результате взаимодействия с химическими реагентами, то такая обработка называется химико-термической. Термомеханическая обработка заключается в сочетании температурного воздействия и пластической деформации.

Собственно термическая обработка обычно включает в себя следующие виды: отжиг 1-го рода; отжиг 2-го рода; закалка без

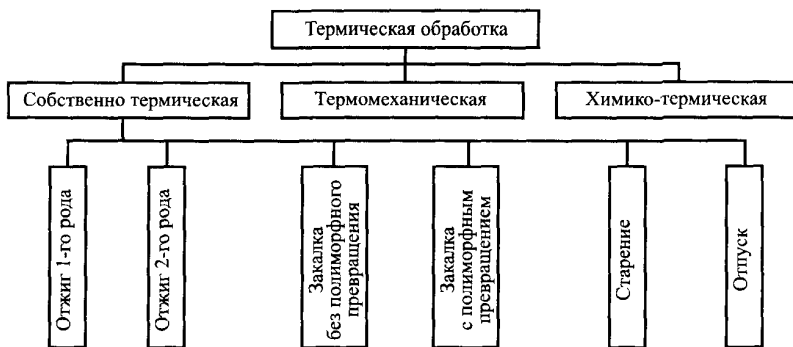


Рис. 3.35. Схема классификации основных видов термической обработки

полиморфного превращения; закалка с полиморфным превращением; отпуск; старение.

Отжиг 1-го рода — нагрев металла, имеющего неустойчивое состояние в результате предшествовавшей обработки (кроме закалки), приводящий его в более устойчивое состояние. Характерной особенностью отжига является медленное охлаждение. Если охлаждение производится не в печи, а на воздухе, то такая термообработка называется *нормализацией*.

Условия кристаллизации металла (сплава) обычно далеки от равновесных (высокая скорость или неравномерность охлаждения в разных частях системы и т. д.). Это приводит к неоднородности химического состава иногда даже в пределах одного кристаллита, поскольку диффузионные процессы, связанные с неодинаковой растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях, не успевают протекать в условиях переохлаждения.

Механические воздействия на металл или сплав приводят к возникновению искажений кристаллической структуры — дислокаций, которые вызывают появление внутренних напряжений. Часто механическая обработка вызывает не только образование дефектов, но и изменение формы кристаллитов; например, при прокатке равноосные зерна становятся вытянутыми, создается так называемая текстура, обуславливающая анизотропию свойств.

Поскольку любая термодинамическая система стремится к равновесию, в металлах и сплавах самопроизвольно идут процессы, устраняющие указанные выше отклонения от равновесного состояния. Нагревание лишь увеличивает скорость проте-

кания этих процессов, а медленное охлаждение способствует более полному протеканию диффузии. При отжиге 1-го рода не происходит фазовых превращений в твердом состоянии.

Различают следующие разновидности отжига 1-го рода:

- гомогенизационный, предназначенный для устранения неоднородности химического состава сплава;
- рекристаллизационный, устраняющий отклонения в структуре металла или сплава от равновесного состояния, которые возникли в результате механических воздействий;
- отжиг для снятия внутренних напряжений.

Отжиг 2-го рода. Если сплав с неравновесной структурой претерпевает фазовые превращения в твердом состоянии, такие как, например, эвтектические, перитектические, полиморфные, то его нагревание выше температуры фазового превращения с последующим медленным охлаждением переводит сплав в более равновесное состояние. Такой процесс называется отжигом 2-го рода, или фазовой перекристаллизацией.

Закалка — это вид термообработки, состоящий в нагревании металла или сплава выше температуры фазового превращения и последующем быстром охлаждении. Как и отжиг 2-го рода, закалку можно применять только к металлам и сплавам, имеющим фазовые превращения в твердом состоянии. Но если в результате отжига стремятся приблизить сплав к равновесному состоянию, то цель закалки противоположная — перевести сплав в неравновесное структурное состояние. Поэтому в отличие от отжига скорость охлаждения при закалке должна быть существенно выше, что достигается применением различных закалочных сред: воды, масла, растворов солей и др. В результате закалки в сплаве фиксируется состояние, характерное для высоких температур (истинная закалка).

Закалка может быть объемной и поверхностной. Различают также закалку без полиморфного превращения и с полиморфным превращением. Закалка с полиморфным превращением — нагрев выше температуры полиморфного превращения с последующим быстрым охлаждением; закалка без полиморфного превращения — нагрев до температур, вызывающих структурные изменения (например, для растворения избыточной фазы) с последующим быстрым охлаждением для получения структурно-неустойчивого состояния (например, пересыщенного твердого раствора).

Отпуск и старение. Как было отмечено выше, неравновесное состояние термодинамической системы, в том числе и состояние сплава после закалки, неустойчиво. В нем самопроизвольно происходят процессы, приближающие его к равновесному состоянию. Нагревание благодаря усилению теплового движения атомов ускоряет эти процессы.

Отпуском называется термообработка, заключающаяся в нагревании закаленного (с полиморфным превращением) сплава ниже температуры фазовых превращений в твердом состоянии. Сплав при этом переходит в более устойчивое состояние. Отпуск является вторичной операцией и производится после закалки в отличие от отжига 1-го рода, выполняемого, как правило, перед другими операциями.

Старением принято называть нагрев предварительно подвергнутого закалке (без полиморфного превращения) сплава ниже температуры фазовых превращений в твердом состоянии. В результате старения в сплаве происходит распад пересыщенного твердого раствора. Различают естественное старение (длительная выдержка при комнатной температуре) и искусственное старение, происходящее при повышенных температурах.

Каждый из видов термообработки имеет свои особенности, связанные с особенностями компонентов, образующих систему, а также с типом фазовых диаграмм равновесия. Любой вид термообработки состоит из трех этапов:

- нагревание изделия до определенной температуры (T_{\max}) с определенной скоростью ($v_{\text{нагр}}$);
- выдержка при этой температуре в течение определенного времени ($t_{\text{в}}$);
- охлаждение с определенной скоростью ($v_{\text{охл}}$).

Таким образом, основными параметрами, которые определяют процессы, происходящие при термообработке, являются температура, время и скорость изменения температуры. Поэтому режим любого ее типа можно представить в виде графика в координатах температура — время (рис. 3.36).

Термообработка может быть простой, состоящей только из нагрева, выдержки и охлаждения, и сложной, включающей в себя многократные нагревы и охлаждения, которые могут быть ступенчатыми, прерывистыми и т. д.

При изменении температуры с постоянной скоростью процесс происходит по линейному закону. Угол наклона прямой

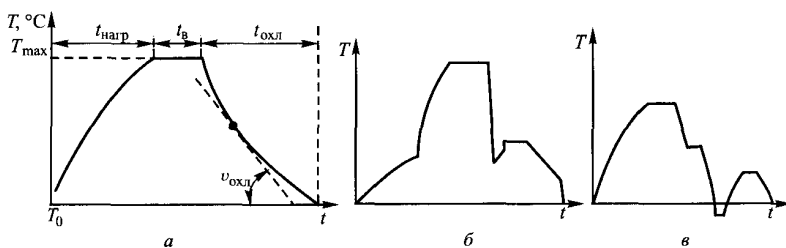


Рис. 3.36. Режимы простой (а) и сложной (б, в) термообработки

к оси абсцисс характеризует эту скорость ($v_{\text{нагр}}$ или $v_{\text{охл}}$). При переменной скорости процесс выглядит на графике в виде кривой. Скорость нагрева или охлаждения определяется углом наклона касательной к кривой при заданной температуре (рис. 3.36).

Для правильного выбора вида термообработки и ее проведения необходимо знать, какие фазовые и структурные изменения происходят в металле или сплаве и как на них влияют T_{max} , $v_{\text{нагр}}$, $t_{\text{в}}$, $v_{\text{охл}}$. Температура нагрева и время выдержки должны быть такими, чтобы необходимые изменения успевали произойти. Эти же изменения необходимо учитывать не только при целенаправленной термообработке, но и при побочной термообработке, которая сопровождает процессы горячей обработки давлением, сварки, резания, охлаждения отливок и т. д.

Термообработка и фазовые диаграммы. Выбор вида и температурных интервалов термообработки производится с использованием диаграмм фазового равновесия. Для сплавов, имеющих фазовые превращения в твердом состоянии, возможно использование термообработки типа отжига 2-го рода, закалки и отпуска. Все сплавы системы, приведенной на рис. 3.37, могут быть подвергнуты этим видам термообработки. При комнатной температуре все сплавы состоят из $(\alpha + \beta)$ -фаз. При температуре фазовой перекристаллизации $T_{\text{эвт}}$ α - и β -фазы превращаются в γ -фазу. Если сплав, содержащий γ -фазу, охлаждать с высокой скоростью, то произойдет его закалка, если же с низкой скоростью — отжиг 2-го рода.

На рис. 3.38 приведена фазовая диаграмма системы, сплавы которой могут быть подвергнуты закалке и старению. Например, при нагревании сплавов, лежащих правее точки F (в интер-

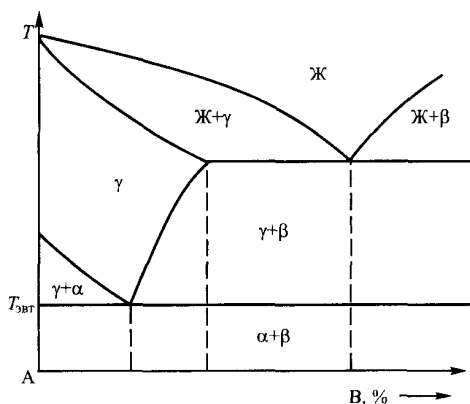


Рис. 3.37. Фазовая диаграмма системы, сплавы которой могут быть подвергнуты отжигу второго рода, закалке и отпуску

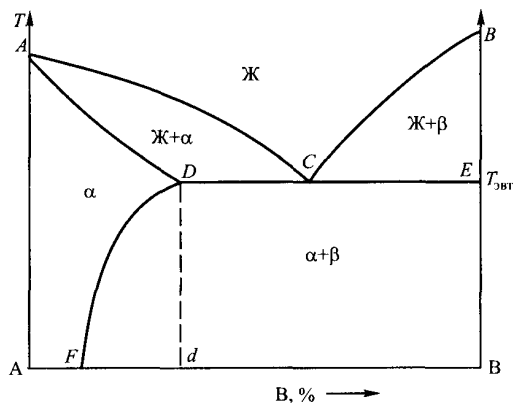


Рис. 3.38. Фазовая диаграмма системы, сплавы которой могут быть подвергнуты закалке и старению

вале концентраций $F - d$), до температур, соответствующих α -области, и последующем резком охлаждении (закалке) фиксируется структура пересыщенного α -твердого раствора. Последующий нагрев от комнатной температуры до температуры ниже α -области приводит к выделению частиц избыточной фазы (старение). Сплавы, не имеющие фазовых превращений в твердом состоянии, лежат левее точки F и непригодны для отжига 2-го рода, закалки и отпуска.

Химико-термическая и термомеханическая виды обработки

Кроме собственно термической обработки, виды которой рассмотрены выше, существуют еще химико-термическая и термомеханическая обработки, сочетающие в себе термообработку с химическим и механическим воздействием.

Химико-термическая обработка (ХТО) заключается в насыщении поверхностного слоя образца легирующими элементами для придания материалу нужных свойств. ХТО проводят при высоких температурах в присутствии реагентов, содержащих легирующие элементы. При этом в материале, подвергнутом ХТО, изменяется не только элементный состав, но и свойства поверхностного слоя.

Примерами ХТО могут служить: цементация — насыщение углеродом, азотирование — насыщение азотом, цианирование — насыщение углеродом и азотом, хромирование — насыщение хромом и т. д.

Возможен и обратный процесс — удаление элементов из поверхностного слоя, которое осуществляется в специальных средах.

Термомеханическая обработка (ТМО) — это термическая обработка, осуществляемая после предварительной пластической деформации. Зачастую важным обстоятельством является то, чтобы фазовые превращения при термической обработке происходили в условиях повышенной плотности дефектов решетки, созданных пластической деформацией.

Контрольные вопросы

1. Что представляют собой компоненты сплавов?
2. Что называется фазой сплава?
3. Как образуются химические соединения в сплавах?
4. Дайте характеристику твердых растворов замещения и внедрения.
5. Что такое эвтектика и каковы условия ее кристаллизации?
6. Сформулируйте правило фаз.
7. Что собой представляет фазовая диаграмма равновесия?
8. Какие принципы лежат в основе построения фазовых диаграмм равновесия?
9. Сформулируйте правило отрезков.
10. Перечислите основные типы фазовых диаграмм равновесия.
11. Что собой представляют кривые охлаждения сплавов? Какую информацию они содержат?
12. Каковы особенности основных типов фазовых диаграмм равновесия?

13. Охарактеризуйте фазовую диаграмму равновесия эвтектического типа системы двух компонентов, неограниченно взаимно растворимых в жидком состоянии и нерастворимых в твердом.

14. Каковы особенности фазовой диаграммы равновесия системы двух компонентов, неограниченно взаимно растворимых в жидком и твердом состояниях?

15. Дайте характеристику фазовой диаграммы равновесия эвтектического типа системы двух компонентов, неограниченно взаимно растворимых в жидком состоянии и ограниченно растворимых в твердом.

16. Охарактеризуйте фазовую диаграмму равновесия систем двух компонентов, претерпевающих полиморфные превращения.

17. Каковы особенности фазовых диаграмм систем двух компонентов, неограниченно взаимно растворимых в жидком состоянии и образующих химическое соединение?

18. Дайте характеристику фазовым диаграммам систем двух компонентов, претерпевающих полиморфные превращения.

19. В чем заключается цель термической обработки металлов и сплавов?

20. Перечислите основные виды термической обработки.

21. Перечислите основные этапы термической обработки.

22. Как с помощью фазовых диаграмм равновесия можно выбрать вид и режим термообработки?

23. Чем отличается отжиг 1-го рода от отжига 2-го рода?

24. Что такое закалка и какие условия необходимы для ее проведения?

25. В чем сущность процессов отпуска и старения сплавов?

26. Для чего применяются химико-термические и термомеханические виды обработки металлов и сплавов?

Г Л А В А 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Все материалы в той или иной степени проводят электрический ток, т.е. имеют электропроводность. По этому признаку материалы подразделяются на проводники, полупроводники, диэлектрики.

Способность и возможность материала проводить электрический ток главным образом обусловлена: типом химической связи; шириной запрещенной зоны; видом свободных носителей заряда, их концентрацией и подвижностью.

Основными параметрами, характеризующими электрические свойства, являются: удельная электропроводность γ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$); удельное электросопротивление ρ ($\text{Ом} \cdot \text{м}$); температурный коэффициент удельного электросопротивления α_ρ , или ТКС (К^{-1}).

Удельная электропроводность γ связывает плотность тока j ($\text{А}/\text{м}^2$) и напряженность электрического поля E ($\text{В}/\text{м}$), вызывающего этот ток, соотношением $j = \gamma E$ (дифференциальная форма закона Ома).

Удельное электросопротивление — величина, обратная удельной электропроводности: $\rho = 1/\gamma$.

Для тела с постоянным поперечным сечением S , сопротивлением R и длиной l ρ определяется по формуле

$$\rho = RS/l.$$

Согласно теории электропроводности, γ может быть выражена следующей формулой:

$$\gamma = q^2 n \lambda / (m v),$$

где q и m — соответственно заряд и масса носителя заряда (электрона в проводниках, электрона и дырки в полупроводниках, иона в диэлектриках); v и λ — скорость и длина свободного пробега носителя заряда; n — концентрация носителей заряда, т.е. их количество в единице объема.

Изменение удельной электропроводности, а следовательно, и удельного электросопротивления в реальных материалах свя-

зано с изменением концентрации и длины свободного пробега носителей заряда.

Под действием электрического поля носители заряда приобретают ускорение, а их скорость пропорциональна напряженности поля:

$$v = uE,$$

где u ($\text{м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$) — подвижность носителей заряда — отношение скорости их направленного движения, вызванного электрическим полем, к напряженности этого поля. Она определяется выражением

$$u = q\lambda/(mv),$$

откуда

$$\gamma = qnu.$$

Величина электропроводности сильно зависит от рассеяния носителей на несовершенствах кристаллической решетки — структурных дефектах и фононах. В результате рассеяния уменьшаются длина свободного пробега, скорость и подвижность носителей заряда.

Электроны в изолированном атоме имеют строго определенные дискретные значения энергии. В твердом теле из-за сближения атомов и сильного взаимодействия электронов и ядер происходит расщепление энергетических уровней атомов и объединение их в *энергетические зоны* (рис. 4.1).

Энергетическая зона, образовавшаяся при расщеплении уровней валентных электронов, называется *валентной зоной* (E_v). Следующая за ней зона разрешенных энергий — *зона проводимости* (E_c). Между ними расположена *запрещенная зона* (E_g). Если электрон получает энергию, превышающую ширину запрещенной зоны, то он переходит из валентной зоны в зону проводимости и участвует в электропроводности.

В соответствии с зонной теорией твердые тела подразделяются на проводники, полупроводники и диэлектрики.

Проводники — материалы, у которых валентная зона и зона проводимости перекрываются или примыкают друг к другу. Поэтому электроны в металле свободны,

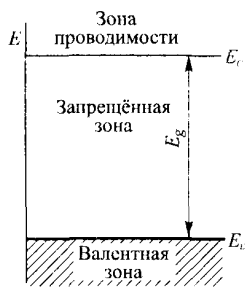


Рис. 4.1. Энергетические зоны в твердом теле

т.е. могут переходить из валентной зоны в зону проводимости при приложении незначительной напряженности электрического поля. Атомы в металлах связаны друг с другом *металлической связью*. Валентные электроны имеют высокую подвижность и из-за перекрытия E_v и E_c легко перемещаются в решетке металлического кристалла.

В металлах наблюдается *электронный тип* электропроводности. При этом ускоренные полем электроны переносят только заряд. Переноса массы, как, например, в материалах, имеющих ионный тип электропроводности, не происходит.

Диапазон значений ρ металлических проводников занимает три порядка: от $1,58 \cdot 10^{-8}$ Ом \cdot м у серебра до $1000 \cdot 10^{-8}$ Ом \cdot м у сплавов системы Fe—Cr—Al.

Полупроводники по электрическим свойствам занимают промежуточное положение между проводниками и диэлектриками: их удельное электросопротивление составляет 10^{-6} — 10^9 Ом \cdot м, ширина запрещенной зоны — от 0,05 до 2,5—3 эВ. Атомы в полупроводниках могут быть связаны как ковалентной неполярной и полярной, а также ионной связью; тип электропроводности — *электронно-дырочный*.

Так же как и диэлектрики, полупроводники имеют отрицательный температурный коэффициент сопротивления (ТКС) α_p , т.е. с ростом температуры ρ полупроводников уменьшается, тогда как ρ металлов увеличивается.

Важной особенностью полупроводников является высокая чувствительность удельного электросопротивления не только к тепловым, но и к другим внешним воздействиям (электромагнитным полям, излучению, давлению и т. д.). Это обусловлено типом химической связи между атомами в кристаллической решетке полупроводника, а также наличием примесей и других дефектов, даже ничтожные концентрации которых существенно влияют на концентрацию свободных носителей заряда и, следовательно, на электрические свойства материала.

В промышленности применяются полупроводники, имеющие и *электронный* и *дырочный* типы электропроводности.

У **диэлектриков** ширина запрещенной зоны превышает 3 эВ, удельное электросопротивление составляет 10^9 — 10^{16} Ом \cdot м. Так же как и в полупроводниках, в диэлектриках может осуществляться ковалентный тип связи. Особенностью электропроводности твердых диэлектриков является в большинстве случаев ее ионный характер. Так как $E_g \gg kT$, лишь очень незначительное количество электронов может оторваться от своих атомов под

действием тепловой энергии, и их вклад в электропроводность пренебрежимо мал. *Ионная электропроводность* может быть обусловлена передвижением как ионов примесей, так и ионов самого диэлектрика.

Следует отметить, что электронный тип проводимости может быть ощутимым в том случае, если в запрещенной зоне вблизи дна зоны проводимости и потолка валентной зоны образуется большое число соответственно донорных и акцепторных уровней. Появление таких уровней может быть вызвано наличием примеси и дефектов кристаллической решетки.

Электронная электропроводность, обусловленная наличием свободных электронов, проявляется в сильных электрических полях и приводит к пробое изоляции. При электронной электропроводности переноса вещества не происходит, в то время как при ионной это явление наблюдается.

Электрические свойства металлических материалов

Одним из важнейших применений металлов и сплавов в технике является использование их в качестве *проводников*. Они делятся на две группы:

- металлы и сплавы с высокой проводимостью (или собственно проводниковые);
- металлы и сплавы с высоким сопротивлением (высокоомные или резистивные).

Металлы и сплавы высокой проводимости используются для изготовления проводников, жил кабелей, контактов, обмоток трансформаторов, в интегральных схемах для создания токоведущих элементов и др. Высокую электропроводность имеют чистые металлы — Ag, Au, Cu, Al и их сплавы, некоторые стали, биметаллы. Основные требования, предъявляемые к ним, — низкое удельное электросопротивление (ρ) и низкий температурный коэффициент электросопротивления (α_p , или ТКС).

Металлы и сплавы высокого сопротивления используются для изготовления резисторов, реостатов, электронагревательных устройств и др. К ним относятся сплавы меди (константан, манганин, никелин) и сплавы систем Fe—Ni—Cr и Fe—Cr—Al. Основные требования, предъявляемые к ним: высокое ρ , низкий α_p и низкая термоЭДС в паре с медью. Кроме того, сплавы для электронагревательных устройств должны быть термостойкими.

Кроме указанных требований как проводниковые, так и резистивные материалы должны иметь высокую механическую прочность, коррозионную стойкость и технологичность, т.е. способность подвергаться обработке давлением, сварке, пайке и другим видам обработки.

Изменение величин γ и ρ в реальных проводниках связано в первую очередь с изменением длины свободного пробега λ .

Удельное электросопротивление металлов зависит от незавершенности (незаполненности) валентных оболочек, перекрытия электронных оболочек.

Наибольшую электропроводность имеют элементы IV-подгруппы (Ag, Cu, Au) и IIIВ-подгруппы (Al) Периодической системы. Это объясняется тем, что электроны легко переходят в электронный газ из незавершенных s -оболочек. Элементы IA-подгруппы, хотя и имеют такое же строение внешней s -оболочки, проявляют меньшую электропроводность из-за более низкой концентрации электронов проводимости (n), которая определяется соотношением параметров кристаллической решетки и диаметра иона.

Переходные металлы имеют более высокое ρ по сравнению с непериодическими. В переходных металлах происходит перекрытие s -оболочек незаполненными d - и f -оболочками, которые энергетически расположены ниже s -оболочек. При приложении электрического поля происходит рассеяние s -электронов в d - и f -зонах, уменьшение их концентрации (n) в зоне проводимости.

Таким образом, удельное электросопротивление чистых металлов определяется в первую очередь их природой, т.е. концентрацией электронов проводимости. Она не зависит от температуры, а реально наблюдаемые изменения ρ при варьировании температуры связаны с изменением длины свободного пробега и подвижности электронов.

При прохождении электронной волны через идеальную (бездефектную) решетку ее рассеяния не происходит. Дефекты кристаллической решетки вызывают рассеяние электронов, приводящее к уменьшению λ и, следовательно, к увеличению ρ .

Несовершенства, рассеивающие электроны, можно разделить на две группы:

- энергетические дефекты (тепловые колебания атомов или ионов решетки, т. е. фононы), определяющие температурную составляющую (ρ_T) удельного сопротивления материала;

- дефекты кристаллического строения, определяющие структурную или остаточную составляющую ($\rho_{ост}$) удельного сопротивления материала.

В связи с этим удельное электросопротивление чистых металлов можно представить в виде

$$\rho = \rho_T + \rho_{ост}.$$

Примесные и собственные дефекты, нарушающие периодичность кристаллической решетки, являются центрами рассеяния электронных волн. При этом уменьшается длина свободного пробега λ и увеличивается удельное электросопротивление.

В широком диапазоне температур зависимость ρ от температуры t ($^{\circ}\text{C}$) выражается так:

$$\rho_T = \rho_0(1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3 + \dots).$$

В температурном интервале при $t > \Theta_D$ (Θ_D — температура Дебая) ρ зависит от t линейно:

$$\rho_T = \rho_0(1 + \alpha t)$$

или при выборе абсолютной шкалы температур

$$\rho_T = \rho_0 \alpha T,$$

где ρ_0 — удельное электросопротивление при температуре, принятой за начало отсчета; T — температура, К; $\alpha = \alpha_p$ — температурный коэффициент удельного сопротивления.

Температура Дебая (рис. 4.2) отделяет область «низких» температур, в которой проявляются квантовые эффекты и где необходимо применять квантовую статистику, от области «высоких» температур.

В дифференциальном виде

$$\alpha_p = (1/\rho_0)(d\rho/dT).$$

При $T = T_{пл}$ удельное электросопротивление увеличивается скачкообразно вследствие резкого уменьшения плотности металла при фазовом переходе и уменьшения концентрации электронов проводимости.

Некоторые металлы и сплавы при температурах, близких к 0 К,

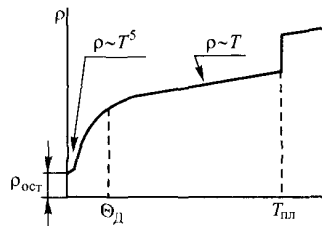


Рис. 4.2. Зависимость ρ от T чистых металлов

переходят в сверхпроводящее состояние, т.е. их ρ резко уменьшается практически до нуля. При температуре сверхпроводящего перехода (T_c) $\rho < 10^{-18}$ Ом \cdot м.

Теория сверхпроводимости основана на предположении о том, что электроны, осуществляющие процесс электропроводности, связываются в куперовские пары, причем электроны в такой паре имеют противоположные направления спинов и импульсов. Такое связывание электронов возможно в среде, содержащей положительно заряженные ионы, поле которых ослабляет силы кулоновского отталкивания между электронами. Природа сил притяжения между электронами определяется их взаимодействием с фононами. Движение всех электронных пар можно рассматривать как движение одной электронной волны, которая не рассеивается узлами решетки, а «обтекает» их. При $T = 0$ связаны все электроны проводимости. Повышение температуры и усиление тепловых колебаний приводит к разрыву части пар, а при T_c все пары разрушаются, сверхпроводимость исчезает и металл переходит в нормальное состояние с конечным значением удельной электропроводности.

В отличие от чистых металлов в решетке основного вещества сплава располагаются атомы другого элемента (твердые растворы) или образуются другие фазы. В обоих случаях они представляют собой центры рассеяния электронных волн.

Для сплавов, как и для чистых металлов, справедлива зависимость:

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

Для разных типов сплавов зависимость удельного электросопротивления от концентрации компонентов, образующих сплав, различна.

Влияние растворенного компонента на электрические свойства сплава обусловлено нарушением периодичности электрического потенциала решетки основного компонента (растворителя). Эти нарушения приводят к рассеянию электронов, уменьшению длины свободного пробега и, как следствие, к увеличению ρ .

Степень изменения ρ зависит от природы основного и примесного компонентов — их валентности и атомного диаметра. Чем больше разность валентностей и атомных диаметров, тем значительнее увеличение ρ .

В случае *неограниченных твердых растворов* компонентов А и В, если А и В — неперегородные элементы, $\rho_{\text{ост}}$ возрастает как при растворении В в А, так и А в В (рис. 4.3, а). При этом измене-

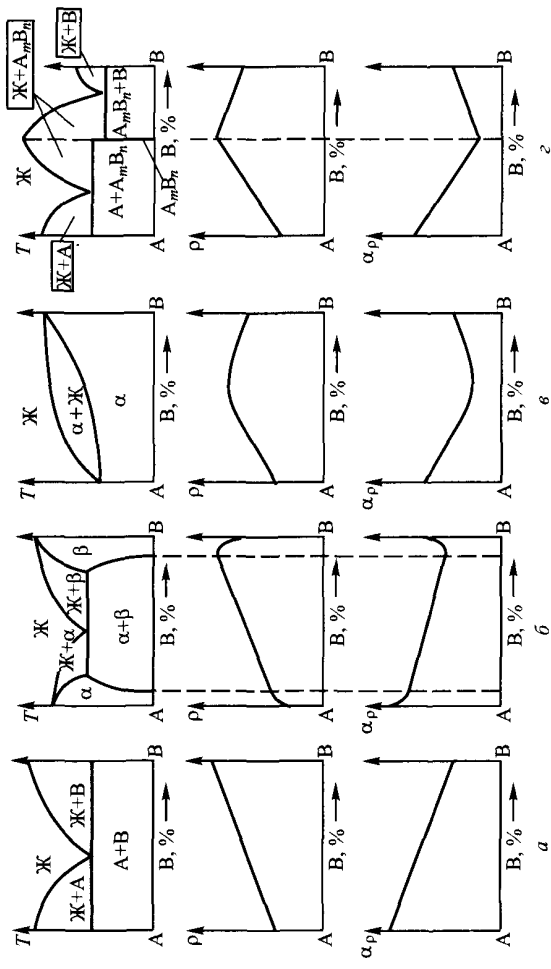


Рис. 4.3. Зависимость ρ и α_p от состава сплавов.

a — неограниченный твердый раствор; b , $в$ — эвтектические сплавы; $г$ — химическое соединение

ние ρ в зависимости от концентрации компонентов характеризуется симметричной кривой с максимумом.

Зависимость длины свободного пробега от концентрации компонентов А и В в сплаве выражается соотношением:

$$\lambda = \beta / (c_A c_B) = \beta / (c_A (1 - c_A)),$$

где β — коэффициент пропорциональности, постоянный для данной системы (комбинации химических элементов); c_A и c_B — соответственно концентрации основного и примесного компонентов (ат. %).

Подставив это выражение в формулу $\rho = m v_T / (e^2 n \lambda)$, получим

$$\rho = m v_T c_A (1 - c_A) / (e^2 n \beta).$$

Сгруппировав постоянные множители и обозначив $m v_T / (e^2 n \beta) = D$, получим

$$\rho = D c_A (1 - c_A).$$

Функция $c_A (1 - c_A)$ — парабола с максимумом при $c_A = 1/2$, т.е. при эквиатомном соотношении компонентов в сплаве. Примерами таких сплавов являются Ag—Au, Cu—Au, W—Mo.

Температурный коэффициент удельного электросопротивления сплавов определяется так же, как и для чистых металлов, по формуле

$$\alpha_{\rho \text{ спл}} = (1/\rho_{0 \text{ спл}})(d\rho_{\text{спл}}/dT).$$

В изотермических условиях $\alpha_{\rho \text{ спл}} = \sim 1/\rho_{0 \text{ спл}}$.

Если один из компонентов твердого раствора — переходный металл, то концентрационная зависимость отличается от параболической. Вследствие s — d - или s — f -рассеяния электронов в переходном металле максимум ρ смещается в сторону более высоких концентраций переходного металла (например, в системе Cu—Ni максимальное ρ имеет сплав константан, содержащий 40 % Cu и 60 % Ni). Если переходными металлами являются оба компонента, то наблюдается не только смещение максимума, но и неравномерность хода кривой (как, например, в системе Fe—Ni).

Концентрационные зависимости удельного электросопротивления *эвтектических сплавов* имеют линейный характер (рис. 4.3, б, в), так как эвтектики состоят из фаз, каждая из которых имеет собственное электронное строение, кристаллическую решетку и концентрацию электронов проводимости. Фазами эвтектики могут быть чистые металлы, твердые растворы и

химические соединения (см. гл. 3). При изменении концентрации компонентов количественное соотношение фаз эвтектики изменяется аддитивно, также аддитивно от одной граничной фазы к другой меняется и удельное электросопротивление эвтектики. Удельное электросопротивление двухфазной эвтектики описывается соотношением

$$\rho_{\text{эвт}} = \rho_1 c_1 + \rho_2 c_2,$$

где ρ_1 , ρ_2 , c_1 и c_2 — соответственно удельные электросопротивления и концентрации первой и второй фаз.

На практике наблюдается нарушение линейности концентрационной зависимости ρ эвтектик из-за наличия примесей, границ зерен и других дефектов. Температурный коэффициент удельного электросопротивления эвтектик, как и α_p твердых растворов, изменяется обратно пропорционально концентрационным изменениям ρ .

В отличие от твердых растворов и эвтектик *химическое соединение* является совершенно новым веществом, кардинально отличающимся по структуре и свойствам от образующих его компонентов (другой тип кристаллической решетки, электронное строение, концентрация носителей заряда, иногда другой тип химической связи и электропроводности). На концентрационной зависимости ρ систем, содержащих химическое соединение, имеется перелом (рис. 4.3, г).

Электрические свойства тонких металлических пленок

Металлические пленки, получаемые вакуумными методами (например, термическим испарением, ионно-плазменным распылением), используются в микроэлектронике в качестве межэлементных соединений, контактных площадок, резистивных и магнитных элементов, обкладок конденсаторов.

Электрические свойства тонких пленок существенно отличаются от свойств исходных материалов в массивном (компактном) состоянии. Это обусловлено:

- структурой пленок. При конденсации распыляемого металла на поверхности структура пленок может изменяться от аморфной до кристаллической (например, при образовании монокристаллических эпитаксиальных пленок);
- размерными эффектами. В пленках поверхностные процессы преобладают над объемными, особенно если толщи-

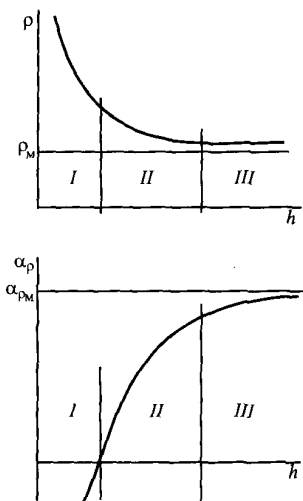


Рис. 4.4. Зависимость ρ и α_ρ пленок от толщины h

на пленки (h) соизмерима с длиной свободного пробега (λ) основных носителей заряда, что сказывается на свойствах, в том числе и электрических.

При рассмотрении зависимости удельного электросопротивления ρ и температурного коэффициента удельного электросопротивления α_ρ тонких пленок от толщины различают три области (рис. 4.4).

Область I соответствует толщине пленки $h \sim 10^{-3}$ мкм. Видно, что ρ значительно превышает ρ_m (здесь ρ_m — удельное электросопротивление исходного металла или сплава в массивном состоянии); $\alpha_\rho < 0$. На ранних стадиях конденсации металла образующиеся пленки имеют островковую структуру: частицы металла располагаются на диэлектрической подложке

не сплошным слоем, а в виде зерен (островков). При приложении поля электроны проходят через диэлектрические зазоры между островками, поэтому ρ пленки определяется удельным электросопротивлением не только металла, но и диэлектрика, которое на несколько порядков выше, чем ρ металла. Поскольку с увеличением температуры ρ диэлектрика уменьшается, температурный коэффициент удельного электросопротивления пленки меньше нуля, а его значение велико по модулю.

При увеличении толщины пленки до $10^{-2} < h < 10^{-1}$ мкм (**область II**) $\rho > \rho_m$ и α_ρ меняет знак. Увеличение толщины пленки обусловлено увеличением количества осажденного металла, благодаря чему диэлектрические зазоры между островками уменьшаются, поэтому уменьшается также и ρ пленки, а α_ρ становится меньше по модулю, а затем меняет знак.

При дальнейшем увеличении толщины пленки (в **области III**, соответствующей толщине пленки $h > 10^{-1}$ мкм) происходит слияние островков и образование сплошного металлического слоя, значение ρ стремится к значению ρ_m , а α_ρ — к α_{ρ_m} . Тем не менее ρ пленок всегда оказывается выше ρ_m вследствие высокой концентрации дефектов (вакансий, дислокаций, границ зерен,

образующихся при слиянии островков, примесных атомов, поглощенных из остаточной атмосферы, и т. д.).

Увеличению ρ способствует также и размерный эффект, т.е. уменьшение длины свободного пробега электронов вследствие их рассеяния поверхностями пленки.

Контактная разность потенциалов и термоЭДС

При контакте двух различных металлов между ними происходит обмен электронами и возникает контактная разность потенциалов (КРП). Она обусловлена различием в значениях работы выхода электронов и концентрации электронов проводимости у этих металлов.

КРП между металлами А и В выражается формулой

$$U_{AB} = U_B - U_A + (kT/e)\ln(n_A/n_B),$$

где U_A , U_B , n_A и n_B — соответственно электрические потенциалы и концентрации электронов проводимости соприкасающихся металлов.

Если провода из А и В образуют замкнутую цепь и температура обоих контактов одинакова, то сумма разностей потенциалов в этой цепи равна нулю.

Если же один контакт имеет температуру T_1 , а другой T_2 (рис. 4.5), то возникает термоэлектродвижущая сила (термоЭДС):

$$U = U_{AB} + U_{BA} = U_B - U_A + (kT_1/e)\ln(n_A/n_B) + U_A - U_B + (kT_2/e)\ln(n_B/n_A),$$

откуда

$$U = (k/e)(T_1 - T_2)\ln(n_A/n_B) = a(T_1 - T_2),$$

где a — коэффициент ТЭДС, являющийся функцией разности температур горячего и холодного контактов.

Подобрав два материала, имеющих большую термоЭДС, и изготовив из них термопару, можно пользоваться ею для измерения температуры. При изготовлении термопар используют следующие сплавы:

- копель (56 % Cu, остальное Ni);
- алюмель (95 % Ni, остальное Al, Si, Mg);

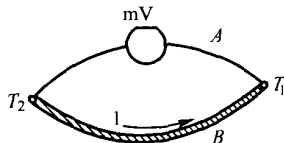


Рис. 4.5. Контактная разность потенциалов

- хромель (90 % Ni, остальное Cr);
- платинородий (90 % Pt, остальное Rh).

Электрические свойства полупроводников

Важнейшие элементарные полупроводники, такие как кремний и германий, имеют структуру алмаза, а многие полупроводниковые кристаллы типа A^2B^6 или A^3B^5 (например, CdS, SdTe, GaAs, GaP, InSb, InP, AlP, AlSb, ZnS и др.) имеют структуру типа сфалерита. Ранее были показаны кристаллические решетки алмаза (см. рис. 2.3, а) и сфалерита (см. рис. 2.3, б).

Основной тип химической связи в полупроводниках — ковалентный. Типично ковалентная связь (ковалентная неполярная) возникает при обобществлении валентных электронов соседних атомов и наблюдается у элементов IVB-подгруппы Периодической системы (Si, Ge), каждый атом которых имеет по четыре валентных электрона. Для образования связи каждый атом может принять по четыре электрона от каждого из четырех соседних атомов и столько же электронов отдать им, оставаясь при этом электронейтральным. Таким образом, между атомами происходит обмен электронами с образованием стабильной восьми-электронной валентной оболочки у каждого из них (рис. 4.6).

Алмазоподобными являются также полупроводниковые соединения A^3B^5 , которые образуются элементами IIIB- (B, Al, Ga, In) и VB- (N, P, As, Sb) подгрупп Периодической системы и представляют собой электронные аналоги Si и Ge. Атомы элементов III группы имеют по три валентных электрона, а V группы — по пять. Таким образом, на один атом в этих соединениях приходится в среднем по четыре валентных электрона. Поскольку электронные облака в такой связи стянуты к более электроотрицательному атому В, то она оказывается не полностью ковалентной, а частично ионной (такая связь называется ковалентной полярной). При этом атом А оказывается заряженным положительно, а В — отрицательно.

Еще сильнее ионная составляющая химической связи выражена в соединениях A^2B^6 (ZnTe, ZnSe, CdTe, CdS и т. д.). Нако-

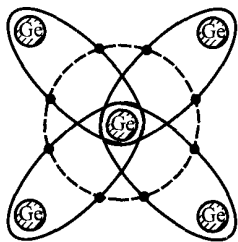


Рис. 4.6. Пример образования ковалентной связи в германии (черные точки на штриховой линии — электроны ковалентных связей)

нец, имеются полупроводники с ионными связями — халькогениды свинца (PbS, PbSe, PbTe).

Качественной характеристикой химической связи соединения является его средний атомный номер Z_{cp} .

Для простых соединений A^3B^5 и A^2B^6

$$Z_{cp} = (Z_A + Z_B)/2.$$

В пределах одного класса соединений с ростом Z_{cp} возрастает тенденция перехода от ковалентной к ионной связи. Это приводит к уменьшению прочности связи; уменьшаются также ширина запрещенной зоны, температура плавления, удельное электросопротивление.

Носители заряда. Собственные носители. В результате обмена электронами между атомами при образовании ковалентной связи электропроводность не возникает, так как распределение электронной плотности фиксировано (по два электрона на связь между каждой парой соседних атомов). Под действием внешнего энергетического воздействия (например, нагревание, облучение) может произойти разрыв одной из связей, и электрон покидает ее, становясь в кристалле свободным. Он хаотически передвигается по кристаллу в отсутствие электрического поля. Отсутствие электрона у одной из связей атома называется дыркой и означает наличие положительного заряда, равного по значению заряду ушедшего электрона. Дырка, так же как и электрон, хаотически передвигается по кристаллу, поскольку электрон соседней связи может занимать место ушедшего электрона.

Полупроводник, электропроводность которого обусловлена движением собственных носителей заряда, называется *собственным*. На рис. 4.7 изображена схема межатомных связей в собственном полупроводнике, в данном случае — кремнии. Показано движение собственных носителей заряда — электронов (темные

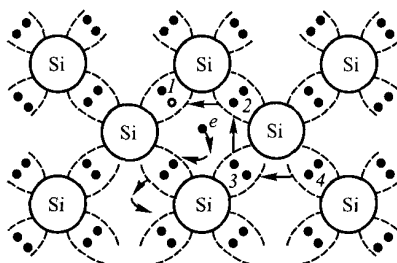


Рис. 4.7. Схема межатомных связей в собственном полупроводнике (кремний)

точки) и дырок (светлые точки). Электрон переходит из положения 1 в положение 2, заполняя незавершенную связь, а дырка переходит из положения 2 в положение 1.

Образование пары электрон — дырка называется *генерацией носителей заряда*. Такая генерация возможна при условии, если энергия электрона превышает ширину запрещенной зоны E_g (см. рис. 4.1); в этом случае электрон переходит из валентной зоны в зону проводимости (т.е. покидает потенциальную яму собственного атома и отрывается от него), а в валентной зоне образуется дырка. Таким образом, ширина запрещенной зоны соответствует минимальной энергии, которую необходимо затратить для того, чтобы вырвать электрон из ковалентной связи. Отметим, что если энергия электрона не превосходит E_g , возможно образование электрически нейтральной связанной пары электрон — дырка, называемой *экситоном*. Экситоны могут играть существенную роль, например, в образовании центров окраски в щелочно-галогидных кристаллах.

В идеальном кристалле концентрации электронов и дырок равны и растут с увеличением числа нарушений ковалентных связей.

В то же время из-за наличия примесей и структурного несовершенства в запрещенной зоне могут присутствовать уровни разрешенных для электронов энергий. Эти уровни могут быть заняты электронами или оставаться вакантными. Если электрон переходит из валентной зоны на разрешенный вакантный уровень в запрещенной зоне или с занятого уровня в зону проводимости, то происходит генерация примесных носителей заряда.

Примесные носители. Источниками примесных носителей заряда являются электрически активные примесные атомы. Ими могут быть атомы элементов, образующие с полупроводником твердые растворы замещения или внедрения и имеющие валентность, отличную от валентности основных атомов. Примесные атомы подразделяются на:

- *доноры*, отдающие избыточные электроны, поскольку имеют большую валентность;
- *акцепторы*, захватывающие валентные электроны основного вещества, так как имеют меньшую валентность.

Доноры создают в полупроводнике электронную проводимость (проводимость *n*-типа), акцепторы — дырочную (проводимость *p*-типа). Соответствующие полупроводники называются *электронными (n-типа)* и *дырочными (p-типа)*. Для элементарных

полупроводников (Si, Ge) донорами являются примеси атомов V группы (P, As, Sb), акцепторами — III группы (B, Al, Ga, In). Донорные и акцепторные примеси называются *легирующими*. Под легированием подразумевают создание полупроводника с заданным типом проводимости с помощью введения в его состав легирующих примесей. Пример полупроводника *n*-типа (кремний, легированный мышьяком) приведен на рис. 4.8. Атом мышьяка имеет пять валентных электронов, атом кремния — четыре, т. е. один электрон мышьяка не участвует в образовании ковалентной связи. Он связан со своим атомом силой кулоновского взаимодействия, энергия которого соизмерима при комнатной температуре с энергией теплового движения ($kT \sim 0,03$ эВ). Поэтому пятый электрон мышьяка легко отрывается от своего атома и становится свободным, а сам атом — положительно заряженным ионом.

На рис. 4.9 показан полупроводник *p*-типа (кремний, легированный алюминием). В образовании химических связей участвуют три валентных электрона алюминия, которые способны заполнить связи с тремя атомами кремния. Связь с четвертым атомом кремния остается незавершенной (одноэлектронной). При незначительном возбуждении электрон соседней двухэлектронной связи (Si=Si) может перейти на место незаполненной связи, при этом у атома кремния появится отрицательный заряд, а на месте ушедшего электрона образуется дырка.

Электроны в полупроводнике, легированном донорной примесью, обычно сосредоточены в запрещенной зоне ниже дна зоны проводимости и образуют донорный уровень E_d (рис. 4.10), а дырки сосредоточены выше потолка валентной зоны на акцепторном уровне E_a (рис. 4.11).

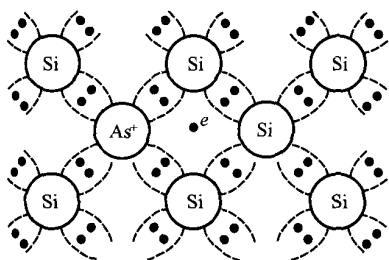


Рис. 4.8. Схема межатомных связей в полупроводнике *n*-типа (кремний, легированный мышьяком)

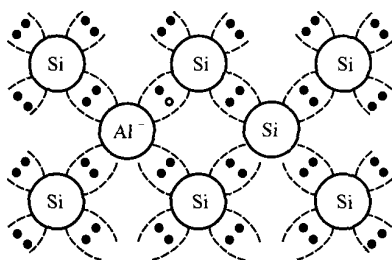


Рис. 4.9. Пример полупроводника *p*-типа (кремний, легированный алюминием)

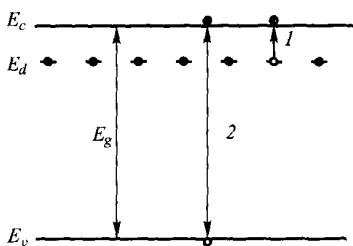


Рис. 4.10. Зонная диаграмма полупроводника n -типа

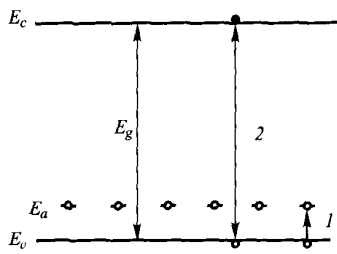


Рис. 4.11. Зонная диаграмма полупроводника p -типа

Создание полупроводников с определенным типом проводимости является очень важным, так как принцип действия многих полупроводниковых приборов основан на примесной электропроводности.

Поскольку для ионизации как донорной, так и акцепторной примесей необходима энергия, меньшая, чем нужно для разрыва ковалентной связи, т.е. для образования собственных носителей ($E_{пр} < E_{своб}$), электропроводность полупроводников n - и p -типа определяется соответственно электронами и дырками, образовавшимися при ионизации примеси (рис. 4.10, 4.11, переходы 1). Такие носители называются *основными*. В полупроводнике n -типа основными носителями являются электроны, неосновными — дырки; в полупроводнике p -типа, наоборот, основные носители — дырки, а неосновные — электроны.

Наряду с генерацией носителей заряда в полупроводнике происходят процессы *рекомбинации*, при которых электроны из зоны проводимости возвращаются в валентную зону, что приводит к исчезновению пары электрон—дырка. Время существования носителя от его генерации до рекомбинации называется *временем жизни*. Время жизни электрона τ_n и дырки τ_p соответственно

$$\tau_n \sim 1/(p v_n), \quad \tau_p \sim 1/(n v_p);$$

где n , p — концентрация электронов и дырок; v_n , v_p — скорость движения электрона относительно дырки и дырки относительно электрона соответственно.

В реальных полупроводниках время жизни свободных носителей заряда составляет 10^{-2} – 10^{-8} с, а для стабильной работы полупроводниковых приборов оно должно быть не менее 10^{-5} с.

Расстояние, которое носитель успевает пройти за время жизни, называется *диффузионной длиной*. Диффузионная длина электрона L_n и дырки L_p связана с временем жизни и коэффициентом диффузии заряда соответствующего знака (D_n и D_p) соотношениями

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n}, \quad L_p = \sqrt{D_p \tau_p}.$$

Время жизни и диффузионная длина тем больше, чем меньше в полупроводнике примесей и других дефектов.

Электропроводность полупроводников

В отсутствие внешнего электрического поля электроны и дырки совершают хаотическое движение по кристаллу полупроводника. При приложении внешнего поля электроны движутся против поля, дырки — в направлении поля. Положительно заряженные ионы донорной и отрицательно заряженные ионы акцепторной примеси неподвижны и не участвуют в электропроводности, поскольку являются структурными элементами кристаллической решетки, локализованными в ее узлах или междоузлиях.

В собственном полупроводнике концентрация свободных носителей заряда (электронов и дырок) одинакова. Его удельная электропроводность определяется по формуле

$$\gamma_{\text{соб}} = \gamma_n + \gamma_p = ne u_n + pe u_p,$$

где γ_n , γ_p — удельная электропроводность, обусловленная соответственно электронами и дырками; u_n , u_p — подвижность электронов и дырок; e — заряд электрона.

Удельная электропроводность примесного полупроводника складывается из собственной и примесной:

$$\gamma = \gamma_{\text{соб}} + \gamma_{\text{пр}},$$

где $\gamma_{\text{пр}} = n_n e u_n$ для электронного и $\gamma_{\text{пр}} = n_p e u_p$ для дырочного полупроводников; n_n , n_p — концентрация свободных электронов и дырок, образовавшихся при ионизации соответственно донорной и акцепторной примеси.

Таким образом, удельная электропроводность электронного полупроводника определяется выражением

$$\gamma_n = n_n e u_n + ne u_n + pe u_p = (n_n + n) e u_n + pe u_p,$$

дырочного —

$$\gamma_p = p_p e \mu_p + n e \mu_n + p e \mu_p = (p_p + p) e \mu_p + n e \mu_n.$$

Удельная электропроводность полупроводника определяется концентрацией свободных носителей и их подвижностью. В свою очередь, и концентрация, и подвижность свободных носителей заряда зависят от температуры. В реальном полупроводнике, помещенном в электрическое поле, происходит рассеяние свободных носителей заряда в основном на ионах примеси и фононах: рассеяние на ионах примеси преобладает при низких температурах, а на фононах — при высоких. В результате рассеяния снижается подвижность носителей.

Температурная зависимость электропроводности полупроводников имеет экспоненциальный характер:

$$\gamma_{\text{соб}} = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right), \quad \gamma_{\text{пр}} = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{пр}}}{2kT}\right),$$

где $E_{\text{пр}}$ — энергия ионизации примеси (соответственно E_g или E_a).

При низких температурах электропроводность обусловлена примесными носителями заряда ($\gamma_{\text{соб}} < \gamma_{\text{пр}}$), поскольку $E_{\text{пр}} < E_g$. С повышением температуры $\gamma_{\text{соб}}$ растет и превышает $\gamma_{\text{пр}}$. Температурный порог, при котором $\gamma_{\text{соб}} > \gamma_{\text{пр}}$, увеличивается при увеличении E_g .

Под действием разности температур в полупроводниках изменяется концентрация носителей заряда и возникает термоЭДС, значительно большая по величине, чем в металлах. На этом свойстве основано использование полупроводников в преобразователях тепловой энергии в электрическую.

На величину удельной электропроводности влияет не только изменение температуры, но и другие энергетические факторы. Такие эффекты используются для создания полупроводниковых преобразователей (табл. 4.1).

Электронно-дырочный переход (p — n -переход)

Слой полупроводника между p - и n -областями, в котором происходит изменение типа электропроводности, называется p — n -переходом. Так как в n -области концентрация электронов значительно превышает концентрацию дырок, электроны диффундируют в p -область и там рекомбинируют с дырками. Из p -области по той же причине в n -область происходит диффузия дырок и их рекомбинация с электронами.

Эффекты в полупроводниках при внешних воздействиях
и основные типы приборов, действие которых основано на этих эффектах

| Внешнее воздействие | Используемый эффект | Прибор |
|------------------------------|---|--|
| Электрическое поле (E) | Электропроводность Эффект Ганна Нелинейность ВАХ $p-n$ -перехода Туннельный эффект Излучательная рекомбинация носителей | Резистор Генератор Ганна Выпрямитель, варистор Туннельный диод Инжекционный лазер Электролюминесцентные приборы |
| Свет | Пропускание света определенной частоты Генерация носителей ФотоЭДС | Оптический фильтр Полупроводниковый лазер Фотоэлемент, солнечная батарея |
| Электронный пучок | Генерация носителей | Полупроводниковый лазер |
| Температура (T) | ТермоЭДС | Термопара, термогенератор |
| Свет и E | Фотопроводимость Генерация носителей | Фоторезистор Фотодиод |
| T и E | Зависимость γ от T | Терморезистор |
| Давление (p) и E | Зависимость γ от p | Тензодатчик |
| Магнитное поле (H) и E | Зависимость γ от H Эффект Холла | Резистор, управляемый магнитным полем Датчик Холла |

По завершении этих процессов в p -области останутся отрицательно заряженные акцепторные ионы, в n -области — положительно заряженные донорные ионы, а у границы раздела p - и n -областей образуется двойной слой пространственного заряда — отрицательные заряды в p -области и положительные — в n -области. Сам этот слой окажется обедненным свободными носителями заряда (рис. 4.12).

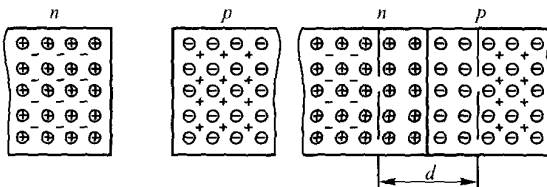


Рис. 4.12. Схема $p-n$ -перехода:

«-» и «+» — основные носители; \ominus и \oplus — ионы акцепторной и донорной примеси

Нескомпенсированные ионы примеси в пограничном слое создают потенциальный барьер (контактное поле), преодолеть который могут лишь носители, имеющие достаточную энергию, и встречные потоки которых находятся в динамическом равновесии.

В отсутствие внешнего электрического поля полный ток через p - n -переход равен нулю. При приложении поля высота барьера изменяется и нарушается равновесие встречных потоков носителей, проходящих через него.

Если к p -области приложен положительный потенциал (прямое смещение), высота барьера понижается, и с увеличением напряжения (U) возрастает поток основных носителей, способных преодолеть барьер; поток неосновных носителей не изменяется. Полный ток через p - n -переход (правая ветвь вольт-амперной характеристики, рис. 4.13), называемый *прямым током p - n -перехода*, определяется уравнением

$$I \sim \exp \frac{eU}{kT}.$$

При смене полярности внешнего поля (обратное смещение) высота барьера увеличивается, ток через p - n -переход определяется диффузией только неосновных носителей, его величина мала и не зависит от приложенного напряжения. Такой ток (I_s) называется *обратным током p - n -перехода* или *током насыщения* (левая ветвь вольт-амперной характеристики, рис. 4.13).

При изменении знака U ток через p - n -переход может изменяться на 5–6 порядков. На этом свойстве основано применение p - n -перехода для выпрямления переменного тока (полупроводниковый диод).

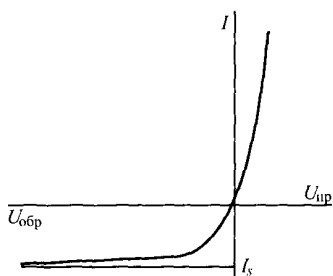


Рис. 4.13. Вольт-амперная характеристика p - n -перехода

Концентрация неосновных носителей, а следовательно, и ток насыщения зависят от внешних воздействий (тепловых, оптических, механических), что позволяет создавать на базе p - n -переходов детекторы температуры, излучения, давления, а также преобразователи различных видов энергии в электрическую.

На основе p - n -переходов или с их использованием создаются также транзисторы, стабилизаторы напряжения, усилители и генераторы,

светодиоды, полупроводниковые лазеры, микросхемы и т. д. Образование p — n -перехода происходит при контакте двух полупроводников с разным типом проводимости или при легировании одной части полупроводника донорной, а другой его части — акцепторной примесью.

Важные технические применения имеют *гетеропереходы*, образующиеся при контакте:

- полупроводников одного типа проводимости, но разной ее величины;
- металла и полупроводника;
- металла, диэлектрика и полупроводника.

Электрические свойства диэлектриков

В твердых диэлектриках ионного строения электропроводность обусловлена в основном перемещением ионов. При низких температурах передвигаются слабосвязанные примесные ионы, при высоких — также ионы кристаллической решетки. Электропроводность диэлектриков, имеющих атомную или молекулярную решетку, определяется только движением примесных ионов. Их удельная электропроводность существенно ниже, чем материалов с ионным строением.

В твердых диэлектриках различают два вида электропроводности:

- удельную объемную электропроводность $\gamma_V = 1/\rho_V$, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$;
- удельную поверхностную электропроводность $\gamma_S = 1/\rho_S$, Ом^{-1} .

Объемная электропроводность (ρ_V) определяет возможность протекания тока через толщу материала. Она измеряется в $\text{Ом} \cdot \text{м}$. Поверхностное электросопротивление (ρ_S) определяет возможность протекания тока по ее поверхности. Оно характеризует состояние поверхностного слоя диэлектрика (его увлажненность или загрязненность) и измеряется в Ом .

Сопротивление изоляции определяется как результирующее двух сопротивлений — объемного и поверхностного, включенных параллельно друг другу:

$$R_{\text{из}} = R_V R_S / (R_V + R_S).$$

Для тела с постоянным сечением S и длиной l объемное сопротивление определяется по формуле

$$R_V = \rho_V l / S,$$

откуда

$$\rho_V = R_V S / l.$$

Удельное поверхностное сопротивление численно равно сопротивлению квадрата, выделенного на поверхности материала, если ток проходит через две противоположные стороны этого квадрата. Удельное поверхностное сопротивление рассчитывается по формуле

$$\rho_S = R_S d / l,$$

где d — ширина параллельно установленных электродов; l — расстояние между ними.

Удельная объемная электропроводность выражается известной формулой:

$$\gamma_V = nuq,$$

где n , u , q — соответственно концентрация, подвижность, заряд свободных ионов.

Величина γ_V находится в экспоненциальной зависимости от температуры (поскольку n и u зависят от температуры экспоненциально):

$$\gamma_V = A \exp\left(-\frac{W}{kT}\right),$$

где W — энергия активации электропроводности; A — постоянная материала.

Так как носителями заряда являются и собственные, и примесные ионы с энергиями активации $W_{\text{соб}}$ и $W_{\text{пр}}$, то

$$\gamma_V = A_1 \exp\left(-\frac{W_{\text{соб}}}{kT}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{W_{\text{пр}}}{kT}\right).$$

Этой формуле соответствует линейная зависимость $\ln \gamma_V$ от обратной температуры ($1/T$) (рис. 4.14). Высокотемпературная область (левее излома) соответствует области собственной электропроводности, низкотемпературная — примесной. Углы наклона участков прямой к оси абсцисс позволяют определить энергию активации носителей заряда и тип электропроводности (собственный или примесный), а отрезки, отсекаемые на оси абсцисс продолжением этих участков, — температурные интервалы областей собственной и примесной электропроводности.

В инженерных расчетах часто пользуются формулой

$$\rho_V = B \exp \frac{b}{T},$$

где B и b — постоянные материала.

Причем постоянная b равна $\alpha_p = TK_p$ (K^{-1}), т.е. температурному коэффициенту удельного электросопротивления.

В диэлектриках *кристаллического* строения электропроводность неодинакова по разным кристаллографическим направлениям. Электропроводность материалов с *ионной решеткой* в ряде случаев зависит от валентности образующих ее ионов. Например, меньшей валентности может соответствовать большая проводимость.

Удельная электропроводность *аморфных* диэлектриков одинакова по всем направлениям, обусловлена составом материала и наличием в нем примесей. В *высокомолекулярных* соединениях она зависит также от наличия поперечных связей между макромолекулами и, следовательно, от степени полимеризации и полярности материала (см. гл. 7). Самая низкая электропроводность наблюдается у неполярных диэлектриков.

При увеличении напряженности приложенного поля удельная электропроводность диэлектриков существенно возрастает вследствие появления дополнительной электропроводности электронного характера, что при высоких значениях E может привести к *пробою*. При этом

$$\gamma \sim \exp \sqrt{E}.$$

Характер изменения ρ_S и ρ_V в зависимости от различных факторов в целом сходны, но увлажнение и загрязнение поверхности сильнее снижает ρ_S , чем ρ_V (за исключением пористых материалов). Поэтому для повышения ρ_V применяют полировку, очистку и сушку поверхности, а также нанесение на нее лаков, глазурей и других гидрофобных (не смачиваемых и не впитывающих влагу) покрытий с высоким значением ρ_S .

В действительности процесс электропроводности в диэлектриках является более сложным, поскольку свой вклад вносят поляризационные токи (подробнее см. гл. 7).

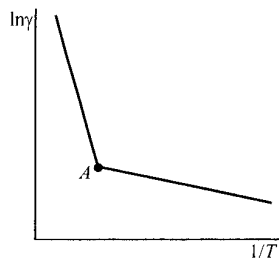


Рис. 4.14. Температурная зависимость удельной объемной электропроводности диэлектрика

Контрольные вопросы

1. Какими факторами обусловлена возможность материала проводить электрический ток?
2. Охарактеризуйте основные параметры электрических свойств материалов.
3. Что представляют собой энергетические зоны?
4. Дайте характеристику основным группам материалов с точки зрения зонной теории.
5. Охарактеризуйте основные типы электропроводности материалов.
6. Как связаны электропроводность материала, тип химической связи и ширина запрещенной зоны?
7. Какие факторы влияют на удельное электросопротивление металлов?
8. Охарактеризуйте влияние дефектов кристаллического строения на электропроводность металлов.
9. Каким образом температура влияет на электропроводность металлов?
10. В чем сущность явления сверхпроводимости?
11. Как зависит удельное электросопротивление в системе сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии от концентрации компонентов?
12. Как зависит удельное электросопротивление в системе сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии от концентрации компонентов?
13. Как зависит удельное электросопротивление в системе сплавов с образованием эвтектики от концентрации компонентов?
14. Как зависит удельное электросопротивление в системе сплавов с образованием химического соединения от концентрации компонентов?
15. Дайте характеристику контактной разности потенциалов термоЭДС.
16. Что собой представляют собственные носители заряда в полупроводниках?
17. Чем отличаются примесные носители заряда в полупроводниках от собственных?
18. Охарактеризуйте процессы генерации и рекомбинации носителей заряда в полупроводниках.
19. Каким образом можно получить полупроводники с различным типом электропроводности?
20. Какие факторы влияют на электропроводность полупроводников?
21. Дайте характеристику электронно-дырочному переходу. Каковы условия его образования и области применения?
22. В чем заключаются особенности электрических свойств диэлектриков по сравнению с металлами и полупроводниками?
23. Почему для характеристики электрических свойств диэлектриков используют удельное объемное и удельное поверхностное сопротивления?
24. Как зависит удельная объемная электропроводность диэлектрика от температуры?

Г Л А В А 5. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Причиной возникновения магнетизма в твердых телах является движение электрических зарядов, представляющее собой элементарные круговые токи.

Основными причинами появления круговых токов являются (рис. 5.1):

- вращение электронов вокруг собственных осей — спиновый магнитный момент (пара-, ферро-, антиферро- и ферримагнетики);
- орбитальное вращение электронов вокруг ядра — орбитальный магнитный момент (диамагнетики).

Материал относят к той или иной группе в зависимости от преобладания спинового или орбитального момента и взаимодействия магнитных моментов соседних атомов в кристаллической решетке.

Характеристики магнитных свойств

Напряженность магнитного поля H (А/м) пропорциональна току, протекающему через проводник. Она может быть рассчитана для бесконечно длинного прямолинейного проводника по формуле

$$H = I/2\pi r$$

и для тороида и бесконечно длинного соленоида



Рис. 5.1. Боровская модель атома

$$H = nI,$$

где r — расстояние от проводника до точки, где измеряется поле; n — число витков на единицу длины соленоида (тороида); I — сила тока, текущего через проводник (А).

Магнитный момент M ($\text{А} \cdot \text{м}^2$). Любое вещество, помещенное в магнитное поле напряженностью H , намагничивается и приобретает магнитный момент. Его величину можно непосредственно измерить магнитометром. Магнитным моментом обладает также круговой ток:

$$M = IS,$$

где S — площадь контура тока.

Намагниченность J (А/м) — магнитный момент единицы объема

$$J = M/V.$$

Намагниченность связана с напряженностью магнитного поля соотношением

$$J = \chi_m H,$$

где χ_m — магнитная восприимчивость — величина, характеризующая способность вещества изменять магнитный момент под действием внешнего магнитного поля. Для вакуума $\chi_m = 0$.

Магнитная индукция B (Тл) — магнитный поток, проходящий через единицу площади перпендикулярно силовым линиям однородного поля, определяется по формуле

$$B = \Phi/S = QR/S,$$

где Φ — магнитный поток; Q — количество электричества, индуцированного в цепи с сопротивлением R , при этом $1 \text{ Тл} = 1 \text{ Кл} \cdot \text{Ом/м}^2$.

Намагниченное во внешнем магнитном поле тело создает собственное поле. Суммарная индукция B в веществе определяется как

$$B = B_0 + B_i = \mu_0 H + \mu_0 J = \mu_0 H(1 + \chi_m) = \mu_0 \mu H,$$

где B_0 и B_i — индукция внешнего и собственного полей; $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ — магнитная постоянная, или магнитная проницаемость вакуума, Гн/м; μ — относительная магнитная проницаемость — величина, показывающая, во сколько раз индукция поля в данной среде больше, чем в вакууме.

Относительная магнитная проницаемость и магнитная восприимчивость связаны между собой соотношением

$$\mu = 1 + \chi_m.$$

Классификация материалов по магнитным свойствам

По магнитным свойствам материалы подразделяются на группы: 1) диамагнитные; 2) парамагнитные; 3) ферромагнитные; 4) антиферромагнитные; 5) ферримагнитные.

Диамагнитные материалы намагничиваются в направлении, противоположном внешнему магнитному полю. Магнитная восприимчивость $\chi_m \ll 0$ (порядка $10^{-4} - 10^{-6}$). Диамагнетизм обусловлен орбитальными магнитными моментами и проявляется, когда число электронов в атоме четное, т. е. спиновые моменты скомпенсированы. Внешне он проявляется в выталкивании вещества из поля. Диамагнетиками являются Cu, Ag, Au, H₂O и т. д.

Парамагнитные материалы — вещества, у которых спиновые магнитные моменты атома не скомпенсированы (рис. 5.2, а). При $H = 0$ они ориентированы хаотично. В магнитном поле ($H \neq 0$) магнитные моменты стремятся ориентироваться по направлению поля. Однако этому препятствует тепловое движение частиц. Поэтому магнитная восприимчивость парамагнетиков зависит от температуры (закон Кюри):

$$\chi_m = C/T,$$

где C — постоянная Кюри (для парамагнетиков $\chi_m \sim 10^{-4} - 10^{-5}$).

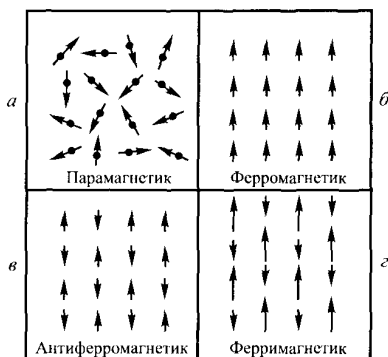


Рис. 5.2. Ориентация магнитных моментов атомов в пара- (а), ферро- (б), антиферро- (в) и ферримагнетиках (г)

Поскольку $\chi_m > 0$, парамагнетики втягиваются в магнитное поле. По физической природе парамагнетизм аналогичен дипольно-релаксационной поляризации диэлектриков. Парамагнетиками при нормальных условиях являются щелочные и некоторые переходные металлы.

Ферромагнитные материалы ($\chi_m \gg 0$ и достигает нескольких тысяч) подобно парамагнетикам имеют нескомпенсированные спиновые моменты (рис. 5.2, б). В ферромагнетиках существуют области спонтанной (самопроизвольной) намагниченности, называемые *доменами*. Каждый домен намагничен до насыщения, т.е. внутри него магнитные моменты соседних атомов расположены параллельно благодаря параллельности спинов электронов незаполненных оболочек. Это обусловлено *обменным взаимодействием* этих электронов.

Обменное взаимодействие реализуется в кристаллической решетке при взаимном перекрытии электронных оболочек соседних атомов. При этом электрон одного атома частично принадлежит другому. В результате этого энергия системы будет различной при параллельной и антипараллельной ориентации спинов. Энергия обменного взаимодействия выражается формулой

$$E_{\text{обм}} = -2As_1s_2\cos\varphi,$$

где s_1, s_2 — результирующие спины атомов; φ — угол между векторами этих спинов; A — константа обменного взаимодействия (представляет собой разность энергий двух электронов при параллельной и антипараллельной ориентации спинов).

Если $A > 0$, $E_{\text{обм}}$ минимальна при $\varphi = 0$, т.е. при параллельной ориентации спинов. В этом случае вещество ферромагнитно.

Если $A < 0$, $E_{\text{обм}}$ минимальна при $\varphi = 180^\circ$, т.е. при антипараллельной ориентации спинов, вещество при этом антиферромагнитно.

Константа обменного взаимодействия зависит от расстояния между соседними атомами в кристаллической решетке (рис. 5.3).

Область I. Если степень перекрытия электронных оболочек соседних атомов $a/d \approx 3-4$ (a — расстояние между атомами, d — диаметр незаполненной электронной оболочки, содержащей нескомпенсированные спины), то $A \rightarrow 0$, так как обменные силы не могут вызвать упорядоченное расположение спинов, поскольку не могут преодолеть тепловое движение частиц (парамагнетизм).

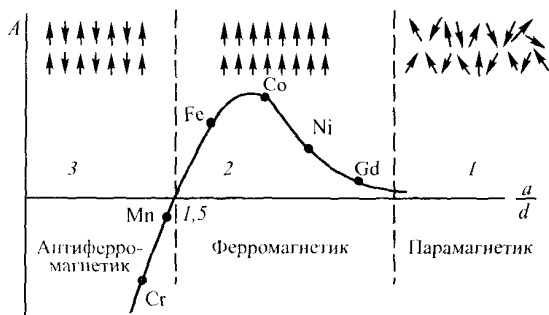


Рис. 5.3. Зависимость константы обменного взаимодействия от степени перекрытия электронных облаков

Область 2. При уменьшении межатомного расстояния константа обменного взаимодействия возрастает, так как увеличивается обменное взаимодействие. Ориентация спинов становится параллельной (ферромагнетизм).

Область 3. При дальнейшем сближении атомов $A < 0$, т. е. при близком действии энергетически выгодно антипараллельное расположение спинов (антиферромагнетизм).

Изменение знака константы обменного взаимодействия происходит, когда степень перекрытия $a/d \approx 1,5$. Таким образом, для возникновения ферромагнетизма необходимо, чтобы в атоме были незаполненные электронные оболочки, а указанные выше линейные размеры a и d находились в определенном соотношении.

К ферромагнетикам относятся: Fe, Ni, Co; редкоземельные элементы (Gd, Tb, Dy, ...); сплавы магнитных элементов; сплавы магнитных и немагнитных элементов; сплавы на основе немагнитных элементов (например, сплавы на основе Mn).

Антиферромагнитные материалы (см. рис. 5.2, в) характеризуются антипараллельной ориентацией спинов соседних атомов. Кристаллическую решетку антиферромагнетика можно представить как состоящую из двух подрешеток с противоположной ориентацией спинов. Суммарные магнитные моменты этих подрешеток скомпенсированы, и при $H = 0$ $J = 0$. Антиферромагнетиками являются Mn, Cr, NiO, MnO, Fe₂O₃ и т. д.

Ферромагнитные материалы (см. рис. 5.2, г) можно представить как антиферромагнетики с нескомпенсированными магнитными моментами подрешеток. При $H = 0$ $J \neq 0$, т. е. вещество, так же как и ферромагнетик, спонтанно намагничено. К ферромагнетикам относятся ферриты, некоторые диэлектрики и полупроводники.

Доменная структура ферромагнетиков

Домен — область ферромагнетика, намагниченная до насыщения в направлении легкого намагничивания. Размеры, форма доменов и расположение границ между ними определяются из условия минимума свободной энергии кристалла.

Однодоменное состояние энергетически невыгодно, так как концы ферромагнетика становятся полюсами, создающими размагничивающее поле, которому соответствует большая свободная энергия (рис. 5.4).

При двухдоменном строении кристалла свободная энергия существенно понижается, а при дальнейшем дроблении снижается еще сильнее.

Наиболее энергетически выгодной является структура с замыкающими доменами, при которой свободная энергия стремится к минимуму, так как все магнитные потоки замыкаются внутри кристалла.

Ширина доменов 10^{-3} — 10^{-1} мм. В длину они могут простираться от одной границы кристалла или зерна до другой и даже переходить из зерна в зерно.

Слой материала, разделяющий два соседних домена, называется *доменной границей*, или *стенкой*. В его пределах происходит постепенное изменение ориентации магнитного момента от одного направления к другому.

Ферромагнетики имеют аналогичную доменную структуру.

Магнитная анизотропия

В кристаллах ферромагнетиков существуют направления *легкого* (НЛН) и *трудного* (НТН) намагничивания (рис. 5.5). При $H = 0$ вектор магнитного момента домена ориентирован вдоль НЛН.

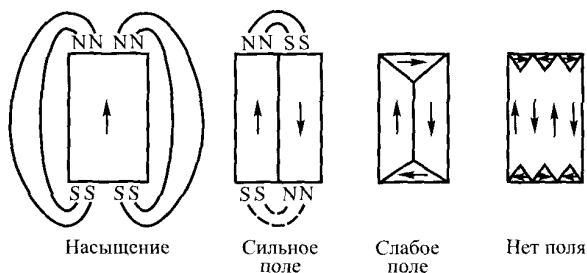


Рис. 5.4. Доменная структура ферромагнетика и ее изменение под действием внешнего магнитного поля

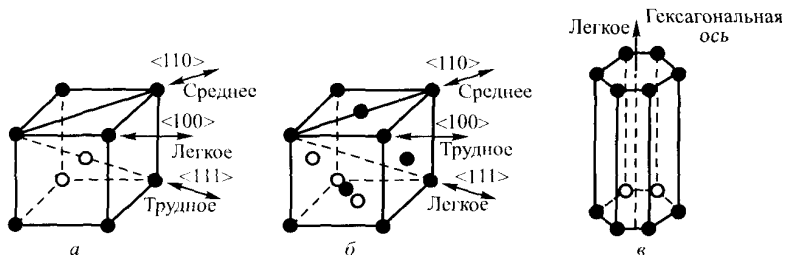


Рис. 5.5. Кристаллические решетки и направления намагничивания:

a — железо; *б* — никель; *в* — кобальт

У железа, имеющего ОЦК решетку, НЛН совпадает с ребром куба $\langle 100 \rangle$ (рис. 5.5, *a*). В этом направлении намагниченность достигает насыщения (т. е. максимума) в слабых полях. Пространственная диагональ куба $\langle 111 \rangle$ является НТН.

У никеля, имеющего решетку ГЦК, наоборот, $\langle 111 \rangle$ — НЛН, $\langle 100 \rangle$ — НТН (рис. 5.5, *б*).

Направление легкого намагничивания в монокристалле кобальта совпадает с направлением гексагональной оси (рис. 5.5, *в*).

Магнитная анизотропия играет важную роль в процессах намагничивания. Для улучшения магнитных свойств некоторых материалов в них создают *кристаллографическую текстуру*, при которой кристаллиты в материале ориентированы так, чтобы НЛН в каждом из них совпадало с направлением внешнего магнитного поля.

Намагничивание и перемагничивание. Петля гистерезиса

Зависимость индукции (B) от напряженности внешнего магнитного поля (H) первоначально размагниченного образца представлена на рис. 5.6. Эта кривая называется *первичной*, или *основной кривой намагничивания*. По рис. 5.6 можно также проследить за изменением доменной структуры материала при изменении магнитного поля.

Магнитный момент домена и, следовательно, намагниченность всего образца в целом изменяются при приложении к нему внешнего магнитного поля за счет:

- изменения объема домена при сдвиге доменных стенок;
- изменения направления намагниченности (J) при вращении вектора намагниченности.

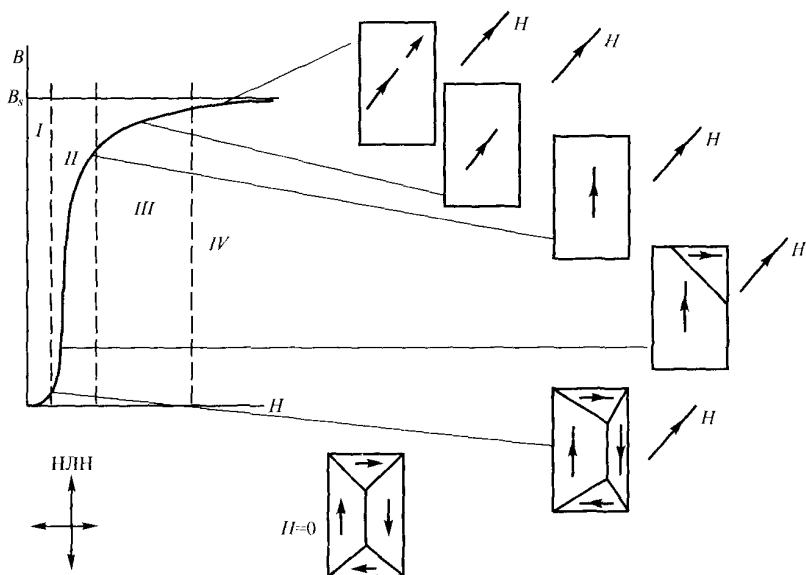


Рис. 5.6. Основная кривая намагничивания и изменение доменной структуры ферромагнетика при изменении магнитного поля

Первый механизм преобладает в полях низкой и средней напряженности. Сдвиг доменных стенок происходит при увеличении объема доменов, направление вектора J которых близко к направлению H ($\alpha < 90^\circ$). При этом домены с неблагоприятно ориентированным вектором намагниченности уменьшаются в объеме.

В слабых полях (участок I) процесс сдвига обратим (область Рэлея) и кривая идет полого. Магнитная проницаемость описывается формулой

$$\mu = \mu_{\text{нач}} + \alpha H,$$

где $\mu_{\text{нач}}$ — начальная магнитная проницаемость; α — постоянная Рэлея.

В более сильных полях (участки II и III) доменные стенки изменяют положение скачкообразно и необратимо. Сдвиг доменных стенок продолжается до тех пор, пока не исчезнут домены, направление магнитных моментов которых невыгодно по отношению к полю. При этом доменная структура исчезает и весь кристалл оказывается намагниченным до насыщения в направлении легкого намагничивания.

В сильных полях (участок *II*) вектор намагниченности кристалла будет поворачиваться в направлении поля до совпадения с ним. После этого образец окажется намагниченным до насыщения (B_s) и дальнейшее увеличение напряженности магнитного поля не приведет к росту магнитной индукции.

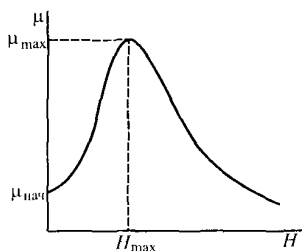


Рис. 5.7. Зависимость μ от H

В реальных материалах процессы сдвига и вращения в определенной степени накладываются друг на друга.

Для улучшения магнитных свойств в материалах создают *магнитную текстуру*, при которой векторы намагниченности доменов совпадают с направлением внешнего поля. В этом случае намагничивание происходит только за счет сдвига доменных стенок, процесс вращения отсутствует.

Крутизна основной кривой намагничивания, а следовательно, легкость, с которой намагничивается материал во внешнем магнитном поле, характеризуются *абсолютной магнитной проницаемостью* $\mu_a = B/H$. Относительная магнитная проницаемость — $\mu = B/(\mu_0 H)$. Кривая зависимости $\mu-H$ имеет максимум (рис. 5.7). Начальная магнитная проницаемость $\mu_{нач}$ определяется экстраполяцией кривой на ось ординат.

Проследим за процессом перемагничивания материала (рис. 5.8). Если после достижения насыщения B_s (см. рис. 5.6) умень-

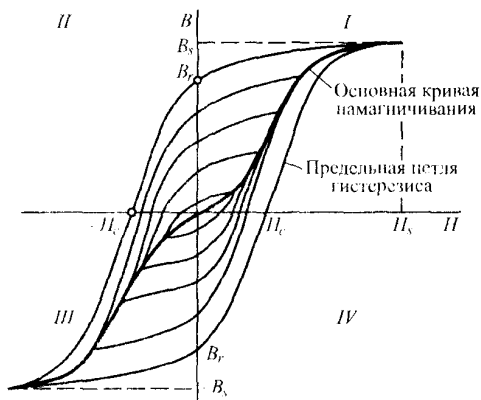


Рис. 5.8. Петля гистерезиса

шать напряженность магнитного поля, то вектор намагниченности будет поворачиваться по направлению легкого намагничивания до совпадения с ним (рис. 5.8, I квадрант).

Когда $H = 0$, $J = M/V \neq 0$, так как вектор магнитного момента ориентирован в НЛН, которое в общем случае не совпадает с направлением напряженности магнитного поля. Индукция, соответствующая нулевому значению напряженности магнитного поля, называется *остаточной индукцией* B_r (рис. 5.8).

При приложении поля противоположного знака, $H < 0$ (II квадрант, рис. 5.8), возникают домены с векторами J , направление которых близко к направлению H . Эти домены растут в результате сдвига доменных стенок. При некотором значении $H = H_c$ индукция обращается в нуль ($B = 0$). *Козэрцитивная сила* (H_c) — напряженность поля, которую необходимо приложить к образцу для его размагничивания.

При дальнейшем возрастании отрицательного поля (рис. 5.8, III квадрант) индукция B становится отрицательной, а ее значение по модулю увеличивается. При этом повторяются процессы сдвига и вращения, т.е. происходит перемагничивание образца до насыщения ($-B_s$).

При уменьшении отрицательного, а затем увеличении положительного поля (рис. 5.8, IV квадрант) повторяются процессы размагничивания и перемагничивания. Кривая перемагничивания опишет петлю, которая называется *петлей гистерезиса* (рис. 5.8). Магнитный гистерезис — это отставание индукции от напряженности из-за инерционности сдвига доменных стенок и вращения вектора намагниченности. Площадь петли пропорциональна работе, затрачиваемой на перемагничивание за один цикл. Эта работа идет на нагревание материала и называется *потерями на гистерезис* (P_h).

В постоянном поле

$$P_h = \int HdB \text{ (по замкнутому контуру);}$$

в переменном поле

$$P_h = (1/\gamma)f \int HdB \text{ (по замкнутому контуру);}$$

где f — частота приложенного поля; γ — плотность материала.

Дефекты кристаллического строения (примеси, дислокации, границы зерен и т. д.) затрудняют сдвиг доменных стенок, т. е. намагничивание и перемагничивание образца. Чем выше концентрация дефектов, тем выше H_c , P_h и ниже μ .

На рис 5.8 показано семейство частных циклов гистерезиса, полученных при различных значениях максимума напряженности магнитного поля (H_s), и предельная петля, характеризующая состояние магнитного насыщения. Видно, что при изменении H_s соответствующая ей точка B_s перемещается по основной кривой намагничивания.

Магнитные свойства в переменных полях

В переменных магнитных полях, возникающих, когда по обмотке проходит переменный ток частотой от 50 Гц до десятков тысяч МГц, существенное значение приобретают два фактора:

1) вихревые токи, создающиеся при изменении магнитного потока в проводящей среде;

2) возрастание сдвига по фазе между B и H (отставание B от H), который происходит вследствие инерционности процессов намагничивания и перемагничивания (гистерезис).

Вихревые токи затрудняют проникновение поля внутрь образца, поэтому B внутри образца ниже, чем на его поверхности. Это явление характеризуется *глубиной проникновения (Z)*, т. е. расстоянием от поверхности образца, на котором амплитуда поля уменьшается в e раз по сравнению с поверхностью. Для эффективного использования материала по толщине (d) необходимо, чтобы $d \approx 2Z$. Чем выше μ , тем меньше Z .

С увеличением частоты в материале возрастают потери энергии. Полные потери представляют собой сумму:

$$P = P_h + P_f,$$

где $P_h \sim f$, а $P_f \sim f^2 d^2 / \rho$ — соответственно потери на гистерезис и на вихревые токи; d — толщина; ρ — удельное электросопротивление.

Поэтому на высоких частотах преобладают P_f . Для их уменьшения применяют материалы небольшой толщины (лента, проволока) с высоким ρ .

С увеличением частоты петля гистерезиса меняет свою форму, стремясь к эллиптической (рис. 5.9, кривые 1—3), из-за отставания B от H . Угол, дополняющий угол сдвига фаз между B и H до 90° , называется углом потерь δ .

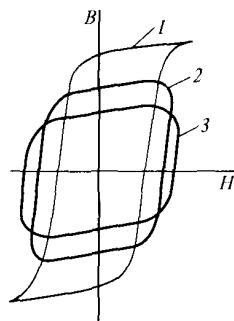


Рис. 5.9. Изменение формы петли гистерезиса с изменением частоты магнитного поля

Зависимость магнитных свойств от температуры

Тепловое движение нарушает параллельную ориентацию магнитных моментов атомов в домене. При некоторой температуре Θ_c , которая называется *температурой (точкой) Кюри*, доменная структура исчезает, а ферромагнетик переходит в парамагнитное состояние.

Чем выше $E_{\text{обм}}$, тем больший нагрев требуется для нарушения спонтанной намагниченности, т.е. тем выше Θ_c . Константа обменного взаимодействия A связана с Θ_c соотношением:

$$A \sim 2k\Theta_c,$$

где k — константа Больцмана.

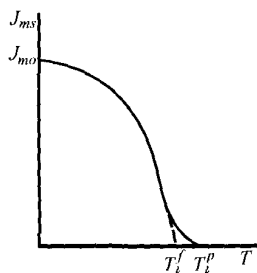


Рис. 5.10. Зависимость намагниченности насыщения от температуры: J_s , J_0 — значения намагниченности при текущей температуре и при 0 К

Зависимость намагниченности насыщения от температуры можно охарактеризовать кривой (рис. 5.10). Из рис. 5.10 видно, что при $T \ll \Theta_c$ намагниченность слабо зависит от температуры. Вблизи Θ_c она резко падает. Таким образом, для сохранения температурной стабильности магнитных параметров материала и изделий из него его следует использовать при $T < \Theta_c$.

Для характеристики изменения μ в зависимости от T пользуются *температурным коэффициентом магнитной проницаемости*

$$\alpha_\mu = (1/\mu)d\mu/dT.$$

Температурные изменения магнитных свойств могут быть обратимыми и необратимыми. Необратимые изменения (магнитное старение) вызываются процессами, изменяющими структуру материала, а обратимые связаны с изменением физических параметров ($E_{\text{обм}}$ и т. д.).

Контрольные вопросы

1. Перечислите основные характеристики магнитных свойств.
2. Дайте характеристику классов материалов в зависимости от их магнитных свойств.
3. В чем особенность ферромагнитных материалов?
4. В чем заключается суть обменного взаимодействия?

5. Раскройте сущность понятий «магнитный домен», «доменная стенка (граница)», «доменная структура» ферромагнетиков.

6. Что собой представляет магнитная анизотропия? От чего зависят направления легкого и трудного намагничивания в материалах?

7. Охарактеризуйте основные механизмы процесса намагничивания.

8. В чем смысл таких характеристик, как коэрцитивная сила, остаточная индукция, абсолютная магнитная проницаемость?

9. Дайте характеристику явления магнитного гистерезиса.

10. Каково влияние вихревых токов на процессы намагничивания в переменных полях?

11. Как магнитные свойства материалов зависят от температуры? Что собой представляет точка Кюри?

ГЛАВА 6. ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Теплопроводность — один из трех видов теплопередачи (два других — конвекция и излучение), приводящий к выравниванию температуры в веществе. При теплопроводности перенос теплоты осуществляется в результате передачи энергии от частиц с большей энергией частицам с меньшей при непосредственном контакте горячих частей системы с холодными.

Если относительное изменение температуры на расстоянии средней длины свободного пробега частиц мало, то выполняется основной закон теплопроводности (закон Фурье): плотность теплового потока q пропорциональна градиенту температуры:

$$q = -\lambda_T \text{grad } T,$$

где λ_T — коэффициент теплопроводности, который зависит от температуры, давления, состава, структуры материала.

Теплопроводность металлов обусловлена тем, что передача теплоты в них осуществляется электронами проводимости (электронным газом). При теплопроводности каждый свободный электрон при наличии $\text{grad } T$ переносит энергию kT , благодаря чему отношение λ_T и удельной электропроводности γ будет

$$\lambda_T/\gamma = aT \text{ (закон Видемана—Франца),}$$

где $a = (1/3)(\pi k/e)^2 = \text{const.}$

С другой стороны, процесс теплопередачи через образец с полным тепловым сопротивлением R_T при разности температур ΔT на его горячей и холодной поверхностях описывается уравнением

$$Q = \Delta T/R_T,$$

где Q — мощность теплового потока (количество теплоты, проходящей через тело в единицу времени).

Единицей измерения R_T является К/Вт. Значение теплопроводности можно определить как $R_T = \rho_T(l/S)$ для образца с постоянным поперечным сечением S и длиной l (аналогично электрическому сопротивлению R). При этом удельное тепловое сопротивление (ρ_T) измеряется в $\text{К} \cdot \text{м}/\text{Вт}$.

Теплопроводность диэлектриков обусловлена передачей энергии от высокоэнергетических атомов и молекул к соседним атомам и молекулам, обладающим меньшей энергией. В данном случае говорят о передаче энергии фононами. При этом рассеяние фононов на структурных дефектах решетки и собственно фононах затрудняет теплоперенос. Теплопроводность диэлектриков обычно существенно (на несколько порядков) ниже, чем теплопроводность проводников. Лишь некоторые неорганические диэлектрики, такие как Al_2O_3 , BeO , имеют теплопроводность, соизмеримую с теплопроводностью металлов, что объясняется электронным типом электро- и, следовательно, теплопроводности.

На практике зачастую для надежного функционирования аппаратуры стремятся к повышению теплопроводности изоляционного материала (диэлектрика) без ухудшения его рабочих характеристик, поскольку теплота, выделяющаяся при работе проводников, магнитопроводов и приборов в целом, отводится в окружающую среду через слой изоляции. Поэтому для повышения теплопроводности типичных диэлектриков, какими являются полимеры, их изготавливают в виде композиций с неорганическими наполнителями. Значения теплопроводности некоторых материалов приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Значения коэффициентов теплопроводности некоторых материалов

| Материал | $\lambda_r, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ |
|-------------------------|--|
| Воздух | 0,05 |
| Битумы | 0,07 |
| Бумага | 0,1 |
| Гетинакс | 0,35 |
| Плавленый кварц | 1,25 |
| Фарфор | 1,6 |
| Кристаллический кварц | 12 |
| Графит | 18 |
| Al_2O_3 | 30 |
| Fe | 68 |
| BeO | 218 |
| Al | 226 |
| Cu | 390 |

Температурные коэффициенты различных параметров материала. Температурный коэффициент (α) какого-либо параметра материала (удельного электросопротивления, магнитной и диэлектрической проницаемости, емкости, линейных размеров и т. п.) показывает его изменение в зависимости от температуры и определяется формулой

$$\alpha_z = (1/z)dz/dT, \text{ K}^{-1}.$$

На практике часто используют размерностью $^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Температурный коэффициент может быть представлен также в виде

$$\alpha_z = d(\ln z)/dT = 2,3 d(\ln z)/dT.$$

Если при повышении температуры значение параметра z возрастает, то $\alpha_z > 0$, отрицательное значение α_z указывает на уменьшение z при росте температуры.

Для температурного интервала $T_1 \dots T_2$ пользуются средним температурным коэффициентом параметра z :

$$\alpha_{\text{ср.}z} = (z_2 - z_1)/z_1(T_2 - T_1),$$

где z_1, z_2 — значения параметра для температур T_1, T_2 соответственно.

Тепловое расширение характеризует изменение геометрических размеров тела при изменении температуры и является мерой возможности увеличения амплитуды тепловых колебаний атомов при повышении температуры. Большинство твердых тел при нагревании расширяется из-за увеличения межатомного расстояния. Тепловое расширение необходимо учитывать при сопряжении различных материалов (особенно хрупких) в конструкциях, работающих в переменных температурных полях. Для хрупких материалов особенно опасны термоудары — резкая смена положительной и отрицательной температур.

Характеристикой теплового расширения служит температурный коэффициент линейного расширения (ТКР):

$$\alpha_l = (1/l)(dl/dT), \text{ K}^{-1}.$$

У большинства материалов $\alpha_l > 0$. Его величина зависит от сил межатомного взаимодействия. Материалы, имеющие высокие значения α_l , имеют низкую $T_{\text{пл}}$ и термостойкость, материалы с низким α_l — тугоплавки и термостойки благодаря значительным силам связи между атомами.

Нагревостойкость — способность материала выдерживать повышение температуры и резкую смену температур (термоудары) без существенного ухудшения эксплуатационных свойств. Такими свойствами, в зависимости от конкретных условий, могут быть механическая или электрическая прочность, оптические свойства, стойкость к определенным агрессивным средам и проч. Нагревостойкость является важной характеристикой, поскольку от нее зависит максимально допустимая рабочая температура аппаратуры в целом. Для характеристики нагревостойкости металлических материалов, работающих при высоких температурах, употребляют термин жаропрочность (сопротивление деформированию и разрушению в условиях действия механической нагрузки и высоких температур).

При повышении температуры в материалах возможно протекание различных явлений. Среди них целесообразно выделить следующие:

- плавление кристаллических материалов. При этом материал переходит в аморфное состояние;
- размягчение аморфных материалов — вызывает сильное снижение механической прочности, а при наличии механической нагрузки — необратимую их деформацию;
- фазовые переходы в твердом состоянии — изменяют эксплуатационные характеристики (характерно для металлических конструкционных сплавов, магнитных, сегнетоэлектрических, жидкокристаллических и других материалов);
- горение, обугливание, окисление или разложение;
- изменение электрических характеристик;
- тепловое старение диэлектриков — вызывает изменение их структуры и свойств; происходит в результате химических процессов при длительном воздействии повышенной температуры и приводит к снижению механических и электрических параметров материала. Тепловое старение усиливается в присутствии кислорода, озона, при воздействии излучений, в том числе видимого и ультрафиолетового, электромагнитных полей, механических нагрузок. Тепловому старению особо подвержены органические материалы.

Как правило, нагревостойкость неорганических материалов значительно выше, чем органических.

Холодостойкость — способность материала сохранять свои свойства при понижении температуры. Она особенно важна для органических электроизоляционных материалов. При низких

температурах их электрические свойства улучшаются, однако они утрачивают гибкость и эластичность, приобретая нежелательную твердость и хрупкость, что может приводить к разрушению материалов.

На практике часто используют понятие рабочий интервал температур, указывающий нижний и верхний температурные пределы сохранения всех важных эксплуатационных свойств.

Температуропроводность — мера тепловой инерционности вещества. Этот параметр характеризует скорость изменения температуры вещества в нестационарных тепловых процессах. Коэффициент температуропроводности (m^2/c) определяется по формуле

$$\alpha_T = \lambda_T / (\rho c),$$

где ρ — плотность вещества; c — удельная теплоемкость

Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятию теплопроводности.
2. Как определяется температурный коэффициент параметра материала?
3. В каких случаях особенно важен учет теплового расширения материалов? Какой параметр служит характеристикой теплового расширения материала?
4. В чем сущность понятия нагревостойкости материалов?
5. Что собой представляет холодостойкость материалов?
6. Дайте понятие температуропроводности материала. От каких факторов зависит коэффициент температуропроводности?

Г Л А В А 7. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

Диэлектриками называются материалы, в которых длительно могут существовать электростатические поля и основным свойством которых является способность к поляризации.

Диэлектрики при так называемых нормальных условиях отличаются от других материалов высокими значениями удельного электросопротивления ($\rho > 10^8$ Ом · м) и ширины запрещенной зоны ($E_g = 3—8$ эВ). Под нормальными условиями подразумевают температуру, близкую к комнатной, давление порядка атмосферного и уровень радиационного воздействия (в первую очередь — освещения), ощутимо не отличающийся по интенсивности от солнечного.

Поляризация диэлектриков

Под действием внешнего электрического поля в диэлектриках нарушается статистически равновесное распределение заряженных частиц, появляется отличный от нуля результирующий электрический момент, возникает поляризация. О явлениях, обусловленных поляризацией, можно судить по значениям диэлектрической проницаемости ϵ , угла диэлектрических потерь δ и его тангенса $\text{tg}\delta$. В состоянии поляризации любой объем диэлектрика обладает электрическим моментом.

Поляризуемость. Приложение к диэлектрику внешнего электрического поля напряженностью E может привести:

- к сдвигу внутри диэлектрика электрических зарядов (положительные смещаются к «-», а отрицательные — к «+»), в результате чего образуются диполи;
- к ориентации уже имеющихся в материале постоянных (жестких) диполей.

Два электрических заряда противоположного знака ($\pm q$), находящиеся на расстоянии l друг от друга, образуют диполь (рис. 7.1) с моментом

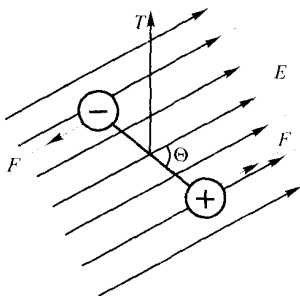


Рис. 7.1. Диполь в электрическом поле

$$\bar{m} = ql.$$

При этом дипольный момент каждого элементарного объема диэлектрика будет пропорционален напряженности поля \bar{E} :

$$m = \alpha \bar{E},$$

где α — поляризуемость, характеризующая способность частицы диэлектрика (атома, иона, молекулы или другой структурной единицы) к поляризации.

Вектор поляризации, поляризованность. Вектор поляризации служит количественной мерой поляризации. Его значение определяется выражением

$$\bar{P} = \sum \frac{\bar{m}}{V} = \chi \bar{E},$$

где $\chi = \kappa_3 \epsilon_0$ — абсолютная диэлектрическая восприимчивость; κ_3 — диэлектрическая восприимчивость; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — электрическая постоянная.

Таким образом,

$$\bar{P} = \kappa_3 \epsilon_0 \bar{E}.$$

Пропорциональность между \bar{P} и \bar{E} в слабых полях наблюдается у линейных диэлектриков. Вектор поляризации может быть представлен также в виде

$$\bar{P} = N \alpha \bar{E},$$

где N — число элементарных дипольных моментов. Скалярная величина P называется поляризованностью.

Диэлектрическая проницаемость. Если конденсатор, диэлектриком которого является вакуум, присоединен к источнику синусоидального напряжения $U = U_0 \exp(j\omega t)$ с угловой частотой $\omega = 2\pi f$, то запасаемый им заряд определяется из выражения

$$Q = C_0 U,$$

где C_0 — емкость вакуумного конденсатора.

Если конденсатор заполнен каким-либо диэлектриком, его емкость возрастает до величины

$$C = C_0 \epsilon,$$

где ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость вещества.

Обычно ее называют просто диэлектрической проницаемостью.

Возрастание емкости конденсатора происходит благодаря нейтрализации зарядов на поверхности электродов. В результате поляризации диполи под действием внешнего поля переориентируются и своими свободными концами связывают на поверхности электрода заряды противоположного знака. Напряжение на конденсаторе может быть записано следующим образом:

$$U = \frac{Q}{\epsilon C_0}.$$

Поляризация диэлектрика, помещенного в поле напряженностью E , сопровождается появлением на его поверхности связанных электрических зарядов. Они уменьшают напряженность поля внутри материала до величины $E_d = E - E_n$, где E_n — напряженность поля поляризации. Поле в диэлектрике ослабляется в ϵ раз:

$$\epsilon = E/E_d = E/(E - E_n) = C_d/C_0,$$

где C_d — емкость конденсатора с диэлектриком; C_0 — емкость того же конденсатора в вакууме.

Так как всегда $E_d \geq E$, то всегда $\epsilon \geq 1$ (равенство в случае вакуума). Необходимо помнить, что ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость (относительно диэлектрической проницаемости вакуума).

Связь между величинами P , E , ϵ , α , N определяется формулой

$$P = \epsilon \epsilon_0 E = N \alpha E.$$

Существуют два основных механизма поляризации, обусловленные действием электрического поля:

- упругая, или мгновенная, не вызывающая выделения теплоты, т.е. потерь энергии;

- релаксационная (замедленная или тепловая), сопровождающаяся рассеянием энергии в диэлектрике, т.е. его нагревом.

Упругие виды поляризации. Электронная поляризация представляет собой упругое смещение и деформацию электронных оболочек атомов или ионов, в результате чего центры тяжести зарядов электронного облака и ядра атома (иона) не совпадают в пространстве (рис. 7.2, а) и возникает индуцированный дипольный момент. Электронная поляризация наблюдается у всех диэлектриков и не вызывает потерь энергии.

Время установления электронной поляризации около 10^{-15} с; таким образом, диполи возникают настолько быстро, что поляризация происходит практически при любых частотах, т.е. синхронно с изменением поля.

Диэлектрическая проницаемость уменьшается с ростом температуры из-за теплового расширения диэлектрика и уменьшения числа частиц в единице объема (рис. 7.3, а, кривая 1). Кривая зависимости диэлектрической проницаемости от температуры подобна кривой изменения плотности.

Изменение ϵ при изменении температуры характеризуется *температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости*:

$$\alpha_\epsilon = (1/\epsilon)(d\epsilon/dT).$$

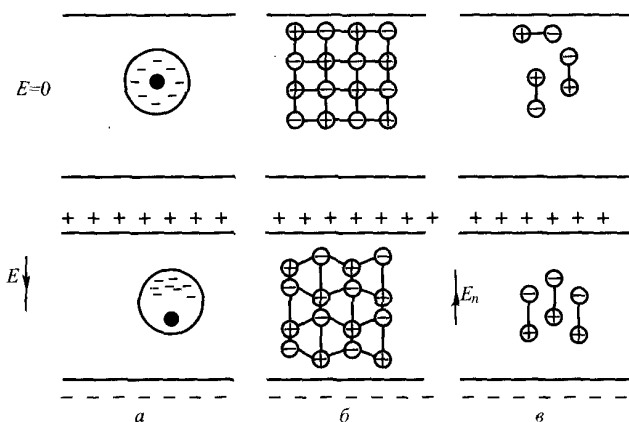


Рис. 7.2. Механизмы электронной (а), ионной (б) и дипольно-релаксационной поляризации (в)

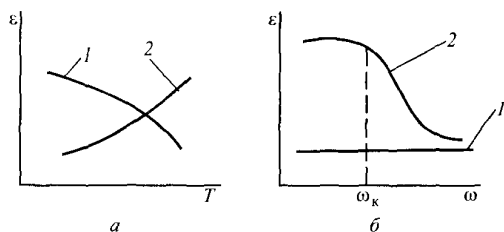


Рис. 7.3. Температурная зависимость ϵ при упругих видах поляризации (а) и частотная зависимость ϵ при упругих и релаксационных видах поляризации (б)

Ионная (атомная) поляризация представляет собой смещение упругосвязанных ионов в узлах кристаллической решетки на расстояния, меньшие межатомного расстояния (см. рис. 7.2, б); наблюдается в диэлектриках с ионным строением. Время установления ионной поляризации около 10^{-13} с. При увеличении температуры увеличиваются расстояния между ионами, что сопровождается ослаблением сил упругой связи и возрастанием поляризованности диэлектрика (рис. 7.3, а, кривая 2).

При упругой поляризации диэлектрическая проницаемость не зависит от частоты приложенного поля, так как время установления поляризации ничтожно мало по сравнению с периодом изменения этого поля, и поляризация успевает осуществиться при самых больших частотах, реализуемых в современных устройствах. Значение ϵ при этом невелико (рис. 7.3, б, кривая 1).

Релаксационные виды поляризации. Релаксационная поляризация обусловлена ориентацией свободных или слабосвязанных постоянных диполей (в этом случае она называется дипольно-релаксационной) или смещением слабосвязанных ионов (ионно-релаксационной).

Дипольно-релаксационная поляризация. Постоянные диполи во внешнем электрическом поле ориентируются в направлении поля (см. рис. 7.2, в), совершая работу против сил трения. При этом ориентирующему действию поля противостоит действие теплового движения, которое разориентирует диполи так, чтобы все направления их моментов были равновероятны.

При низких температурах ориентация диполей невозможна. Дипольно-релаксационная поляризация происходит, если молекулярные силы не препятствуют ориентации диполей по на-

правлению поля. С увеличением температуры эти силы уменьшаются, вязкость вещества снижается, дипольно-релаксационная поляризация усиливается.

Однако параллельно с этим происходит конкурирующий процесс возрастания хаотического колебания частиц, растет энергия их теплового движения, затрудняющая ориентацию диполей в направлении поля. Поэтому с увеличением температуры поляризация сначала возрастает, достигает максимума при T_k (рис. 7.4), а затем снижается. При увеличении частоты максимум кривой сдвигается в высокотемпературную область, поскольку при одинаковой вязкости среды диполи легче ориентируются при меньшей частоте.

Частотная зависимость диэлектрической проницаемости представлена на рис. 7.3, б (кривая 2). До некоторой частоты ω_k диэлектрическая проницаемость не меняется, так как поляризация успевает произойти в пределах одного периода изменения поля. При повышении частоты диполи не могут ориентироваться по направлению поля, ϵ снижается и стремится к значению, обусловленному электронной поляризацией.

Разновидностью дипольно-релаксационной поляризации является дипольно-радикальная, вызванная поворотом не самой молекулы, а имеющихся в ней полярных радикалов относительно оси молекулы. Этот вид поляризации характерен для твердых органических диэлектриков.

Ионно-релаксационная поляризация представляет собой смещение слабосвязанных ионов материала в направлении приложенного поля на расстояния, превышающие период решетки. Ионно-релаксационная поляризация характер-

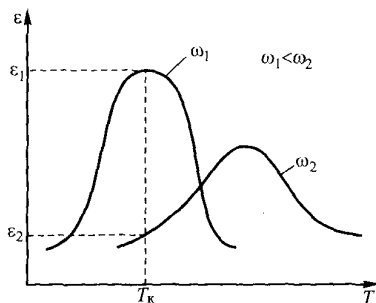


Рис. 7.4. Температурная зависимость ϵ при дипольно-релаксационной поляризации

на для неорганических стекол и некоторых ионных кристаллических материалов с неплотной упаковкой ионов.

Электронно-релаксационная поляризация возникает вследствие генерации тепловой энергией избыточных, неравновесных электронов. Она свойственна диэлектрикам с электронным типом проводимости, например титансодержащей керамике.

Другие виды поляризации. К ним относятся высоковольтная (поляризация пространственным зарядом), миграционная и некоторые другие виды поляризации. Спонтанная (самопроизвольная) поляризация характерна для сегнетоэлектриков, структура которых состоит из доменов — областей, обладающих электрическим моментом в отсутствие внешнего поля. Ориентация электрических моментов в различных доменах различна. Приложив внешнее поле приводит к ориентации электрических моментов доменов в направлении этого поля, что приводит к очень сильной поляризации. При спонтанной поляризации при некотором значении напряженности внешнего поля наступает насыщение и дальнейшее увеличение поля не приводит к возрастанию интенсивности поляризации. Поэтому диэлектрическая проницаемость зависит от напряженности электрического поля и достигает значения десятков тысяч. В переменных полях материалы со спонтанной поляризацией характеризуются значительными диэлектрическими потерями.

Время релаксации. Установление или исчезновение поляризации связано с тепловым движением, имеет вероятностный характер и требует определенного времени, называемого временем релаксации τ_0 . Время релаксации — это промежуток времени, в течение которого упорядоченность полей частиц после снятия поля уменьшается вследствие теплового движения в e раз от первоначального значения, т.е. система из неравновесного состояния приближается к равновесному. Чем выше температура, тем меньше силы сопротивления упорядоченности частиц, тем меньше время релаксации. В реальных диэлектриках, особенно в таких, как полимерные, может быть не одно время релаксации, а несколько.

Классификация диэлектриков по механизму поляризации. В зависимости от влияния напряженности внешнего электрического поля на диэлектрическую проницаемость все диэлектрики могут быть разделены на две группы:

- линейные (пассивные), для которых $\epsilon \neq f(E)$;
- нелинейные (активные), для которых $\epsilon = f(E)$.

В свою очередь, линейные диэлектрики можно разделить на несколько групп по видам поляризации.

Если суммарные заряды частицы совпадают в пространстве, т.е. в отсутствие внешнего поля в диэлектрике не образуются диполи, такой материал является *неполярным*. неполярные диэлектрики имеют молекулы с центральной или осевой симметрией и характеризуются только упругими видами поляризации, не вызывающими потерь энергии. Центральнo-симметричные молекулы имеют, например, водород, метан, бензол и др., осесимметричные молекулы у полиэтилена, фторопласта-4, кварца, слюды, корунда, рутила и др.

Полярные (дипольные) диэлектрики характеризуются наличием как упругих, так и релаксационных видов поляризации, в связи с чем имеют более высокие диэлектрические потери, чем неполярные. Несимметричность строения молекул приводит к сдвигу суммарного электрического заряда. Несимметричное строение имеют молекулы фторопласта-3, полиметилметакрилата, фенолоформальдегидных, эпоксидных и полиамидных смол. К полярным диэлектрикам относятся также и неорганические стекла, некоторые виды керамики и др.

Диэлектрические потери

При помещении любого вещества в электрическое поле с напряженностью E в этом веществе наблюдается поглощение части энергии электрического поля. Поглощенная часть энергии превращается в тепловую — это и есть диэлектрические потери. Диэлектрические потери обычно пропорциональны E^2 .

Диэлектрическими потерями называется мощность, рассеиваемая в диэлектрике при воздействии на него электрического поля и вызывающая нагревание диэлектрика. Диэлектрические потери могут привести к увеличению удельной электропроводности вследствие миграции примесных и собственных ионов, а в полях высокой напряженности — к тепловому пробое. Возможны также потери, связанные с ионизацией газовых включений, которые могут вызвать ионизационный пробой.

Характеристики диэлектрических потерь. Чаще всего для характеристики способности диэлектрика рассеивать энергию в электрическом поле используют угол диэлектрических потерь δ , тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ и мощность потерь или активную мощность P_a .

Диэлектрические потери наблюдаются как в постоянном, так и в переменном поле.

В постоянном поле, когда не происходит периодической поляризации, диэлектрические потери невелики. Они оцениваются сопротивлением изоляции (т.е. *током сквозной проводимости* $I_{\text{скв}}$ — активным током, возникающим вследствие миграции свободных носителей заряда) и определяются выражением

$$P_a = U^2/R_{\text{из}} = UI_{\text{скв}} = I_{\text{скв}}^2 R_{\text{из}} = E^2/\rho_V = E^2\gamma,$$

где U — напряжение; $I_{\text{скв}}$ — ток сквозной проводимости.

Диэлектрические потери в переменном поле значительно выше, чем в постоянном, и могут нанести больший вред материалам и изделиям из них. Рассмотрим потери в переменном поле с частотой $f = 2\pi\omega$, напряжение которого изменяется синусоидально $U(t) = U_{\text{max}}\sin\omega t$.

Общий ток I , протекающий через диэлектрик, является суммой токов различной природы:

$$I = I_{\text{см}} + I_{\text{аб}} + I_{\text{скв}},$$

где $I_{\text{см}}$, $I_{\text{аб}}$ — соответственно токи смещения и абсорбции.

Ток смещения появляется в результате смещения электронных оболочек атомов или ионов, т. е. в результате упругой поляризации. Он представляет собой реактивный ток и потерь не вызывает. *Ток абсорбции* является результатом релаксационных видов поляризации; он может быть разложен на две составляющие — активную ($I_{\text{аб,а}}$), вызывающую потери энергии, и реактивную ($I_{\text{аб,р}}$), не вызывающую потерь.

Таким образом, полный ток I , протекающий через диэлектрик, можно представить в виде суммы активной и реактивной составляющих:

$$I = I_a + I_p,$$

где $I_a = I_{\text{скв}} + I_{\text{аб,а}}$, $I_p = I_{\text{см}} + I_{\text{аб,р}}$.

Для определения тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ и активной мощности P_a можно воспользоваться так называемой эквивалентной схемой, в которой реальный диэлектрик с потерями заменен конденсатором с идеальным диэлектриком и параллельно включенным активным сопротивлением. При этом активная мощность, расходуемая в схеме, должна быть равна мощности, рассеиваемой в реальном диэлектрике, а ток должен быть сдвинут относительно напряжения на тот же угол, что и в этом диэлектрике.

Рассмотрим параллельную эквивалентную схему (рис. 7.5, а). Заряд на обкладках конденсатора равен

$$Q = CU;$$

ток, текущий через конденсатор,

$$I_p = dQ/dt = CU_{\max} \cos \omega t.$$

Таким образом, ток I_p опережает напряжение на $\pi/2$ (рис. 7.5, б).

Из схемы следует, что реактивный ток, текущий через емкость, будет равен

$$I_p = U\omega C,$$

активный ток, текущий через сопротивление R ,

$$I_a = U/R.$$

Взаимоотношение этих токов можно выразить векторной диаграммой, учитывая, что I_a и I_p сдвинуты друг относительно друга на $\pi/2$.

Из диаграммы видно, что по фазе I_a совпадает с напряжением. Суммарный ток $I = I_a + I_p$ опережает напряжение U на угол φ . Угол дополнительный к нему $\delta = \pi/(2 - \varphi)$ и есть угол диэлектрических потерь.

Таким образом, углом диэлектрических потерь δ называется угол, дополняющий до 90° угол сдвига фаз φ между током и напряжением в емкостной цепи. В случае иде-

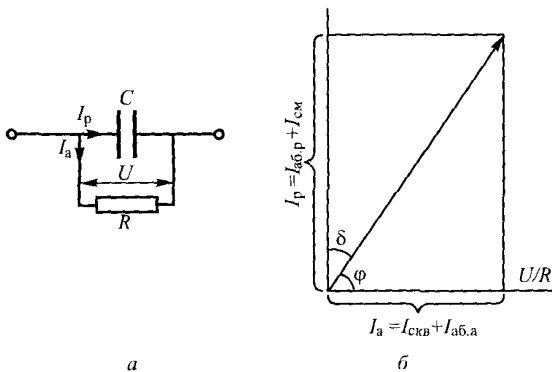


Рис. 7.5. Параллельная эквивалентная схема (а) и векторная диаграмма токов, протекающих через диэлектрик (б)

ального диэлектрика вектор тока I в такой цепи опережает вектор напряжения U на 90° . При этом $\delta = 0$. Чем больше рассеивается в диэлектрике мощность, тем меньше угол сдвига фаз φ и тем больше угол диэлектрических потерь δ и его тангенс.

Тангенс угла диэлектрических потерь (безразмерная величина) — важная характеристика не только диэлектриков, но и изделий из них. Его значение не зависит от формы и размеров участка изоляции, а определяется только структурой материала.

Из векторной диаграммы видно, что

$$\operatorname{tg} \delta = I_a / I_p = 1 / (R \omega C).$$

Активная мощность (мощность потерь) равна

$$P_a = I_a U = U^2 \omega C \operatorname{tg} \delta.$$

Таким образом, мощность диэлектрических потерь пропорциональна тангенсу угла диэлектрических потерь. Чем больше активный ток и чем, следовательно, больше $\operatorname{tg} \delta$, тем больше диэлектрические потери. Лучшие диэлектрические материалы отличаются низкими значениями $\operatorname{tg} \delta$ (0,0001 и ниже).

Произведение $\operatorname{tg} \delta$ называется коэффициентом, или фактором, диэлектрических потерь.

Диэлектрические потери, отнесенные к единице объема диэлектрика, называются *удельными потерями* (p):

$$p = P_a / V = (U^2 \omega C \operatorname{tg} \delta) / (Sh),$$

где V — объем; S — площадь электродов; h — расстояние между электродами плоского конденсатора.

Подставив в эту формулу выражение для емкости плоского конденсатора,

$$C = \epsilon \epsilon_0 S / h,$$

получим

$$p = (U^2 \omega \epsilon \epsilon_0 S \operatorname{tg} \delta) / (Sh^2) = E^2 \omega \epsilon \epsilon_0 \operatorname{tg} \delta.$$

Произведение $\gamma_a = \omega \epsilon \epsilon_0 \operatorname{tg} \delta$ называется *удельной активной проводимостью* и характеризует электропроводность диэлектриков в переменном поле. Удельная активная проводимость учитывает как омические (т. е. связанные со сквозной проводимостью), так и релаксационные потери.

Таким образом,

$$\operatorname{tg} \delta = I_a / I_p = 1 / (R \omega C) = \gamma_a / (\omega \epsilon \epsilon_0).$$

Очевидно, что особенно важно учитывать влияние диэлектрических потерь при использовании материалов в высокочастотных электрических полях. Поэтому материалы для высоковольтной и высокочастотной аппаратуры должны иметь как можно меньшие значения $\operatorname{tg} \delta$.

Виды диэлектрических потерь. Диэлектрические потери в переменных полях приводят к разогреву диэлектрика, вследствие чего может произойти тепловой пробой, особенно в полях высокой напряженности. Потому необходимо стремиться к возможному уменьшению $\operatorname{tg} \delta$. Этого можно достигнуть, зная природу диэлектрических потерь и их зависимость от различных внешних воздействий, главными из которых являются температура и частота.

Для твердых диэлектриков характерны два основных вида диэлектрических потерь:

- потери на электропроводность (иначе они называются омическими или потерями сквозной проводимости), которые обусловлены протеканием через диэлектрик тока сквозной проводимости $I_{\text{скв}}$;
- релаксационные потери, обусловленные активной составляющей абсорбционного тока $I_{\text{аб.а}}$.

Потери на электропроводность преобладают в диэлектриках, имеющих заметную поверхностную или объемную электропроводность. Тангенс угла диэлектрических потерь этого вида уменьшается с возрастанием частоты по гиперболическому закону (рис. 7.6, а):

$$\operatorname{tg} \delta = \gamma_a / (\omega \epsilon \epsilon_0) = 1,8 \cdot 10^{16} / (\epsilon f \rho_v).$$

Потери на электропроводность существенны лишь на низких частотах (до единиц кГц).

С увеличением температуры потери сквозной проводимости возрастают по экспоненциальному закону (рис. 7.6, б):

$$P_a = A \exp(-b/T),$$

где A и b — постоянные материала.

Тангенс угла диэлектрических потерь в зависимости от температуры изменяется аналогично, поскольку:

$$\gamma_a = A \exp(-W_a / (kT)),$$

где W_a — энергия активации процесса электропроводности.

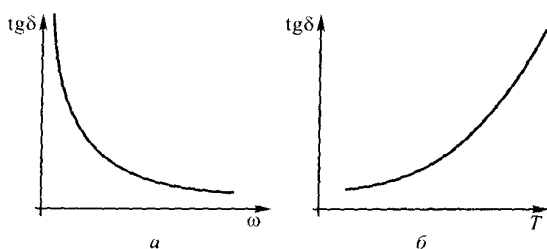


Рис. 7.6. Частотная (а) и температурная (б) зависимости потерь сквозной проводимости

Потери на электропроводность весьма незначительны у материалов с высоким удельным объемным сопротивлением ρ_v (полиэтилен, фторопласт-4 и другие неполярные диэлектрики).

Релаксационные потери преобладают в диэлектриках преимущественно с релаксационными видами поляризации. Рассмотрим этот вид потерь для дипольно-релаксационной поляризации.

С увеличением температуры тангенс угла диэлектрических потерь изменяется по кривой с максимумом (рис. 7.7, а).

Дипольные частицы, следуя за изменением электрического поля, поворачиваются в вязкой среде, что вызывает потери энергии на процесс, аналогичный преодолению силы трения. При этом выделяется теплота. Если вязкость среды достаточно высока (область низких температур), диполи не успевают ориентироваться по направлению поля, время релаксации τ_0 существенно больше периода изменения напряженности внешнего поля ($\tau_0 \gg 1/\omega$), работа по преодолению сил трения мала вслед-

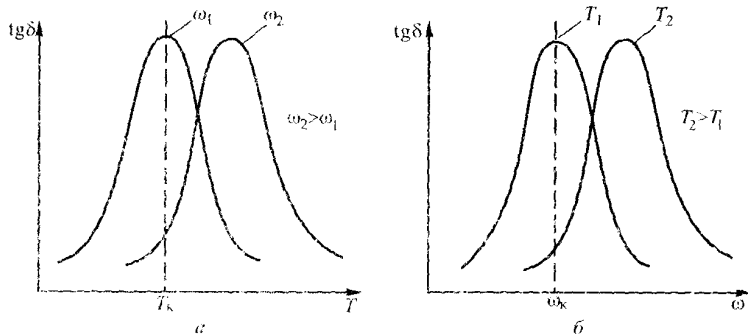


Рис. 7.7. Температурная (а) и частотная (б) зависимости релаксационных потерь

ствие малости траектории перемещения диполей. Поэтому $\operatorname{tg} \delta$ мал. При увеличении температуры вязкость среды уменьшается, ориентация диполей облегчается, $\tau_0 \rightarrow 1/\omega$, происходит полная поляризация, но частицы при этом преодолевают значительные силы «трения» в вязкой среде, $\operatorname{tg} \delta$ возрастает и достигает максимума при некоторой температуре T_k .

Дальнейший рост температуры еще больше снижает вязкость (область высоких температур). Ориентация диполей происходит практически без «трения» $\tau_0 \ll 1/\omega$, но установлению поляризации противодействует разориентирующее влияние тепловых колебаний, поэтому тангенс угла диэлектрических потерь мал.

С повышением частоты максимум $\operatorname{tg} \delta$ смещается в область высоких температур. Это объясняется тем, что для большей частоты вязкость при T_k еще слишком высока и диполи не успевают ориентироваться по полю. Для их ориентации необходимо уменьшить вязкость, т. е. повысить температуру.

Аналогичный вид имеет частотная зависимость релаксационных потерь (рис. 7.7, б). При низких частотах диполи легко ориентируются по полю и тангенс угла диэлектрических потерь мал. При повышении частоты диполи не успевают следовать за изменением поля, $\operatorname{tg} \delta$ растет и достигает максимума при некоторой частоте ω_k . Когда же частота становится настолько велика, что $\tau_0 \gg 1/\omega$, дипольно-релаксационная поляризация выражена очень слабо, значение $\operatorname{tg} \delta$ мало. С увеличением температуры максимум кривой смещается в высокочастотную область.

С учетом вкладов релаксационной поляризации и электропроводности диэлектрика температурные и частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь имеют вид кривых, представленных на рис. 7.8.

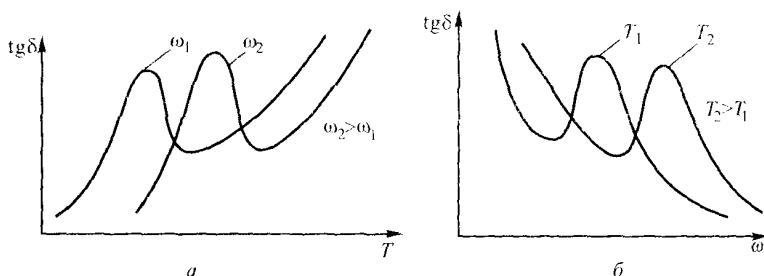


Рис. 7.8. Температурная (а) и частотная (б) зависимости полных диэлектрических потерь

Значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для некоторых диэлектрических материалов приведены в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для некоторых материалов

| Диэлектрик | Тип диэлектрика | ϵ | $\operatorname{tg}\delta$ |
|---------------------|--------------------------|------------|---------------------------|
| Полиэтилен | Органический, неполярный | 2,2–2,3 | $(3-4) \cdot 10^{-4}$ |
| Фторопласт-4 | То же | 1,9–2,2 | $(1-2) \cdot 10^{-4}$ |
| Полиметилметакрилат | Органический, полярный | 2,8–3,5 | $(3-20) \cdot 10^{-2}$ |
| Резина | То же | 3–7 | 0,02–0,1 |
| Кварцевое стекло | Неорганический | 4,1–4,3 | $(2-3) \cdot 10^{-4}$ |
| Корундовая керамика | То же | 9,2–9,6 | $(4-5) \cdot 10^{-5}$ |
| Рутиловая керамика | » | 150 | $(3-4) \cdot 10^{-4}$ |

Для изучения диэлектрических потерь, связанных с поляризацией диэлектрика, можно рассмотреть зависимость электрического заряда на обкладках конденсатора с данным диэлектриком от приложенного напряжения (рис. 7.9).

При отсутствии диэлектрических потерь (т.е. при упругих видах поляризации) заряд линейно зависит от напряжения (рис. 7.9, а). Если в диэлектрике происходит релаксационная поляризация, то кривая зависимости заряда от напряжения принимает вид эллипса (рис. 7.9, б), площадь которого пропорциональна количеству энергии, поглощенной диэлектриком за один период изменения напряжения. В случае спонтанной поляризации кривая зависимости заряда от напряжения приобретает вид петли гистерезиса (рис. 7.9, в), аналогичной петле гистерезиса у магнитных материалов. Площадь петли пропорциональна потерям энергии за один период изменения поля.

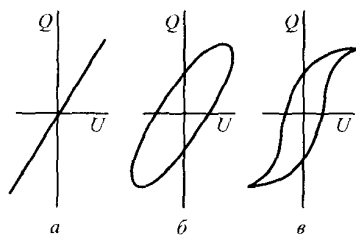


Рис. 7.9. Зависимость заряда от напряжения для диэлектрика с упругими (а), релаксационными (б) и спонтанными (в) видами поляризации

Диэлектрический гистерезис, подобно магнитному, обусловлен доменной поляризацией, которая связана с изменением объема доменов за счет смещения доменных границ и переориентацией вектора поляризуемости в направлении внешнего поля.

Электрическая прочность твердых диэлектриков

Диэлектрический материал, помещенный в электрическое поле, может утратить электроизоляционные свойства, если напряженность поля превысит некоторое критическое значение. Это явление называется *пробоем*, или нарушением электрической прочности изоляции.

Наименьшее напряжение, приложенное к изоляции в момент пробоя, называется *пробивным напряжением* ($U_{пр}$).

Твердые диэлектрики в отличие от жидких и газообразных претерпевают необратимые изменения (разрушение) в результате пробоя. В материале образуется разрядный канал, где из-за резкого повышения температуры создается высокое давление, приводящее к появлению трещин и разрушению изолятора.

Пробивное напряжение характеризует способность противостоять электрическому полю лишь конкретного образца. Для сравнения свойств различных материалов используется *электрическая прочность* ($E_{пр}$, кВ/мм), представляющая собой минимальную напряженность электрического поля, приводящую к пробое диэлектрика:

$$E_{пр} = U_{пр}/h,$$

где h — толщина диэлектрика.

Величина электрической прочности зависит от температуры, влажности, частоты приложенного поля, времени приложения напряжения, толщины и числа слоев диэлектрика и других факторов.

Электрическая прочность диэлектрика может быть нарушена в результате поверхностного пробоя (разряда), который развивается в прилегающем к твердой изоляции жидком или газообразном слое. Вероятность возникновения поверхностного пробоя зависит от состояния поверхности (например, увлажнение или загрязнение).

Виды пробоя в твердых диэлектриках. В диэлектриках, находящихся в электрическом поле, возникновение электрического пробоя может быть инициализировано несколькими факторами:

- повышением напряженности электрического поля (электрической пробой);
- увеличением температуры материала (тепловой пробой);
- деградацией диэлектрика под действием внешних факторов, вызывающих протекание химических реакций в материале (электрохимический пробой). Он развивается в результате образования в диэлектрике, находящемся в электрическом поле, веществ с низкими значениями электрической прочности: продуктов электролиза, окислительно-восстановительных реакций и других процессов. Электрохимический пробой усиливается с повышением температуры и влажности. Способствует ему также гигроскопичность диэлектрика.

Возможно возникновение ионизационного пробоя, обусловленного процессами ионизации газовых включений в твердом материале, а также электромеханического пробоя, характерного для пьезоэлектриков и связанного с возникновением электрического поля в материале под действием механических усилий.

Возникновение того или иного вида пробоя зависит от химического состава, структуры, свойств и условий эксплуатации материала. Наиболее часто встречающимися являются два основных вида пробоя — электрический и тепловой, которые обычно проявляются в сочетании друг с другом.

Электрический пробой. Собственно электрический пробой диэлектрика происходит при значениях напряженности электрического поля, превышающих электрическую прочность данного материала. В этом случае отсутствует влияние прочих факторов, повышающих электропроводность диэлектрика, его диэлектрические потери, вызывающие ионизацию газовых включений, и проч.

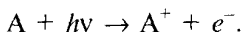
По своей природе электрический пробой является электронным процессом, когда из небольшого количества свободных электронов в твердом теле образуется электронная лавина. Свободные носители заряда (электроны) при приложении к диэлектрику электрического поля ускоряются этим полем. Ускоренные электроны рассеиваются на атомах и передают последним часть своей энергии. В том случае, если энергия электронов превосходит энергию ионизации атомов, наблюдается *ударная ионизация* (выбивание вторичных электронов из атомов), т. е. генерация дополнительного числа свободных носителей заряда. Они, в свою очередь, ускоряются полем и также участвуют в процессе ионизации атомов диэлектрика.

Механизмы ударной ионизации и возбуждения могут быть описаны следующими схемами:



где A — атом; A^+ — ион; A^* — возбужденный атом.

При возбуждении электрон, сталкиваясь с атомом (или молекулой), не выбивает из него вторичный электрон, а переводит последний на более высокий разрешенный энергетический уровень. Возвращаясь в невозбужденное состояние (при переходе электрона на стационарную орбиту), атом испускает фотон. Некоторые фотоны могут иметь энергию, превышающую энергию ионизации. Они образуются в результате возбуждения электронов, находящихся на внутренних оболочках атомов. При поглощении таких фотонов атомами возможна их ионизация:



Скорость фотонов значительно превышает скорость электронов ($v_{\text{ф}} = 3 \cdot 10^8$ м/с, $v_e = 600U^{1/2} \approx 10^5$ м/с), поэтому фотоны обгоняют электронную лавину и ускоряют образование проводящего канала.

Электрический пробой протекает за время $\sim 10^{-7}$ — 10^{-8} с и наблюдается у большинства твердых диэлектриков при импульсном воздействии напряжения.

Тепловой пробой. В случае если развитие лавинного процесса ударной ионизации в диэлектрике, находящемся в электрическом поле, спровоцировано повышением температуры материала, наблюдается тепловой пробой. Он происходит вследствие возрастания числа свободных носителей заряда с повышением температуры, а следовательно, увеличения вероятности того, что какой-то из зарядов под действием внешнего электрического поля инициирует развитие лавинообразного процесса увеличения электропроводности. Повышение температуры может быть вызвано как внешними источниками, так и процессами, происходящими в самом материале, например, вследствие диэлектрических потерь. Если теплоотвод в окружающую среду затруднен (в силу низкой теплопроводности изоляции или значительной ее толщины), в материале нарушается тепловой баланс, температура быстро повышается. Это снижает электрическую прочность материала и в результате происходит пробой.

Если диэлектрик помещен в постоянное поле напряженности E , то мощность потерь в нем определяется по формуле

$$P_a = E^2/\rho_v = E^2\gamma_v.$$

При данной величине напряженности поля диэлектрические потери тем выше, чем выше удельная объемная проводимость γ_v (или ниже его удельное объемное сопротивление ρ_v).

В случае приложения к диэлектрику переменного поля удельная мощность потерь определяется по формуле

$$p = E^2\gamma_a,$$

где $\gamma_a = f \operatorname{ctg}\delta/(1,8 \cdot 10^{12})$ — удельная объемная активная проводимость; f — частота приложенного напряжения; $\operatorname{ctg}\delta$ — коэффициент диэлектрических потерь.

Очевидно, что диэлектрические потери тем выше, чем выше частота электрического поля и коэффициент диэлектрических потерь материала.

Развитие теплового пробоя затруднено, и диэлектрик может работать длительное время без повреждений при высоком напряжении, если

- значения удельной объемной проводимости (для постоянного напряжения) или коэффициента диэлектрических потерь (для переменного напряжения) низки;
- скорости их возрастания при повышении температуры незначительны;
- теплопроводность диэлектрика велика.

Влияние различных факторов на электрическую прочность.

Электрический пробой развивается за очень незначительное время. Поэтому если пробой не произошел в ближайшее время после приложения напряжения, то, вероятно, следует ожидать, что он не произойдет и в дальнейшем. Для развития теплового пробоя требуется накопление в диэлектрике тепла, на что нужно определенное время, тем меньшее, чем выше приложенное к диэлектрику напряжение. Зависимость пробивного напряжения от времени приложения напряжения представлена на рис. 7.10, из которого видно, что диэлектрик способен неограниченно долго выдерживать напряжение, величина которого меньше напряжения U_{∞} , к которому асимптотически стремится $U_{пр}$ при увеличении времени приложения поля.

При повышении температуры происходит переход от электрического пробоя (при $T < T_k$) к тепловому (при $T > T_k$), как это показано на рис. 7.11. При повышении частоты приложенного напряжения наблюдается аналогичный ход кривой.

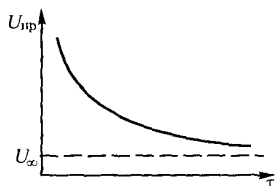


Рис. 7.10. Зависимость $U_{пр}$ от времени приложения напряжения

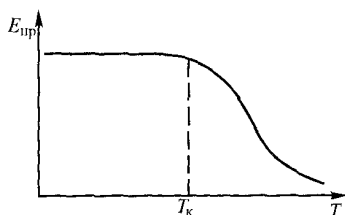


Рис. 7.11. Зависимость электрической прочности от температуры

Электрическая прочность диэлектрика при прочих равных условиях ниже в однородном поле (при использовании электродов большой площади), чем в неоднородном (при использовании заостренных электродов с малым радиусом кривизны). Это связано с тем, что в первом случае вероятность попадания дефектных мест диэлектрика (участков с пониженной электрической прочностью) в межэлектродное пространство выше, чем во втором.

Зависимость электрической прочности от толщины диэлектрика обусловлена механизмом пробоя (рис. 7.12). С увеличением толщины облегчается образование электронной лавины (из-за большего числа свободных носителей заряда, каждый из которых может стать инициатором начала лавинного процесса) в случае электрического пробоя и ухудшается отвод теплоты — в случае теплового. Практический интерес представляет изучение электрической прочности многослойного диэлектрика в зависимости от числа слоев (рис. 7.13).

Повышение электрической прочности происходит до некоторого критического значения количества слоев n_k , которое зависит от природы диэлектрика, его толщины и формы электро-

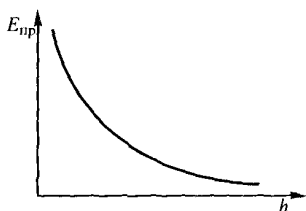


Рис. 7.12. Зависимость электрической прочности от толщины диэлектрика

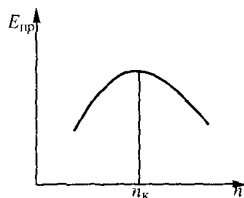


Рис. 7.13. Зависимость электрической прочности от числа слоев диэлектрика

дов. Увеличение электрической прочности до n_k можно объяснить тем, что образование электронной лавины затруднено, так как на границах слоев происходит интенсивное рассеяние электронов и их рекомбинация на ловушках. С ростом числа слоев ($>n_k$) ухудшаются условия теплообмена между внутренними слоями и окружающей средой, и электрическая прочность уменьшается.

Кроме перечисленных воздействий на электрическую прочность значительное влияние оказывает структура материала. В общем случае электрическая прочность кристаллических материалов выше, чем аморфных. Для кристаллических материалов она снижается с увеличением числа дефектов, особенно включений других фаз и различных неоднородностей, искажающих электрическое поле. Электрическая прочность плотных материалов выше, чем пористых, так как в последних могут происходить электрохимический и ионизационный виды пробоя. Неполлярные диэлектрики имеют более высокую электрическую прочность по сравнению с полярными. Влажность окружающей среды приводит к снижению электрической прочности электроизоляционных материалов, особенно гидрофильных и пористых.

Значения электрической прочности некоторых твердых диэлектрических материалов в полях переменного тока при частоте 50 Гц приведены в табл. 7.2.

Т а б л и ц а 7.2

Электрическая прочность некоторых диэлектриков

| Материал | $E_{пр}$, кВ/мм | Материал | $E_{пр}$, кВ/мм |
|---------------------|------------------|-----------------|------------------|
| Фторопласт-4 | 25 | Эбонит | 15 |
| Полиметилметакрилат | 30—40 | Керамика | 15—30 |
| Полиэтилен | 45 | Стеклотекстолит | 20—50 |
| Лавсан | 100—200 | Слюда | 100—300 |

Контрольные вопросы

1. Какие материалы относятся к диэлектрикам?
2. В чем сущность явления поляризации диэлектриков?
3. Что собой представляют поляризуемость, вектор поляризации, поляризованность?
4. Дайте характеристику абсолютной диэлектрической проницаемости.
5. Охарактеризуйте основные виды упругой поляризации. Чем релаксационные виды поляризации отличаются от упругих?
6. Что такое время релаксации?

7. В чем заключается самопроизвольная поляризация диэлектриков?
8. По каким признакам диэлектрики классифицируются на полярные и неполярные?
9. Что собой представляют диэлектрические потери?
10. Перечислите основные характеристики диэлектрических потерь.
11. Охарактеризуйте виды диэлектрических потерь.
12. При каких условиях возникают потери на электропроводность?
13. Дайте характеристику релаксационным потерям и условиям их возникновения.
14. Что такое электрическая прочность твердых диэлектриков?
15. В чем сущность явления электрического пробоя диэлектриков?
16. Что собой представляет тепловой пробой диэлектриков?
17. Какие факторы влияют на электрическую прочность диэлектриков?

Г Л А В А 8. МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Механические свойства

Механические свойства (прочность, пластичность, упругость, твердость и др.) являются основными для конструкционных материалов, но поскольку все материалы в той или иной степени испытывают механические нагрузки, для получения высокой надежности конструкций их механические свойства необходимо учитывать наряду с другими функциональными параметрами.

Прочностью называется свойство твердых тел сопротивляться необратимому изменению формы и разрушению под действием внешних механических нагрузок. Прочность определяется силами взаимодействия между атомами, ионами, молекулами, из которых образован материал.

Деформация — изменение размеров и формы тела вследствие изменения взаимного расположения его частиц. Она происходит под действием внешних нагрузок, а также под действием внутренних полей напряжений, возникающих в структуре материала. Основные виды деформаций: растяжение, сжатие, кручение, срез, изгиб (рис. 8.1). При этом в теле (или его частях) возникают механические напряжения — нормальные σ и касательные (сдвиговые) τ . *Механическое напряжение* — величина силы (нагрузки), отнесенная к единице площади поперечного сечения образца.

Количественной мерой деформации служит *относительная деформация (степень деформации)* — отношение изменения в результате деформации линейного размера тела к первоначальному его значению. Часто в качестве такого размера выступает длина:

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

где ε — относительное удлинение; Δl — изменение длины в результате деформации ($\Delta l = l_1 - l_0$); l_1 и l_0 — конечная и первоначальная длина образца.

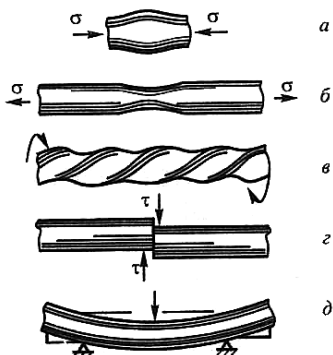


Рис. 8.1. Виды деформаций:
 а — сжатие; б — растяжение;
 в — кручение; г — срез; д — изгиб

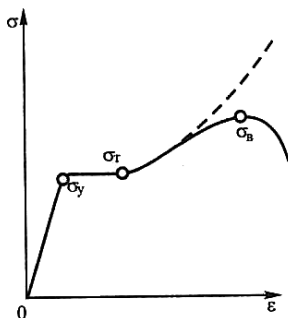


Рис. 8.2. Диаграмма напряжений при растяжении

Для определения прочностных характеристик материалов пользуются графиками зависимости напряжений от степени деформации. Кривая, построенная в координатах $\sigma - \epsilon$, называется *диаграммой напряжений при растяжении* (рис. 8.2). На рис. 8.2 сплошными линиями показаны условные напряжения (отнесенные к первоначальной площади сечения образца), а пунктиром — истинные напряжения, отнесенные к реальному уменьшающемуся сечению образца. При деформации изменяются не только геометрические параметры, меняются также структура и свойства материала вследствие изменения расстояния между атомами. Различают упругую и пластическую деформацию (рис. 8.3).

Упругая деформация возникает в результате смещения атомов из равновесных положений в кристаллической решетке на расстояния, как правило, меньше периода решетки (рис. 8.3, б), и исчезает после прекращения действия внешних сил. В области упругой деформации выполняется закон Гука

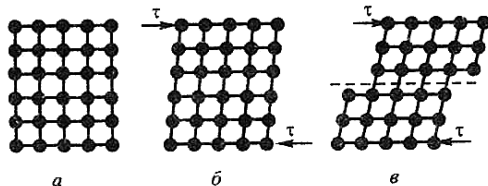


Рис. 8.3. Схема упругой и пластической деформации кристалла:

а — до деформации; б — при упругой деформации; в — при пластической деформации

$\sigma = E\varepsilon$, где E — модуль нормальной упругости, или модуль Юнга. Области упругой деформации соответствует линейный участок на диаграмме, см. рис. 8.2. Напряжение, соответствующее концу линейного участка (σ_y), соответствует *пределу упругости* (напряжению, выше которого нарушается закон Гука). В упругой области после снятия нагрузки значения длины образца и площади его поперечного сечения не отличаются от соответствующих первоначальных значений, т. е. материал восстанавливает исходную форму и размеры. На практике для оценки предела упругости измеряют условный предел упругости — напряжение, соответствующее появлению остаточной деформации определенной заданной величины (0,001; 0,003; 0,005 %). В частности, при допуске на остаточную деформацию 0,005 % условный предел упругости обозначается $\sigma_{0,005}$.

После достижения предела текучести (см. ниже) начинается процесс пластической деформации материала. При этом происходит уменьшение площади поперечного сечения образца. Пластическая деформация обусловлена сдвигом (скольжением) одних частей кристалла относительно других и не исчезает после снятия нагрузки. Сдвиг осуществляется в результате движения дислокаций в кристалле. При этом связь между частями кристалла не нарушается, но изменяется взаимное расположение атомов в кристаллической решетке (рис. 8.3, в).

Величина нагрузки, необходимой для пластической деформации, определяется наличием дислокаций и возможностью их движения.

Для деформации идеального кристалла необходимо было бы приложить огромное усилие, поскольку потребовался бы одновременный сдвиг всех атомов, поэтому теоретический предел прочности выше реального приблизительно на два порядка. В настоящее время выращивают нитевидные монокристаллы (усы) с очень низкой плотностью дислокаций, прочность таких кристаллов близка к теоретически возможной. К сожалению, размеры таких кристаллов не превышают нескольких мкм.

Монотонная зависимость между концентрацией дислокаций в материале и его пластичностью будет наблюдаться лишь до тех пор, пока концентрация дислокаций не станет столь высокой, что они начнут препятствовать движению друг относительно друга при деформации материала. Дело в том, что вокруг дислокации возникает деформированная область, характеризующаяся избыточными напряжениями. Если при движении дислокаций две такие области перекрываются, для дальнейшего сдвига дислокаций друг относи-

тельно друга требуется приложить значительно большие усилия. Это проявляется в снижении пластичности материала.

На способность материала к пластической деформации сильно влияет тип химической связи. Материалы с ковалентной и ионной связью (C, Si, Ge, NaCl, стекла, керамика и т. д.) в обычных условиях практически не подвержены пластической деформации, в то время как многие материалы с металлической связью и некоторые полимерные материалы весьма пластичны.

В отличие от упругой деформации при пластической деформации линейная зависимость между σ и ϵ нарушается. При некотором значении σ образец деформируется без дальнейшего увеличения нагрузки (см. рис. 8.2). Такое явление называется *течением* и характеризуется пределом текучести (σ_T).

При дальнейшем увеличении σ увеличивается длина образца и наступает его разрыв. Разрыву предшествует образование шейки — резкое местное уменьшение его поперечного сечения (рис. 8.4). Прочность материала характеризуется механическим напряжением, соответствующим максимальному значению нагрузки, при котором еще не происходит разрушения образца. Оно называется *пределом прочности* или *временным сопротивлением* (σ_B), является условным и определяется отношением наибольшей нагрузки (F_{\max}) к первоначальной площади образца (S_0):

$$\sigma_B = F_{\max}/S_0.$$

Если после этого нагрузку снять, то образец окажется длиннее и тоньше, чем до начала растяжения, т.е. пластическая деформация является необратимой. Одной из характеристик пластичности является величина *относительного удлинения* пластически деформированного материала:

$$\epsilon = \Delta l/l_0.$$

Другой характеристикой пластичности является *относительное сужение*

$$\Psi = (S_0 - S)/S_0.$$

Для пластичных материалов эти характеристики обычно составляют десятки процентов.

Предел прочности при сжатии определяется аналогично растяжению

$$\sigma_{сж} = F_{сж}/S,$$

а при изгибе —

$$\sigma_{и} = 1,5F_{и}L/(bh^2),$$

где $F_{сж}$, $F_{и}$ — соответственно разрушающие усилия при сжатии и изгибе; L — расстояние между опорами, на которых лежит испытываемый образец; b , h — ширина и высота образца.

При напряжениях, превышающих предел прочности, деформация приводит к разрушению материала. Движущиеся дислокации встречают на своем пути препятствия (поверхность образца, границы фаз, границы зерен, субзерен, двойников и т. д.), которые являются местами повышенной концентрации напряжений. В этих местах зарождаются микротрещины, которые затем растут и распространяются по всему образцу. Истинное сопротивление разрыву ($\sigma_{к}$) отличается от $\sigma_{в}$ и определяется как отношение нагрузки в момент разрыва к наименьшей площади поперечного сечения образца в шейке после разрыва.

Разрушение может быть вязким и хрупким: в зависимости от этого кривые растяжения имеют разный вид (рис. 8.5). При *вязком разрушении* (рис. 8.5, а) пластическая деформация достигает больших значений и для развития трещины необходимо повышение действующего напряжения. На кривой растяжения может наблюдаться горизонтальная площадка, соответствующая удлинению образца без увеличения нагрузки (течению). Соответствующее площадке текучести напряжение $\sigma_{т}$ является физическим пределом текучести материала. Вязкое разрушение характерно для многих металлов и сплавов, органических полимеров и т. д.

При *хрупком разрушении* (рис. 8.5, б) пластическая деформация незначительна, перед разрывом не образуется шейки, течение отсутствует, трещина развивается без увеличения нагрузки. О степени хрупкости материала можно судить по величине *ударной вязкости* ($a_{и}$), характеризующей его прочность при ударном изгибе:

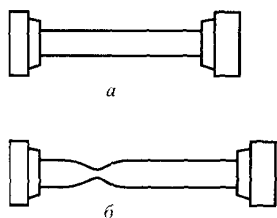


Рис. 8.4. Образование шейки при растяжении образца

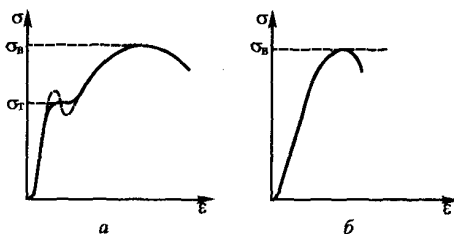


Рис. 8.5. Кривые растяжения для вязкого (а) и хрупкого (б) материалов

$$a_n = \Delta A/S,$$

где ΔA — работа, затраченная на разрушение образца; S — площадь поперечного сечения образца.

Чем меньше значение a_n , тем более хрупок материал. Отметим, что реально пластическая деформация материала (процесс движения дислокаций) имеет место при значениях напряжения, больших предела текучести. На диаграмме $\sigma - \epsilon$ наблюдается «зуб» текучести (показан пунктиром), и дислокациям для начала движения надо оторваться от «отравляющих» их скоплений примесных атомов — атмосфер Коттрелла. В большинстве случаев горизонтальная площадка на диаграмме «напряжение — деформация» отсутствует, поэтому используется значение условного предела текучести (напряжения, при котором остаточное удлинение достигает заданной величины, обычно 0,2 %). Соответственно условный предел текучести обозначается $\sigma_{0,2}$. Его можно определить графически (рис. 8.6) по точке пересечения с кривой растяжения прямой KL , параллельной начальному прямолинейному участку кривой и отстоящему от него по горизонтали на расстоянии $OK = 0,2(l_0/100)$. Разумеется, далее необходимо выполнить вычисление $\sigma_{0,2} = P_{0,2}/S_0$.

Упрочнение материала может наблюдаться, например, в процессе его холодной деформации. Пластическая деформация с самого ее начала и до момента разрушения сопровождается повышением сопротивления материала деформации по мере увеличения ее степени. Это означает, что для продолжения деформации кристаллического материала требуется постоянное увеличение прикладываемого напряжения. Данное явление называется деформационным упрочнением. При этом упрочнение в процессе продолжающейся пластической деформации связано с непрерывным увеличением плотности дислокаций и обусловлено движением дислокаций в различных кристаллографических системах скольжения, их взаимным пересечением, образованием «леса» дислокаций, что затрудняет дальнейшую пластическую деформацию кристалла. Упрочнению способствуют и другие

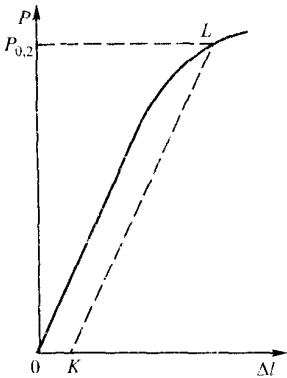


Рис. 8.6. Определение условного предела текучести по диаграмме растяжения

дефекты, препятствующие движению дислокаций: примесные атомы, собственные точечные дефекты и их скопления (например, дислокационные петли, поры и др.), выделения вторых фаз, границы зерен и субзерен, межфазные границы и т. д.

Вообще говоря, упрочнения материала можно добиться не только путем механической деформации (наклепа), но и термической обработкой, легированием, облучением его высокоэнергетическими частицами (нейтронами, ионами, электронами), лазерным облучением.

Важной эксплуатационной и технологической характеристикой многих материалов является их **т в е р д о с т ь** — сопротивление материала местной пластической деформации в поверхностном слое, возникающей при внедрении в него более твердого тела (индентора). Методы определения твердости основаны на вдавливании в материал при постоянной нагрузке постороннего тела (шарика, конуса или пирамидки) определенных размеров, выполненного из вещества, твердость которого превышает твердость испытываемого материала (рис. 8.7). Твердость определяют по отношению вдавливающей силы:

- к площади отпечатка, который остается на поверхности образца (метод Бринелля, обозначают НВ и числом твердости);
- к глубине вдавливания (метод Роквелла, обозначают НRV и числом твердости);
- к 1 мм^2 площади отпечатка (метод Виккерса, обозначают НV и числом твердости).

При необходимости измерения твердости в небольших объемах, например в объеме отдельного зерна, применяют метод определения *микротвердости*, которую оценивают по диагонали отпечатка алмазной пирамидки с помощью оптического микро-

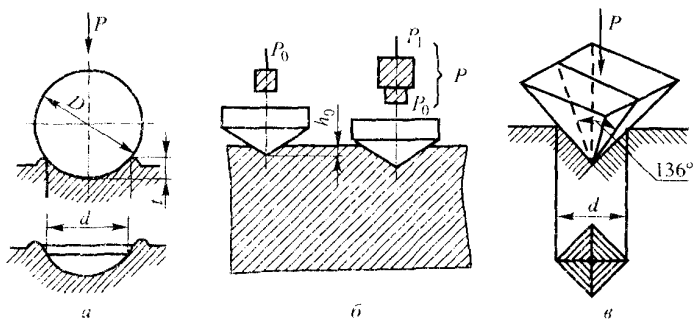


Рис. 8.7. Определение твердости методами Бринелля (а), Роквелла (б), Виккерса (в)

скопа. По значению твердости можно судить о прочности и пластичности материала.

Увеличение температуры сопровождается, как правило, ростом пластичности материалов и уменьшением их прочности, упругости и твердости. На этом свойстве основаны методы горячей обработки материалов давлением (прокатка, ковка, штамповка, волочение).

Другие механические свойства. При длительном действии постоянной нагрузки материал может подвергаться дополнительной пластической деформации. Такое явление называется *ползучестью*. Особенно сильно ползучесть проявляется в условиях повышенных температур. Сопротивление материалов ползучести определяет прочность материалов в условиях высоких температур (жаропрочность). Для оценки жаропрочности материалов определяют предел ползучести — наибольшее напряжение, при котором деформация ползучести при данной температуре за определенное время достигает определенной величины. Следует отметить, что ползучесть может возникнуть в материале под действием нагрузки даже меньшей предела текучести.

Для оценки сопротивляемости материала разрушению при длительном воздействии температуры и напряжения определяют предел длительной прочности — наибольшее напряжение, под действием которого материал при данной температуре разрушается через заданный промежуток времени.

Длительное действие на материал циклической (знакопеременной) нагрузки может привести к *усталости* материала. Усталостью называется процесс постепенного накопления повреждений в материале под действием циклических нагрузок, приводящий к изменению его свойств, образованию трещин и разрушению. Основной характеристикой усталости материала является кривая усталости — зависимость между количеством накопленных повреждений (деформаций, микро- и макротрещин) и числом циклов или длительностью нахождения материала под циклической нагрузкой. Усталостные трещины зарождаются в области структурных несовершенств кристалла (часто на поверхности образца), а их количество и скорость образования возрастают с ростом температуры. Свойство материала противостоять усталости называется *выносливостью* и характеризуется пределом выносливости — максимальным напряжением, которое может выдержать материал без разрушения за заданное число циклов нагружения.

При работе деталей в условиях трения происходит износ материала — постепенное изменение размеров и формы тела вследствие разрушения его поверхности. Величину износа определяют измерением размеров или массы образца, иногда другими методами. Свойство материалов противостоять износу называется *износостойкостью*.

Неорганические материалы (стекла, ситаллы, керамика) имеют большую твердость, низкую пластичность и в основном более высокую прочность, чем органические. В большинстве случаев они склонны к хрупкому разрушению.

Органические материалы (высокомолекулярные соединения) в силу особенностей строения способны под действием механических нагрузок развивать значительные обратимые (высокоэластические) деформации, достигающие, например, у каучуков и резин сотен процентов. Однако их прочность и твердость относительно невелики. Общий характер механических свойств органических материалов определяется физическим состоянием исходных полимеров, гибкостью их макромолекул, наличием или отсутствием надмолекулярной структуры, а также влиянием целевых добавок (наполнителей, пластификаторов, стабилизаторов и т. д.) и внешних воздействий (температуры, электромагнитного поля, излучения и других факторов).

Технологические свойства

Эти свойства характеризуют способность материалов подвергаться различным видам обработки для получения изделий и часто называются обобщенным понятием технологичности. К основным технологическим свойствам относятся следующие.

Обрабатываемость резанием. Хорошая обрабатываемость резанием предполагает получение гладкой и чистой поверхности материала после обработки режущим инструментом. Плохо подвергаются этой обработке материалы с высокой вязкостью, а также твердые и хрупкие.

Свариваемость, паяемость — способность материала образовывать с помощью сварки и пайки прочные соединения. При соединении материалов этими способами необходимо согласование их температурных коэффициентов линейного расширения, взаимного смачивания в жидком состоянии.

Литейные свойства — способность материала образовывать отливки без трещин, пустот и других дефектов. Хорошие литейные свойства имеют материалы с высокой жидкотекуче-

чество (способные в жидком состоянии заполнять без пустот объем литейной формы) и с малой усадкой (уменьшением объема) при переходе из жидкого состояния в твердое. Для металлических сплавов кроме этого важно учитывать ликвацию — неоднородность химического состава по объему материала, возникающую при его кристаллизации.

Обрабатываемость давлением — способность материала без разрушения подвергаться прессованию, ковке, штамповке, прокатке и т. д. в горячем или холодном состоянии.

Некоторые эксплуатационные свойства, важные для диэлектрических материалов, рассмотрены в гл. 10.

Контрольные вопросы

1. Что называется прочностью материала?
2. Что называется относительной деформацией (степенью деформации) материала?
3. Какие виды деформации вы знаете?
4. Какая деформация называется упругой? Сформулируйте закон Гука.
5. Охарактеризуйте процесс пластической деформации.
6. Дайте понятие об основных механических характеристиках материала (предел упругости, предел текучести, предел прочности, относительное удлинение, относительное сужение, ударная вязкость).
7. Какое разрушение материала называется вязким?
8. Дайте понятие о хрупком разрушении материала.
9. Охарактеризуйте процесс упрочнения материала. Какими видами обработки можно добиться упрочнения материала?
10. Какие методы определения твердости и микротвердости вы знаете?
11. Какое явление называется ползучестью материала?
12. Какой процесс называется усталостью материала? Что такое выносливость материала?
13. Что называется износостойкостью материала?
14. Охарактеризуйте основные технологические свойства материалов.

ГЛАВА 9. ПРОВОДНИКОВЫЕ И РЕЗИСТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Проводниками электрического тока могут быть твердые тела, жидкости (расплавы металлов и электролиты), а также ионизованный газ с равной объемной плотностью положительных и отрицательных электрических зарядов, т.е. плазма. Наиболее широко в технике в качестве проводников применяют металлы и сплавы. По способности проводить электрический ток они могут быть разделены на две группы:

- материалы высокой проводимости, имеющие значения удельного электросопротивления не более $5 \cdot 10^{-8}$ Ом·м; они используются для производства токопроводящих изделий (жил кабелей, проводов, обмоток электромагнитов, контактов электроаппаратуры и т. д.);
- материалы низкой электропроводимости, имеющие значения удельного электросопротивления не менее $3 \cdot 10^{-7}$ Ом·м. Из них изготавливают резисторы, нагревательные элементы, нити накаливания, источники электронов и т. д.

В особую группу проводниковых материалов выделены сверхпроводники.

Материалы высокой проводимости

Наиболее широко распространены медь, алюминий и их сплавы. Золото и серебро дефицитны и дороги, поэтому их применение ограничено, как правило, ответственными интегральными микросхемами.

Медь по электропроводности уступает лишь серебру: $\rho_{Cu} = 1,6 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Величина ρ зависит от количества и характера содержащихся в материале примесей. ГОСТом предусмотрена градация меди по чистоте. Наиболее чистая — бескислородная медь марки МОБ (99,99 % Cu). Для целей электровакуумной техники применяют медь марки МЭ (99,999 %), переплавленную в электронно-лучевых установках. ГОСТом регламентируется допустимое содержание в меди кислорода, который зачастую является причиной охрупчивания меди.

Применяют медь для изготовления:

- проводов, кабелей, шин, обмоток и других токоведущих изделий;
- деталей магнетронов, генераторных ламп, волноводов, резонаторов и т. д.;
- пленочных проводниковых межэлементных соединений в печатных платах.

Сплавы меди — бронзы и латуни имеют более высокое удельное электросопротивление, но и более высокую прочность и низкую стоимость по сравнению с чистой медью. Их применяют для изготовления токопроводящих крепежных изделий, клемм, штепсельных разъемов, проводов, упругих элементов и т. д.

Алюминий по сравнению с медью имеет более низкие электрические и механические характеристики ($\rho = 2,56 \cdot 10^{-8}$ Ом · м), но в то же время более низкую плотность (2,7 г/см³ у Al, 8,9 г/см³ у Cu) и стоимость, большую коррозионную стойкость благодаря пленке Al₂O₃ на поверхности. Удельное электросопротивление пленки Al₂O₃ составляет 10^{14} Ом · м, поэтому она может служить межвитковой изоляцией. Методом анодного окисления можно получить толстые пленки Al₂O₃, выдерживающие напряжение 200—300 В. Достоинством оксидной изоляции является ее высокая нагревостойкость, недостатком — невозможность пайки обычным способом. По содержанию примесей ГОСТом предусмотрены следующие марки Al:

- ОЧ-А 999 (99,999 % Al);
- ВЧ-А 995-А95 (0,005—0,05 % примесей);
- ТЧ-А 85-А0 (0,15—1 % примесей).

Недостатком алюминия является склонность к коррозии при контакте с медью во влажной среде (образование гальванической пары).

Применяют алюминий для изготовления жил кабелей, проводов, обмоток, корпусов электролитических конденсаторов, электродов. Из тонкой фольги изготавливают обкладки бумажных и пленочных конденсаторов. Алюминий, осажденный в виде тонких пленок, используют для создания контактов и межэлементных соединений в полупроводниковых приборах и микросхемах.

Сплавы алюминия превосходят алюминий по прочности, но уступают ему по электропроводности. Для изготовления проводов используют деформируемый сплав альдрей (0,5 % Si, 0,25 % Fe, остальное Al).

С т а л и. В качестве проводниковых материалов используются стали с содержанием 0,1—0,15 % С. Они дешевле Al и Cu, но имеют более высокое электросопротивление ($\rho \sim 10 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$). Стали применяют для изготовления проводов для передачи небольших мощностей, сердечников сталеалюминиевых и медно-стальных проводов, рельсов, шин и т. д.

З о л о т о — пластичный проводниковый материал ($\rho \sim 2,06 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$) с очень высокой коррозионной стойкостью. Из-за значительной стоимости применяется в качестве контактного и электродного материала ограниченно, только в ответственных микросхемах и приборах.

С е р е б р о — пластичный, коррозионно-стойкий при комнатной температуре металл с самым низким среди чистых металлов удельным электросопротивлением ($\rho \sim 1,49 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$). Серебряная проволока применяется для изготовления контактов, рассчитанных на небольшие токи; серебряные пленки, полученные методами вакуумного осаждения или вжигания, — для изготовления обкладок слюдяных и керамических конденсаторов. Недостатками серебра являются его высокая стоимость и способность при повышенных температурах к миграции в диэлектрик. Последнее обстоятельство приводит к деградации диэлектриков. Химическая стойкость серебра ниже, чем у благородных металлов.

Материалы низкой проводимости (высокоомные или резистивные)

Резистивные материалы предназначены для изготовления активных нагрузок (обмоток реостатов, резисторов, нагревательных элементов и т. д.). Эти материалы должны иметь $\rho > 3 \cdot 10^{-7} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ и высокую стабильность ρ во времени, низкий температурный коэффициент удельного электросопротивления α_ρ , определяющий температурную стабильность ρ , быть пластичными (для получения проволоки, фольги), допускать возможность сварки и пайки. Желательно, чтобы материалы при этом не были дорогими и дефицитными. Этим требованиям наиболее полно удовлетворяют сплавы меди с марганцем и никелем, а также сплавы на основе железа и никеля.

Сплавы на основе меди. **М а н г а н и н** (от лат. *manganum* — марганец). Содержит 12 % Mn, 3 % Ni, остальное Cu. Имеет $\rho = (4,2 - 4,8) \cdot 10^{-7} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, $\alpha_\rho = (6 - 50) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, хорошо поддается деформации (вытягивается в проволоку диаметром до 0,02 мм).

Для обеспечения низкого α_p и временной стабильности манганин подвергают отжигу в вакууме при 550—600 °С с последующим медленным охлаждением.

Предельная допустимая температура при длительной эксплуатации $t_{\text{пред}} \leq 200$ °С. Используется в электроизмерительных приборах и образцовых резисторах.

Константан (название объясняется постоянством удельного электросопротивления при изменении температуры). Содержит 40 % Ni, остальное Cu. Этот состав отвечает минимуму α_p в системе Cu—Ni. Константан был разработан для изготовления резистивных элементов электронной аппаратуры, омическое сопротивление которых не должно изменяться в заданном диапазоне температур. Данный сплав имеет $\rho = (4,8 - 5,2) \cdot 10^{-7}$ Ом · м, $\alpha_p = (5 - 25) \cdot 10^{-6}$ K⁻¹, по механическим свойствам близок к манганину, предельная допустимая температура ($t_{\text{пред}} \approx 450$ °С) при длительной эксплуатации выше, чем у манганина. Высокая термоЭДС пары константан — медь ограничивает применение константана для резисторов, но позволяет использовать его для изготовления термопар, работающих при температурах в несколько сотен градусов.

Методом термического окисления проволока из константана может быть покрыта оксидной пленкой, проявляющей изоляционные свойства. Недостатком константана является высокая стоимость.

Сплавы железа. Эти сплавы применяются в основном для изготовления электронагревательных устройств. При нагревании на их поверхности образуется оксидная пленка, обеспечивающая высокую нагревостойкость этих сплавов. Поскольку температурные коэффициенты линейного расширения оксида и сплава близки, оксидная пленка не разрушается при нагревании.

Металлами, образующими защитные оксиды, также являются никель, хром и упомянутый выше алюминий. Оксиды железа не образуют сплошной пленки, поэтому чем меньше в сплаве железа, тем выше его нагревостойкость.

Наличие на поверхности летучих оксидов, например вольфрама и молибдена, снижает срок службы изделий.

Маркировка сплавов буквенно-цифровая: буквы обозначают название элемента (В — вольфрам, Г — марганец, Б — ниобий, Д — медь, Ю — алюминий, К — кобальт, Х — хром, Н — никель), цифры — его процентное содержание.

Нихромы — сплавы системы Fe—Ni—Cr, содержащие 55—78 % Ni, 15—23 % Cr, остальное Fe; $\rho = (10 - 15) \cdot 10^{-7} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, $\alpha_p = (100 - 200) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $t_{\text{пред}} \approx 1100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Сплавы X15H60, X20H80 используют для резистивных и нагревательных элементов. Нихромы технологичны, но, как все никельсодержащие сплавы, дороги.

Сплавы системы Fe—Cr—Al. В данной группе сплавов можно выделить фехрали (содержащие 12—15 % Cr, 3,5—5,5 % Al, остальное Fe) и хромали (содержащие 22—25 % Cr, 4,5—5,5 % Al, остальное Fe). Они дешевле нихромов, но менее технологичны из-за твердости и хрупкости, поэтому изготовление из них тонкой проволоки затруднено. Их удельное электросопротивление $\rho = (10 - 15) \cdot 10^{-7} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, $\alpha_p = (60 - 120) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $t_{\text{пред}} = 900 - 1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Данные сплавы применяют в качестве материалов для нагревательных и резистивных элементов.

Для работы при температурах выше 1400 °C используют неметаллические материалы на основе силицида молибдена (MoSi_2), карбида кремния (SiC), Al_2O_3 , а также сплавы благородных металлов (платины с иридием, платины с родием и др.).

Сплавы для термопар. Для создания термопары, которая является элементом термоэлектрического термометра, применяют два соединенных разнородных проводника (термоэлектрода). Если контакты (спаи) термоэлектродов находятся при разных температурах, то по величине термоЭДС, возникшей в этой цепи, можно определить температуру контактов. Металлическими материалами для термоэлектродов служат:

- копель (56 % Cu, остальное Ni);
- константан (40 % Ni, остальное Cu);
- алюмель (95 % Ni, остальное Al, Si, Mg);
- хромель (90 % Ni, остальное Cr);
- платинородиевый сплав (90 % Pt, остальное Rh).

Рабочие температуры, при которых используются эти сплавы:

- медь — константан, медь — копель — до 350 °C;
- хромель — копель — до 600 °C;
- хромель — алюмель — до 900 — 1000 °C;
- платина — платинородий — до 1060 °C.

Кроме металлических материалов для изготовления термоэлектродов применяют также и полупроводниковые, но значительно реже.

Металлические проводниковые и резистивные материалы

Применение материалов в электронике и микроэлектронике определяется особенностями изготовления миниатюрных и микроминиатюрных изделий — дискретных полупроводниковых приборов и различного рода микросхем (интегральных, гибридных). Развитие микроэлектроники привело к созданию микро- и наноразмерных элементов изделий, в которых необходимо учитывать влияние размерных эффектов (в том числе и квантово-размерных) на свойства материала.

Металлические пленки используют в качестве проводников, резисторов, контактных площадок, индуктивных, магнитных и других элементов в полупроводниковых приборах и микросхемах. Тонкие пленки наносят на подложки в вакууме (термическим испарением, катодным и ионно-плазменным распылением и т. д.). Толстые пленки наносят методом вжигания специальных паст на воздухе. Такие технологии отличаются простотой, высокая технологичность и низкая стоимость. Материалы, из которых изготавливают пленки, должны иметь хорошую адгезию к материалам подложек. Необходимо помнить, что удельное электросопротивление пленок всегда выше, чем у материала в массивном состоянии, и что с уменьшением толщины пленки происходит изменение знака температурного коэффициента удельного электросопротивления.

Тонкие пленки должны наряду с хорошей адгезией с подложкой допускать возможность травления, сварки, пайки, иметь высокую коррозионную стойкость. Их толщина обычно менее единицы мкм.

Проводниковые тонкие пленки изготавливают из Au, Ag, Cu, Al. Используют чаще всего для создания однослойных проводящих структур (омических контактов, токоведущих элементов и т. д.) в полупроводниковых приборах и микросхемах. Пленки из Au применяют в качестве внешнего слоя многослойных структур для защиты элементов микросхем от окисления.

В ряде случаев, когда однослойные пленки не удовлетворяют каким-либо требованиям, наносят многослойные пленки. Чаще всего это делают для улучшения адгезии либо для предотвращения образования барьера Шоттки на границе раздела «металл — полупроводник». Вначале наносят «подслой» толщиной 20—30 нм (например, из Cr, Ni, нихрома, W, Ta, имеющих хорошую адгезию к подложке), а на него — проводящий слой из Al, Cu, Ag, Au.

В качестве материалов для проводниковых пленок часто используют медь, содержащую легирующий элемент (Mn, Ni, Co, Pt, Ti, Sn). Такие пленки имеют хорошую адгезию, высокую коррозионную стойкость, хорошо свариваются и паяются, обладают низким удельным электросопротивлением.

Резистивные тонкие пленки применяют для создания тонкопленочных резисторов и резисторных схем. Они должны иметь высокое ρ , а в ряде случаев еще и низкий температурный коэффициент удельного электросопротивления. Для изготовления резистивных пленок используют Cr, Ti, Zr, W, Mo, Nb, Re, Ta; Cu—Ni—Ti, Cr—Sn—Ge, нихром; сплавы Pt, Ru, Ir, Pd с W, Re, Ta, Mo; металлосилицидные и керметные пленки, для создания высокотемпературных пленок — системы Re — Al₂O₃ и (Re + W) — Al₂O₃.

Толстые пленки имеют толщину в десятки мкм. Используются для изготовления проводниковых и резистивных элементов в гибридных микросхемах. В состав вжигаемых паст входят порошки функционального материала (проводникового или резистивного) и связующее вещество.

Для изготовления толстых проводниковых пленок применяют медь, алюминий, серебро и золото; для резистивных пленок — сплавы (твердые растворы Ag—Pd, Ru—Ir; эвтектики Ag + PdO, Pt + IrO₂, Ag + Pd + PdO и т. д.).

Микропровод. Свойства микропровода зависят не только от материала, но в значительной степени и от способа его изготовления. Различают фильерный микропровод и литой в стеклянной изоляции. *Фильерный микропровод* (ФМП), как следует из названия, получают протягиванием материала через фильеру. Проволока, получаемая таким способом, имеет диаметр до 15 мкм. В качестве изоляции ФМП применяют эмали на основе поливинилхлорида (до 120 °С), полиэфиров (до 150 °С), полиимидов (до 220 °С), фторопластов (до 250 °С). Повышенную нагревостойкость имеет остеклованный микропровод. ФМП из меди и алюминия применяют для изготовления обмоток микрокатушек и т. д.; из меди и золота — для изготовления выводов полупроводниковых приборов и микросхем. Недостатком медного ФМП является низкая механическая прочность в местах соединения с алюминиевыми контактами. Поэтому часто используется микропровод из двойных сплавов Al—Si, Al—Cu или Al—Mg, имеющий повышенную механическую прочность и коррозионную стойкость при незначительном увеличении ρ . Микропровод из

нихрома, константана и манганина применяют для изготовления миниатюрных терморезисторов.

К достоинствам ФМП следует отнести простоту технологии получения и возможность намотки на катушки, диаметр которых превышает диаметр проволоки всего в 3—5 раз.

К недостаткам — шероховатость поверхности, неравномерность по сечению и нестабильность вследствие этого механических свойств по длине.

Литой микропровод (ЛМП) в значительной степени лишен этих недостатков. Обычно в качестве оболочки такого провода используют стекло. ЛМП получают путем вытягивания из размягченной трубки (материал — боросиликатное стекло) капилляра, заполненного расплавленным металлом или сплавом. Диаметр капилляра, т.е. провода, может достигать долей микрометра, а толщина стенок капилляра, т.е. толщина изоляции — нескольких микрометров.

Свойства ЛМП определяются составом сплава и стекла, скоростью вытягивания и охлаждения и могут изменяться в широких пределах. Для повышения стабильности свойств ЛМП подвергают стабилизирующему отжигу при 100—550 °С.

Сверхпроводящие материалы

Явление сверхпроводимости обнаружено у нескольких десятков металлических элементов, а также у большого числа сплавов, интерметаллических соединений, керамик, некоторых полупроводников и полимеров.

Явление сверхпроводимости было открыто Х. Камерлинг-Оннесом (1911). Он обнаружил, что при температуре кипения жидкого гелия (4,2 К) сопротивление кольца из замороженной ртути резко падает до значения, не поддающегося измерению. Дальнейшие исследования показали, что значения удельного электросопротивления металлов, находящихся в сверхпроводящем состоянии, меньше 10^{-18} Ом·м. Критическая температура T_k , при которой материал переходит в сверхпроводящее состояние, у чистых металлов чрезвычайно мала. Самая высокая T_k у ниобия — 9,2 К и лишь у некоторых металлов превышает температуру кипения гелия (табл. 9.1).

Теория сверхпроводимости основана на представлениях о связывании осуществляющих процесс электропроводности электронов с противоположными направлениями спинов и импульсов в так называемые куперовские пары. Такое связывание

электронов возможно в среде, содержащей положительно заряженные ионы, поле которых ослабляет силы кулоновского отталкивания между электронами. Природа сил притяжения между электронами определяется их взаимодействием с фононами. Движение всех электронных пар можно рассматривать как движение одной электронной волны, которая не рассеивается узлами решетки, а «обтекает» их. При $T = 0$ связаны все электроны проводимости. Повышение температуры и усиление тепловых колебаний приводит к разрыву части пар, а при T_k все пары разрушаются, сверхпроводимость исчезает и металл переходит в нормальное состояние с конечным значением удельной электропроводности.

Благодаря тому, что в сверхпроводнике практически отсутствует сопротивление, электрический ток, возбуждаемый в сверхпроводящем контуре, может в течение длительного времени (годами), не затухая, циркулировать по нему без подвода энергии извне. (Энергия расходуется только на поддержание работы охлаждающего устройства, которое обеспечивает температуру сверхпроводящего контура ниже T_k .)

Т а б л и ц а 9.1

Параметры некоторых сверхпроводниковых материалов

| Материалы | T_k , К | B_k , Тл |
|-------------------------|-----------|------------|
| Элементарные | | |
| Иридий Ir | 0,14 | 0,002 |
| Алюминий Al | 1,20 | 0,010 |
| Индий In | 3,40 | 0,030 |
| Олово Sn | 3,70 | 0,031 |
| Ртуть Hg | 4,20 | 0,046 |
| Тантал Ta | 4,50 | 0,083 |
| Ванадий V | 5,30 | 0,130 |
| Свинец Pb | 7,20 | 0,080 |
| Ниобий Nb | 9,40 | 0,195 |
| Сплавы | | |
| 50 % Nb + 50 % Ti | 8,70 | 12 |
| 50 % Nb + 50 % Zr | 9,50 | 11 |
| Соединения | | |
| Галлид ванадия V_3Ga | 14 | 50 |
| Силицид ванадия V_3Si | 17 | 23 |
| Станнид ниобия Nb_3Sn | 18 | 22 |

| Материалы | T_k , К | B_k , Тл |
|----------------------------|-----------|------------|
| Галлид ниобия Nb_3Ga | 20 | 34 |
| Германид ниобия Nb_3Ge | 23 | 37 |
| $PbMo_6S_8$ | 13 | 60 |
| $(Y_{0,6}Ba_{0,4})_2CuO_4$ | 96 | 70 |
| $Y_{1,2}Ba_{0,3}CuO_4$ | 102 | 18 |

Подобно постоянному магниту, сверхпроводящий контур создает в пространстве магнитное поле, поэтому были предприняты попытки использовать это свойство для создания устройств, генерирующих магнитные поля большой напряженности и индукции. Однако оказалось, что магнитное поле, так же как и температура, разрушает сверхпроводящее состояние. При возникновении на поверхности сверхпроводника магнитного поля с напряженностью, превышающей критическую напряженность сверхпроводящего перехода H_k , металл переходит в нормальное состояние (рис. 9.1). Соответствующие этому полю значения критической индукции B_k для некоторых сверхпроводников см. в табл. 9.1.

Критическое поле H_k зависит от температуры: оно максимально при $T = 0$ и монотонно убывает до нуля при уменьшении температуры до критического значения. При помещении сверхпроводника в магнитное поле оно выталкивается из него, при этом индукция в нем становится равной нулю, т. е. сверхпроводник становится идеальным диамагнетиком. Если напряженность магнитного поля превышает H_k , оно проникает внутрь материала, и он переходит в нормальное состояние.

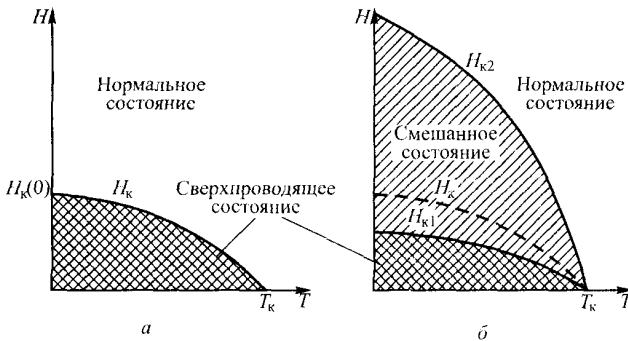


Рис. 9.1. Фазовая диаграмма для сверхпроводников 1-го (а) и 2-го (б) рода

По взаимодействию с магнитным полем сверхпроводники делятся на две основные группы: сверхпроводники 1-го и 2-го рода.

К сверхпроводникам 1-го рода относятся чистые металлы, кроме ниобия и ванадия. Величина H_k для них мала (десятки тысяч А/м), мала также и критическая индукция B_k (десятые доли Тл). Заштрихованная область на фазовой диаграмме (рис. 9.1), ограниченная кривой $H_k(T)$, соответствует сверхпроводящему состоянию. Сверхпроводники 1-го рода применяются преимущественно в устройствах вычислительной техники.

К сверхпроводникам 2-го рода относятся чистые ниобий и ванадий, а также их сверхпроводящие сплавы и соединения, фазовая диаграмма которых представлена на рис. 9.1.

В магнитном поле напряженностью меньше H_{k1} , называемом нижним критическим полем, сверхпроводники 2-го рода ведут себя как сверхпроводники 1-го рода, т.е. поле выталкивается из материала. При $H > H_{k1}$ магнитный поток начинает проникать в сверхпроводник, но индукция внутри него меньше, чем в нормальном состоянии. По достижении H_{k2} , называемой верхним критическим полем, сверхпроводник переходит в нормальное состояние, и поле полностью проникает внутрь материала. Состояние сверхпроводника в интервале полей между нижним и верхним критическими называется *смешанным*. В смешанном состоянии сохраняется сверхпроводимость. Индукция B_{k2} , соответствующая верхнему полю, имеет значение от десятых долей до десятков Тл. Наиболее высокие значения B_{k2} достигаются у химических соединений.

Среди сверхпроводников 2-го рода выделяют группу так называемых жестких сверхпроводников (V_3Ga , Nb_3Sn , $PbMo_6S_8$). Для них характерно наличие большого количества дефектов структуры, таких как неоднородности состава, вакансии, дислокации и т. д., которые специально создаются в процессе их изготовления. Удельное электросопротивление жестких сверхпроводников практически равно нулю вплоть до очень сильных полей, поэтому они применяются для изготовления обмоток сверхпроводящих магнитов, однако из-за высокой хрупкости производство изделий из них представляет собой весьма сложную технологическую задачу.

Кроме понижения температуры к появлению сверхпроводимости приводит также повышение давления, причем сверхпроводимость удалось обнаружить у веществ, которые при нормальном давлении не переходят в сверхпроводящее состояние. К таким веществам относятся, например, $InSb$.

Широкому распространению сверхпроводников препятствует необходимость создания для их работы низкой температуры. Большинство сверхпроводников работает при температуре жидкого гелия, что технически сложно и дорого. Поиски высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) привели к созданию ряда соединений с температурой перехода в сверхпроводящее состояние T_c , превышающей 23 К (Nb_3Ge). Толчком к развитию исследований ВТСП явилось создание в 1987 г. сверхпроводящих керамик $La-Cu-Ba-O$ с $T_c = 35$ К и $La-Sr-Cu-O$ с $T_c = 40-50$ К. При этом T_c керамик $Y-Ba-Cu-O$ различного состава была повышена до 90 К; также был создан обширный класс керамик типа $R-Ba-Cu-O$ (где R — редкоземельный элемент), сверхпроводящих при температуре жидкого азота (77 К) и несколько более высоких температурах (например, керамика $Sr-Ca-Bi-Cu-O$, для которой $T_c = 110$ К). Явление сверхпроводимости, наблюдавшееся при еще более высоких температурах, сохранялось непродолжительное время, т.е. полученные фазы оказались нестабильными, поэтому говорить о реальных материалах, сверхпроводящих при температурах, близких к 0 °С, и обладающих удовлетворительным комплексом физико-химических свойств, пока преждевременно.

Низкотемпературные сверхпроводящие материалы применяются для создания сильных магнитных полей. С этой целью используются сплавы систем $Nb-Zr$ и $Nb-Ti$, имеющие B_{c2} при 4,2 К около 10 Тл, а также соединение Nb_3Sn с B_{c2} около 20 Тл. Сверхпроводящие магнитные системы применяются в физических и химических лабораториях для управления пучками заряженных частиц в ускорителях. Предполагается их использование в установках управляемого термоядерного синтеза.

Сверхпроводящие материалы позволяют получить устройства радиоэлектроники, выгодно отличающиеся от подобных, использующих материалы других классов. Активные сверхпроводниковые элементы имеют малые потери энергии (около 10^{-6} Вт), высокое быстродействие (около 10^{-12} с), превышающие на два порядка магнитные и полупроводниковые, а также малые собственные шумы.

Кроме того, сверхпроводники применяются для создания устройств обработки цифровой информации, приема сигналов СВЧ вплоть до субмиллиметрового диапазона, измерения магнитного потока, напряжения, тока и т.п. с высокой точностью.

Кроме сверхпроводников в технике используются так называемые *криопроводники* — материалы с весьма малым ρ при низких криогенных температурах, но более высоких, чем T_k (т. е. без перехода в сверхпроводящее состояние). Их применение экономически более выгодно и безопасно по сравнению со сверхпроводниками. Помимо обычных проводниковых материалов, представляет интерес бериллий, который при температуре жидкого азота (-196°C) имеет меньшее значение ρ , чем медь и алюминий.

Контрольные вопросы

1. Какие металлы относятся к материалам высокой проводимости?
2. Перечислите основные области применения металлов высокой проводимости.
3. Какие металлы относятся к материалам низкой проводимости?
4. Охарактеризуйте основные области применения металлов высокой проводимости.
5. Какие сплавы применяются для изготовления термопар?
6. Чем обусловлены особенности применения материалов в электронике и микроэлектронике?
7. Охарактеризуйте области применения металлических пленок и микропроводов.
8. Какие материалы относятся к сверхпроводящим?
9. Какие факторы ограничивают применение сверхпроводящих материалов в технике?

ГЛАВА 10. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Основные методы получения полупроводниковых материалов

Параметры полупроводниковых материалов, а следовательно, и характеристики приборов, изготовленных из них, очень чувствительны к наличию примесей и других дефектов кристаллического строения. Поэтому к полупроводниковым материалам предъявляются жесткие требования по степени чистоты (предельно допустимому содержанию примесей), однородности и совершенства структуры, и для них непригодны традиционные методы получения и очистки, которые применяются для многих классов электро- и радиотехнических материалов. При изготовлении большинства полупроводниковых приборов используют монокристаллические материалы, для получения которых существует много методов. Наиболее распространены методы направленной кристаллизации из расплава и газовой фазы.

Методы кристаллизации из расплава позволяют осуществлять:

- выращивание монокристалла полупроводника в заданном кристаллографическом направлении;
- очистку монокристалла от вредных примесей;
- введение в монокристалл легирующих примесей в требуемой концентрации для получения нужного типа проводимости;
- контроль распределения примеси по объему материала;
- минимизацию плотности дислокаций.

Важным обстоятельством использования методов кристаллизации из расплава является неодинаковая растворимость примесей в твердой и жидкой фазах. Интенсивность очистки или легирования определяется коэффициентом сегрегации

$$K_0 = c_{\text{тв}}c_{\text{ж}},$$

где $c_{\text{тв}}$, $c_{\text{ж}}$ — концентрация примеси в твердой и жидкой фазах.

Эффективная очистка происходит, когда $K_0 < 1$, при этом концентрация примеси в твердой фазе ниже, чем в расплаве.

Если $K_0 > 1$, имеет место легирование; твердая фаза обогащается примесью.

Если $K_0 \approx 1$, то не происходит ни очистки, ни легирования. K_0 сложным образом зависит от коэффициента диффузии примеси, кристаллографического направления выращивания монокристалла, скорости движения границы между жидкой и твердой фазами (фронт кристаллизации) и других факторов.

Методы кристаллизации из расплава подразделяются на две группы:

- методы выращивания из собственно расплава;
- методы зонной плавки (очистка, перекристаллизация).

В методах первой группы весь объем материала подвергается плавлению. Типичным методом этой группы является метод вытягивания из расплава (метод Чохральского), схема которого представлена на рис. 10.1.

В тигель 1 с расплавом 2 опускают монокристаллическую затравку 4, представляющую собой кусочек монокристалла, вырезанный в требуемом кристаллографическом направлении. Она выдерживается в расплаве, пока не оплавится. После этого, вращая шток 5, затравку медленно поднимают. За затравкой тянется жидкий столбик расплава, удерживаемый поверхностным натяжением. Попадая в область более низкой температуры над поверхностью тигля, расплав затвердевает, образуя целое с затравкой, и кристаллизуется, повторяя кристаллическую структуру затравки, в растущий монокристалл 6 (рис. 10.1). Плавка полупроводника осуществляется в индукционной печи 8, температу-

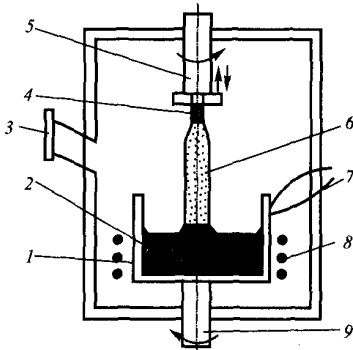


Рис. 10.1. Схема установки для выращивания монокристалла методом Чохральского

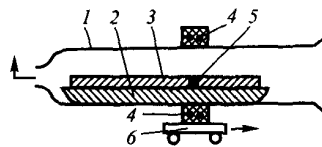


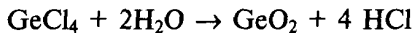
Рис. 10.2. Схема установки для зонной плавки

ра контролируется термопарой 7. Для визуального контроля за процессом используют технологическое окно 3. Для обеспечения более равномерного роста слитка в процессе его выращивания тигель и затравку вращают с помощью штоков 9 и 5 в противоположных направлениях.

В методе зонной плавки (рис. 10.2) процесс проводится в реакторе 1, где в специальном кварцевом тигле 2 (в форме лодочки) помещен слиток 3. Через реактор непрерывно прокачивается защитный газ. Нагревателем 4 в слитке создается узкая расплавленная зона 5. Перемещение расплавленной зоны происходит в результате движения каретки 6, на которой установлен нагреватель. Расплавленная зона перемещается вдоль кристалла, захватывает примеси и уносит их в хвостовую часть слитка. Метод основан на неодинаковой растворимости примесей, находящихся в жидкой и твердой фазах (в жидкой фазе растворимость примесей больше, чем в твердой), поэтому при движении расплавленной зоны по длине слитка примеси отгоняются к его концу. Затем концевую часть слитка, содержащую большое количество примесей, отрезают и получают слиток, очищенный от примесей. Обычно требуемую степень чистоты полупроводникового материала получают многократным прохождением расплавленной зоны через слиток.

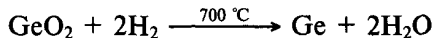
Рассмотрим в качестве примера процесс получения германия. Исходным веществом служит тетрахлорид германия (GeCl_4). Для нужд полупроводниковой промышленности GeCl_4 подвергают глубокой очистке (экстракция, ректификация, адсорбция). Чистый GeCl_4 — прозрачная летучая жидкость с температурой кипения 83°C . Процесс получения германия состоит из следующих стадий:

1) гидролиз GeCl_4



получается белый порошок диоксида германия;

2) восстановление GeO_2



получается серый порошок германия;

3) переплавка порошка германия в слиток ($t = 1000^\circ\text{C}$); $\rho = 0,6 \text{ Ом} \cdot \text{м}$;

4) кристаллизационная очистка германия методами зонной плавки или методом Чохральского. Достижимое при этом удель-

ное сопротивление германия $\rho = (3 - 5) \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ соответствует его собственной проводимости;

5) получение германия с заданными свойствами путем легирования. Дырочная проводимость достигается чаще всего при легировании германия галлием и индием (III группа), электронная — при легировании ванадием и сурьмой (V группа). Промышленные монокристаллы германия обычно легируют сурьмой и галлием.

Методы кристаллизации из газовой фазы применяют для синтеза полупроводниковых соединений при помощи химических реакций, в которые вступают газообразные вещества, содержащие компоненты соединений, а также для получения эпитаксиальных пленочных структур из элементарных полупроводников. Пленка образуется в результате кристаллизации полупроводникового материала из газовой фазы на холодной подложке. При помощи этих методов можно получать эпитаксиальные структуры, используемые в планарной технологии микроэлектроники.

Эпитаксия — ориентированное наращивание пленочного слоя на поверхности подложки. С помощью эпитаксии получают совершенные монокристаллические пленки с высокими электрофизическими свойствами, многослойные структуры, управляют легированием пленок в процессе их роста и т. д. При образовании эпитаксиальных пленок определяющую роль играют вид и состояние поверхности подложки, ее температура, скорость осаждения пленки, вид и концентрация примесей. Благодаря эпитаксиальным методам стала возможной не только миниатюризация дискретных полупроводниковых приборов, но и революционный переход к производству ИМС.

В качестве примера рассмотрим формирование кремниевых эпитаксиальных пленок (рис. 10.3). Их получают при восстановлении тетрахлорида кремния по реакции

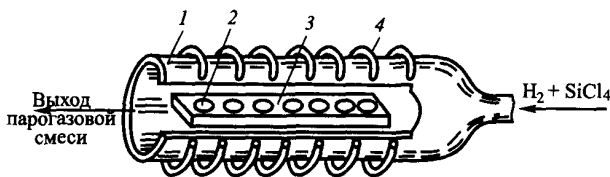
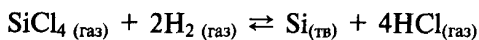


Рис. 10.3. Схема установки для проведения эпитаксии кремния

Реакция может протекать в обе стороны. При протекании слева направо — прямая реакция; при протекании справа налево — обратная. Внешние условия и в первую очередь температура, а также соотношение компонентов определяют направление реакции.

Процесс протекает в кварцевом реакторе 1 при $T = 1200$ °С. Подложками 2 служат кремниевые пластины, вырезанные из слитков и подвергнутые механической и химической полировке. Подложки размещают на графитовой подставке 3 и нагревают с помощью высокочастотного индуктора 4.

Перед началом осаждения подложки подвергают травлению по обратной реакции при избытке паров HCl. Травление позволяет получить чистую неокисленную поверхность полупроводника. Скорость роста пленки регулируется соотношением газовых потоков и температурой. Таким методом обычно формируют слои толщиной 0,2—20 мкм.

Легирование пленок производят из паров соединений, содержащих примесные элементы (PCl_3 , VBr_3 , AsH_3 и т. д.).

Наряду с монокристаллическими материалами для создания полупроводниковых приборов и микросхем применяют поликристаллические и аморфные. Последние имеют ряд перспективных применений, в частности, для производства солнечных батарей.

Методы получения *p-n*-переходов

Для производства качественных полупроводниковых приборов и ИМС в равной степени важно получение совершенных монокристаллов и *p-n*-переходов. Для формирования *p-n*-переходов применяют либо диффузионное легирование, либо технологию ионной имплантации.

При ионной имплантации легирующая примесь вводится в полупроводниковую подложку при бомбардировке ионами легирующей примеси. Более подробно с особенностями разных технологий легирования можно познакомиться в многочисленной специальной литературе. Здесь же следует отметить, что более дорогостоящая и менее производительная процедура ионной имплантации обладает рядом преимуществ перед традиционным диффузионным легированием:

- существенно выше точность формирования профиля распределения введенной в полупроводник легирующей примеси, поскольку он определяется энергией ионов;

- процедура, при которой в полупроводниковую подложку «вбиваются» ускоренные ионы легирующей примеси, позволяет создавать в подложке концентрации примесей, многократно превышающие пределы растворимости данных веществ;
- снижена термическая нагрузка на легируемую пластину и, как результат, уменьшена вероятность коробления пластины.

Наиболее широко используемым в серийной промышленности способом создания $p-n$ -переходов является введение легирующих примесей диффузионным легированием. Это один из важнейших этапов в **п л а н а р н о й т е х н о л о г и и**, в основе которой лежат следующие процессы:

- нанесение на монокристаллическую пластину полупроводникового материала пленки, непроницаемой для диффузанта;
- вскрытие в пленке окон нужной конфигурации;
- диффузия легирующих примесей сквозь окна для создания $p-n$ -перехода;
- другие операции, необходимые для создания прибора.

В качестве примера рассмотрим схему изготовления кремниевого транзистора. Основные этапы его изготовления показаны на рис. 10.4.

1. Выращивание на поверхности низкоомной (n^+) кремниевой подложки эпитаксиальной высокоомной (n) пленки.

2. Окисление поверхности (получение пленки SiO_2) и нанесение фоторезиста — пленки фоточувствительного вещества — для

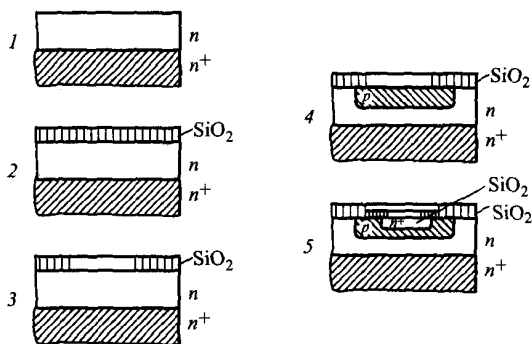


Рис. 10.4. Последовательность этапов при изготовлении транзисторной планарной структуры

проведения процессов фотолитографии (пленка фоторезиста на рисунке не показана).

3. Получение окна в пленке диоксида кремния в результате обработки пластины травителем.

4. Образование p -области при диффузии акцепторной примеси, например галлия. Глубина проникновения примеси определяется температурой нагрева и временем диффузионного процесса.

5. Повторение этапов 2, 3 и получение n -области в имеющейся (п. 4) p -структуре при диффузии донорной примеси, например, сурьмы.

Оба p — n -перехода (полученных на этапах 1—4 и 2, 3, 5) выходят на одну плоскость, благодаря чему технология и получила название планарной. Необходимо отметить, что на одной пластине одновременно можно создать десятки и сотни тысяч таких структур, что является определяющим при изготовлении ИМС.

Распределение примеси в объеме полупроводника зависит от режима ее диффузии, от характеристики источника диффузанта, формы и градиента температурного поля, а также от коэффициента диффузии данной примеси в данный полупроводник. Диффузия примесей может проводиться из твердой, жидкой и газовой фаз. Существуют электронно-лучевые способы, позволяющие получать p — n -переходы с резкими границами.

Элементарные полупроводники

В эту группу входят элементы, расположенные в В-подгруппах III (B), IV (Si, Ge), V (As, P), VI (S, Se, Te) групп Периодической системы. Свойства наиболее важных элементарных полупроводников приведены в табл. 10.1.

Элементарные полупроводники IV группы периодической системы (кремний и германий) являются основными материалами полупроводникового приборостроения; имеют кристаллическую решетку типа алмаза, в которой атомы соединены ковалентной связью. Период решетки у кремния меньше, чем у германия, что определяет более прочную ковалентную связь из-за более сильного перекрытия электронных облаков, и следовательно, большую ширину запрещенной зоны. Это различие обусловило также более высокий верхний предел рабочих температур (максимальная рабочая температура у Si до + 200 °C, у Ge до + 80 °C). Содержание посторонних примесей в промышленно применяемых монокристаллах Si и Ge обычно не превышает 10^{-7} — 10^{-8} %.

Кремний и германий в большинстве случаев применяют в виде монокристаллических слитков и пленочных структур.

Германий. Атомный номер 32, атомная масса 72,6. Отличается высокой твердостью и хрупкостью. Не растворяется в воде и кислотах, за исключением царской водки ($\text{HF} + \text{HNO}_3$). Незначительно окисляется на воздухе при комнатной температуре. Активное окисление заметно начиная с 500°C и приводит к образованию GeO_2 .

Таблица 10.1

Основные свойства полупроводниковых материалов

| Вещество | Z для элемента, Z _{ср} для соединения | Параметр решетки, $\cdot 10^{-1}$ нм | $t_{пл}$, °C | Плотность, г/см ³ | E_g , эВ | μ_n , м ² /(В·с) | μ_p , м ² /(В·с) |
|--|--|--------------------------------------|---------------|------------------------------|------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Элементарные полупроводники | | | | | | | |
| Si | 14 | 5,43 | 1417 | 2,33 | 1,12 | 0,14 | 0,05 |
| Ge | 32 | 5,66 | 937 | 5,33 | 0,66 | 0,39 | 0,19 |
| Se | 34 | 4,36 | 219 | 4,80 | 2,0 | — | $2 \cdot 10^{-5}$ |
| Te | 52 | — | 452 | 6,25 | 0,33 | 0,19 | 0,08 |
| Соединения A^{III}B^V | | | | | | | |
| BN | 12 | 3,62 | 3000 | 3,49 | 6,0 | — | — |
| AlP | 14 | 5,46 | 2000 | 2,37 | 2,45 | 0,008 | 0,003 |
| GaP | 23 | 5,45 | 1467 | 4,13 | 2,24 | 0,0019 | 0,0012 |
| InP | 32 | 5,87 | 1058 | 5,87 | 1,26 | 0,45 | 0,015 |
| AlAs | 23 | 5,66 | 1770 | 3,60 | 2,16 | 0,028 | — |
| GaAs | 32 | 5,65 | 1238 | 5,32 | 1,428 | 0,95 | 0,045 |
| InAs | 41 | 6,06 | 942 | 5,67 | 0,356 | 3,3 | 0,046 |
| AlSb | 32 | 6,14 | 1069 | 4,28 | 1,58 | 0,02 | 0,055 |
| GaSb | 41 | 6,10 | 712 | 5,61 | 0,78 | 0,4 | 0,14 |
| InSb | 50 | 6,48 | 525 | 5,75 | 0,18 | 7,8 | 0,075 |
| Соединения A^{II}B^{VI} | | | | | | | |
| HgS | 48 | 5,84 | 1480 | 7,73 | 1,78 | 0,07 | — |
| ZnSe | 32 | 5,66 | 1520 | 5,42 | 2,73 | 0,026 | 0,0015 |
| HgSe | 57 | 6,08 | 790 | 8,258 | 0,12 | 1,85 | — |
| ZnTe | 41 | 6,10 | 1239 | 6,34 | 2,23 | 0,053 | 0,003 |
| CdTe | 50 | 6,48 | 1041 | 5,86 | 1,51 | 0,12 | 0,006 |
| HgTe | 66 | 6,46 | 670 | 8,09 | 0,08 | 2,5 | 0,02 |
| Другие соединения | | | | | | | |
| SiC | 7 | 4,36 | 2800 | 3,21 | 3,12 | 0,033—0,1 | — |
| PbS | 49 | 5,94 | 1114 | 7,61 | 0,41 | 0,06 | 0,07 |
| PbSe | 58 | 6,12 | 1076 | 8,15 | 0,29 | 0,12 | 0,1 |
| PbTe | 67 | 6,46 | 917 | 8,16 | 0,32 | 0,18 | 0,09 |

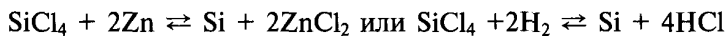
В земной коре германий находится в рассеянном виде (встречается часто, но в минералах присутствует в малых количествах, месторождений нет). Добывается как побочный продукт медно-свинцово-цинкового производства и коксования каменного угля. Высокая стоимость германия объясняется трудностью получения исходного сырья.

Маркировка германия буквенно-цифровая. Первая буква обозначает название материала, вторая — тип электропроводности, третья — название легирующего элемента; числитель дроби показывает значение удельного электросопротивления ($\text{Ом} \cdot \text{м}$), знаменатель — диффузионную длину неосновных носителей заряда (м). Например, ГДГ1,0/0,6 — германий с дырочной проводимостью, легируемый галлием; $\rho = 1 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, $L = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ м}$.

Монокристаллы германия применяют для создания дискретных приборов: разного рода диодов, выпрямителей, транзисторов, датчиков Холла, фотоэлементов, оптических фильтров и т. д.

Кремний. Атомный номер 14, атомная масса 28,1. Базовый материал для создания ИМС и дискретных полупроводниковых приборов (диодов, транзисторов и т. д.). Его полупроводниковые свойства были обнаружены раньше, чем у германия, но применение сдерживалось сложностью процедуры очистки исходного сырья от примесей. При комнатной температуре химически инертен, в расплавленном — химически активен. Широкое применение в технике получил после создания метода бестигельной зонной очистки. Кремний наиболее подходящий материал для изготовления фотоэлектрических преобразователей, трансформирующих световую энергию в электрическую.

По распространению в земной коре кремний занимает второе место после кислорода. В свободном состоянии в природе не встречается. Процесс получения кремния в целом аналогичен получению германия. Сырьем для его производства служит кремнезем, содержащий до 99,9 % SiO_2 . Из SiO_2 восстановлением получают технический кремний, содержащий менее 3 % посторонних примесей. Из такого кремния получают тетрахлорид кремния (SiCl_4), который подвергают химической очистке. Далее, уже из тетрахлорида кремния выделяют очищенный кремний по реакции



Выращивание монокристаллов. Для нужд электронной техники требуются материалы, в том числе и кремний, ультравысокой степени чистоты. Поэтому на стадии выращивания монокри-

сталлов кремний подвергают многократной очистке. Высокая стоимость монокристаллического кремния полупроводниковой чистоты объясняется сложностью очистки из-за значительной химической активности Si в расплавленном состоянии (может реагировать с материалом тигля). Для очистки кремния применяют бестигельную зонную плавку (очистку). Схема установки бестигельной зонной очистки представлена на рис. 10.5.

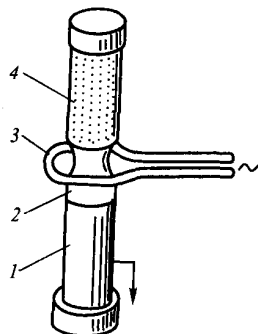


Рис. 10.5. Схема вертикальной бестигельной зонной плавки

В этом методе плавление поликристаллического слитка 4 осуществляется с помощью высокочастотного индуктора 3. Узкая расплавленная зона 2 продвигается по слитку снизу вверх и удерживается между твердыми частями слитка силами поверхностного натяжения. После охлаждения расплавленного материала образуется монокристалл 1. Процесс проводится в вакууме либо в атмосфере водорода или инертных газов.

При плавке в вакууме наряду с оттеснением примесей в жидкую фазу происходит их испарение из расплава, поэтому эффективная очистка достигается даже после одного прохода жидкой зоны по слитку. Диаметр получаемых кристаллов достигает 300 мм. Выращивание легированных монокристаллов осуществляется обычно методом Чохральского.

При изготовлении ИМС используют эпитаксиальные слои, осаждаемые не только на кремниевые, но и на диэлектрические подложки, изготовленные из сапфира (Al_2O_3), шпинели ($MgO \cdot Al_2O_3$), кварца (SiO_2), оксида бериллия (BeO) и т. д.

Так как планарная технология подразумевает активное использование поверхностей подложки и формируемых слоев, свойства поверхности в значительной степени являются определяющими при изготовлении полупроводниковых приборов и устройств. Свойства не защищенной от внешних воздействий поверхности полупроводника нестабильны, поскольку примеси, адсорбирующиеся на ней, создают дополнительные уровни в запрещенной зоне, что приводит к изменению электрических свойств.

На поверхности кремния образуется оксидная пленка (SiO_2) толщиной 1—5 нм. Для надежной защиты (пассивации) поверхности кремния и сформированных в нем $p-n$ -переходов получают более толстые (0,2—1,2 мкм) пленки SiO_2 . С этой целью

чаще всего используют метод термического окисления. Такие пленки одновременно используются в качестве маскирующих при проведении литографических процессов.

Термическое окисление проводят в атмосфере чистого кислорода при 1100—1300 °С. В результате этого получают стеклообразные пленки, близкие по свойствам к плавленому кварцу. Они легко травятся плавиковой кислотой (HF) и способны хорошо защищать кремний от диффузии фосфора и бора — основных легирующих элементов.

Более высокими пассивирующими и маскирующими свойствами обладают пленки нитрида кремния (Si_3N_4), непроницаемые для большинства примесей, используемых при легировании кремния.

Поликристаллический кремний. В производстве ИМС наряду с монокристаллическим находит применение и поликристаллический кремний. Пленки из нелегированного поликристаллического кремния имеют относительно высокое удельное электросопротивление (10^4 — 10^6 Ом · м) из-за рассеяния носителей заряда на границах зерен. Такие пленки в сочетании с пленками из SiO_2 используются в качестве межэлементной электрической изоляции.

Для создания токопроводящих и резистивных элементов применяют пленки из легированного поликристаллического кремния с удельным поверхностным сопротивлением 20—60 Ом. Замена ими пленок из алюминия позволяет повысить плотность элементов и быстродействие БИС.

Маркировка. Маркируется кремний подобно германию, например: КЭФ 15,0/0,3 — кремний с электронной проводимостью, легированный фосфором, $\rho = 15 \cdot 10^{-2}$ Ом · м, $L = 0,3 \cdot 10^{-3}$ м. Типичными акцепторными примесями являются элементы ШВ-подгруппы (бор, алюминий), донорными — VB-подгруппы (фосфор, мышьяк, сурьма).

Элементарные полупроводники других групп

К ним относятся бор, сера, селен, теллур и др. Наибольшее практическое применение в качестве простого полупроводника нашел селен. Он имеет несколько аллотропных модификаций, существование которых зависит от способа получения и режима охлаждения расплавленного селена. Наиболее устойчива из них гексагональная модификация. Кристаллохимические особенности гексагонального селена приводят к значительной анизотропии его механических, электрических и тепловых свойств.

Селен получают как побочный продукт медного производства. Технический селен содержит 1—2,5 % примесей и непосредственно для полупроводникового производства непригоден. Предварительную очистку и отделение селена от его природного спутника теллура проводят химическими методами, а для окончательной очистки используют физические методы (вакуумная дистилляция, зонная плавка и др.).

Монокристаллы селена выращивают при его осаждении из газовой фазы или вытягиванием из расплава. Селен используют также в виде тонких пленок, наносимых на подложки методом испарения в вакууме.

Диапазон рабочих температур ($-60 - +75$)°С. Донорными примесями являются элементы VII группы (Cl, Br, I), акцепторными — II группы (Cd, Hg).

Применяют селен для изготовления выпрямителей, фоторезистров, фотоэлементов, в качестве фильтров и защитных покрытий в приборах инфракрасного диапазона. Использование селена для изготовления фотоэлектрических приборов основано на том, что спектральные характеристики селеновых приборов почти полностью совпадают со спектральной характеристикой газа. При этом достаточно большим является время релаксации фотопроводимости селена, т.е. фотопроводимость селена после прекращения освещения сохраняется в течение длительного времени. Это связано с большими временами жизни неравновесных носителей заряда.

Полупроводниковые соединения

Номенклатура элементарных полупроводников невелика, а их электрофизические свойства не столь разнообразны, чтобы удовлетворить растущие запросы современной полупроводниковой техники. Количество же полупроводниковых соединений значительно больше.

Наиболее распространенной классификацией полупроводниковых соединений является объединение в один класс материалов, имеющих одинаковую стехиометрическую формулу и образованных элементами, расположенными в одних группах периодической системы. Например, соединения элементов подгрупп II и VI Периодической системы относятся к классу A^2B^6 , III и V групп — к классу A^3B^5 , IV и IV групп — к классу (A^4B^4) и т. д. Элементы, расположенные в Периодической системе в подгруппах с меньшими порядковыми номерами, обозначаются бу-

квой «А», а в подгруппах с большими порядковыми номерами — буквой «В».

Названия полупроводниковых соединений образуются от названия неметаллического компонента: оксиды, сульфиды, фосфиды, антимониды, арсениды и т. д. Совокупность атомов металлического компонента образует металлическую подрешетку, а неметаллического компонента — неметаллическую подрешетку в кристаллической решетке соединения. Свойства ряда полупроводниковых соединений см. в табл. 10.1.

Наиболее важными являются полупроводниковые соединения типа A^3B^5 и A^2B^6 , которые применяются для создания приборов оптоэлектроники. Широкие возможности для создания материалов с заданными свойствами открываются при использовании твердых растворов на основе химических соединений. Кроме двойных существуют соединения, состоящие из трех элементов и более.

Полупроводниковые соединения A^3B^5 . К этим материалам относятся соединения бора, алюминия, галлия и индия с азотом, фосфором, мышьяком и сурьмой (нитриды, фосфиды, арсениды и антимониды).

Они кристаллизуются, за исключением нитридов, в решетке сфалерита. Нитриды кристаллизуются в решетке гексагонального типа (вюрцит).

Поскольку каждый элемент III группы находится в тетраэдрическом окружении элементов V группы, соединения A^3B^5 являются ближайшими электронными аналогами кремния и германия. Внутри каждой группы соединений-аналогов с увеличением $Z_{\text{ср}}$ и атомных масс компонентов наблюдается уменьшение E_g , $I_{\text{пл}}$, твердости и увеличение пластичности из-за ослабления ковалентной и увеличения ионной составляющей связи.

Акцепторными примесями для соединений A^3B^5 являются элементы II группы (Be, Mg, Zn, Cd). Они замещают металлический компонент. В качестве донорной примеси выступают элементы VI группы (S, Se, Te), которые при легировании замещают неметаллический компонент соединения A^3B^5 .

Фазовые диаграммы систем A^3B^5 имеют однотипный эвтектический характер (рис. 10.6).

Получение монокристаллов и эпитаксиальных пленок A^3B^5 . В отличие от технологии однокомпонентных полупроводников в технологии соединений присутствует дополнительная операция — с и н т е з, поскольку они состоят не менее чем из двух компонентов. Если соединения не разлагаются при нагревании

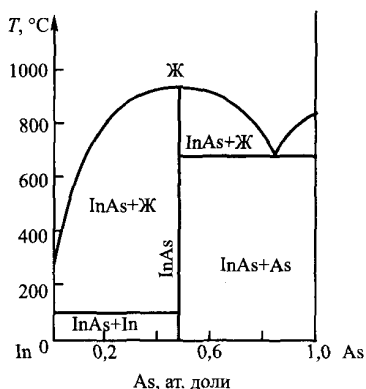


Рис. 10.6. Фазовая диаграмма системы индий — мышьяк

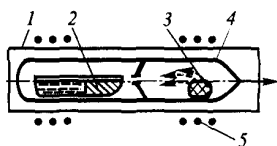


Рис. 10.7. Схема синтеза разлагающихся соединений A^3B^5

(обычно это антимолиды), то синтез осуществляют, непосредственно сплавления компоненты, например индий и сурьму. Дальнейшие операции не отличаются от применяемых в технологии германия (очистка, легирование, выращивание монокристаллов).

Синтез и кристаллизацию разлагающихся соединений (арсенидов и фосфидов) проводят в замкнутом нагреваемом объеме (рис. 10.7).

Рассмотрим в качестве примера процесс получения монокристалла GaAs. Данный процесс проводят в кварцевом реакторе 1, внутри которого находится кварцевая ампула 4. В ампулу помещают металлический галлий 2 и конденсат летучего компонента — мышьяк 3. При установке ампулы в нагревательный блок 5 галлий плавится, а мышьяк возгоняется и растворяется в жидком галлии. После охлаждения материал извлекают из ампулы. Далее выращивают монокристалл GaAs методом Чохральского из-под слоя флюса. Флюс герметизирует тигель с расплавом и предотвращает разложение GaAs. Процесс проводят в атмосфере аргона, в качестве флюса используют борный ангидрид (B_2O_3).

Эпитаксиальные пленки получают из газовой или жидкой фазы (метод многокамерной лодочки) (рис. 10.8). Подложку 6, вырезанную из монокристалла и размещенную в графитовом вкладыше 5, помещают в насыщенные растворы компонентов (например, Ga—As) с легирующими примесями разных типов. Растворы находятся в разных ячейках 4 графитовой лодочки 3. При понижении температуры происходит осаждение слоев на подложку. Последовательное перемещение подложки из одной ячейки в другую при перемещении графитового вкладыша по-

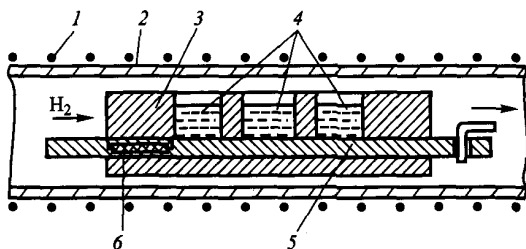


Рис. 10.8. Схема жидкостной эпитаксии

звляет при контакте подложки с жидкой фазой получать многослойные структуры. Процесс проводится в кварцевом реакторе 2 в атмосфере водорода. Температура изменяется с помощью нагревателя 1. Для повышения производительности используют несколько подложек.

Нужно отметить, что процессы диффузии, требующие длительного времени и высоких температур, проводят в запаянных ампулах. Диффузия таких доноров, как S, Se, Te, осложняется образованием на поверхности полупроводника химических соединений типа Ga_2S_3 . Практически для создания $p-n$ -переходов используют лишь диффузию Zn.

Основными соединениями A^3B^5 , наиболее широко используемыми в полупроводниковой промышленности, являются арсенид и фосфид галлия, а также антимонид индия.

Арсенид галлия (GaAs) — хрупкий материал, не реагирует с концентрированными кислотами, растворяется в разбавленной HNO_3 и H_2O_2 , которые входят в состав травителей. Монокристаллические пластины используют для получения дискретных приборов и ИМС. Особенностью арсенида галлия является высокое значение ширины запрещенной зоны и подвижности электронов, что определяет его применение в области высоких температур и частот (светодиоды, туннельные диоды, диоды Ганна, лазеры и т. д.).

В марках арсенида галлия приняты следующие обозначения: АГ — арсенид галлия; Н, Ч — метод получения монокристалла (соответственно направленная кристаллизация или по Чохральскому); следующие буквы — легирующий элемент; цифры обозначают диаметр слитка, концентрацию носителей и некоторые другие параметры. Например, АГЧТ-25(2—18) означает: арсенид галлия, выращенный методом Чохральского, легированный теллуром, диаметр слитка 25 мм, концентрация носителей $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Фосфид галлия (GaP) имеет большую, чем у арсенида галлия, ширину запрещенной зоны E_g , но низкую подвижность носителей. Благодаря большой E_g собственная проводимость не проявляется вплоть до 1000 °С. Технология получения монокристаллов высокой степени чистоты сложна из-за высокой $t_{пл}$ и большого давления паров. GaP применяют для изготовления светодиодов с зеленым, красным и оранжевым свечением в зависимости от легирующей примеси.

Пример маркировки: ФГЭТЧ-3-17 — фосфид галлия с электронным типом проводимости, легируемый теллуром, с концентрацией основных носителей $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Антимонид индия (InSb) химически стоек и относительно прост в получении. Кристаллическая структура аналогична фосфиду и арсениду галлия. Имеет узкую запрещенную зону при большой подвижности электронов. Благодаря сильной зависимости проводимости от напряженности магнитного поля применяют для изготовления датчиков Холла и магнетометров. Также InSb находит применение для производства термоэлектрических генераторов, лазеров, детекторов ИК-излучения и т. д.

Пример маркировки: ИСДГ — индий сурьмянистый с дырочным типом проводимости, легирующая примесь — галлий.

Применение соединений A^3B^5 . Особый интерес к соединениям A^3B^5 обусловлен потребностями оптоэлектроники в быстродействующих малогабаритных источниках и приемниках излучения. На базе A^3B^5 создаются полупроводниковые лазеры, светодиоды, фотоприемники и фотокатоды, фотоэлектронные умножители, туннельные диоды, полевые транзисторы, генераторы СВЧ-колебаний и т. д.

Технологические сложности получения некоторых соединений данной группы (особенно разлагающихся) являются сдерживающим фактором при использовании их для создания ИМС.

Важным свойством многих материалов этого типа является высокая эффективность излучательной рекомбинации неравновесных носителей. Для генерации излучения в видимой части спектра ширина запрещенной зоны E_g должна превышать 1,7 эВ. Этому условию удовлетворяют фосфид и нитрид галлия. Легирование GaP азотом позволяет получить люминесценцию в зеленой области спектра, цинком и кислородом — в красной. Излучение в желтой, зеленой и голубой областях получают, используя GaN, легируемый цинком. Арсенид галлия, имеющий E_g меньшую 1,7 эВ, способен эффективно излучать в ИК-облас-

ти. Излучающие структуры изготавливают на основе эпитаксиальных пленок.

Проводимость GaSb сильно зависит от механических напряжений, на этом основано его применение для изготовления тензодатчиков.

Арсенид индия используют для изготовления датчиков Холла, фотодиодов и лазеров. Для изготовления лазеров применяют также фосфид индия.

Твердые растворы на основе соединений A^3B^5 . Близкие по структуре (т.е. имеющие одинаковые кристаллические решетки с близкими периодами) и свойствам полупроводниковые соединения могут образовывать между собой твердые растворы. Наиболее хорошо изучены тройные твердые растворы, в которых замещение происходит по узлам одной из подрешеток двойного соединения. Состав твердых растворов характеризуют символами $A_xB_{1-x}C$ и AC_yD_{1-y} , где А и В обозначают элементы III группы, С и D — элементы V группы, x определяет мольную долю соединения АВ в твердом растворе и может изменяться от 0 до 1.

При создании материалов на основе твердых растворов, меняя концентрацию компонентов, можно плавно управлять их параметрами: шириной запрещенной зоны, подвижностью носителей заряда и т. д. Изменение E_g сопровождается изменением фоточувствительности, смещением спектров поглощения и люминесценции. Наряду с этим изменение состава твердых растворов приводит к смещению примесных уровней. Могут значительно меняться и другие свойства: теплопроводность, диэлектрическая проницаемость, коэффициент преломления и т. д. В ряде случаев из-за этого можно получить качественно новое сочетание свойств при определенном соотношении компонентов.

Твердые растворы позволяют получать гетеропереходы (контакт двух полупроводников с разным значением E_g) и оптоэлектронные приборы на их основе. Для получения гетеропар применяют твердые растворы арсенидов и фосфидов галлия и индия, которые используют для создания инжекционных лазеров для волоконно-оптических линий связи.

Полупроводниковые соединения A^2B^6 . К ним относятся халькогениды цинка, кадмия, ртути, т.е. их соединения с серой, селеном, теллуром (называются соответственно сульфидами, селенидами и теллуридами). Так же как соединения A^3B^5 , A^2B^6 кристаллизуются в решетке сфалерита и вюрцита и являются алмазоподобными.

Особенностью соединений А В является то, что многие из них проявляют электропроводность лишь одного типа, независимо от условий получения и характера легирования: селениды и сульфиды кадмия, цинка и ртути всегда имеют проводимость *n*-типа, теллурид цинка — *p*-типа, и лишь теллуриды кадмия и ртути могут иметь проводимость как *n*-, так и *p*-типа.

Большая доля ионной связи в A^2B^6 по сравнению с A^3B^5 приводит к большим значениям E_g и меньшим значениям подвижности носителей в рядах изоэлектронных аналогов. (Изоэлектронными аналогами называются вещества с одинаковой кристаллической структурой и одинаковым средним атомным номером, например Ge, GaAs, ZnSe.)

При повышенных температурах все соединения A^2B^6 разлагаются; технология их получения в монокристаллическом состоянии разработана менее полно, чем соединений A^3B^5 .

Из-за высокой чувствительности электропроводности к свету соединения A^2B^6 применяются в производстве приборов оптоэлектроники. Для изготовления люминофоров применяется ZnS, легированный медью. Максимумы катодолуминесцентного излучения таких люминофоров лежат в зеленой и голубой областях видимого спектра. Существенным недостатком люминофоров на основе ZnS является высокая скорость деградации (ухудшения свойств).

Вследствие высокой фоточувствительности CdS, особенно легированный медью, с успехом используется для изготовления фоторезисторов и фотоэлементов.

Пленки из HgSe и HgTe вследствие высокой подвижности электронов применяют для изготовления датчиков Холла.

Соединения A^2B^6 используются в полупроводниковых лазерах, дозиметрах, солнечных батареях (CdTe) и других приборах.

Перспективны твердые растворы теллуридов свинца и ртути для создания приемников далекого ИК-излучения.

Другие полупроводниковые соединения

Карбид кремния (SiC) характеризуется прочной ковалентной связью, имеет большую ширину запрещенной зоны и высокую температуру плавления. Материал отличается высокой температурной и химической стабильностью. Из-за способности к люминесценции в видимой части спектра SiC используется в про-

изводстве приборов оптоэлектроники (особенно светодиодов), счетчиков частиц. Другими промышленными применениями карбида кремния является производство терморезисторов и варисторов.

Оксидные полупроводники (Cu_2O , ZnO , NiO_2 и др.). Тип проводимости в них связан со стехиометрией состава. Избыток кислорода может создавать дырочную проводимость.

Поликристаллические материалы, полученные по керамической технологии из смесей оксидов, применяются для создания терморезисторов с отрицательным ТКС и варисторов.

Халькогениды свинца (PbS , PbSe , PbTe) проявляют электронную проводимость при избытке свинца и дырочную при его недостатке. Используются в производстве фоторезисторов, тензометров, термогенераторов. Твердые растворы на основе халькогенидов свинца перспективны для создания инжекционных лазеров с излучением в спектральном диапазоне до 30 мкм, а также фотоприемников с высокой спектральной чувствительностью в диапазоне 8—14 мкм. Этот диапазон соответствует максимуму излучения абсолютно черного тела при 300 К. Недостатком этих материалов является нестабильность параметров во времени.

Органические полупроводники представляют собой твердофазные органические вещества, характеризующиеся системой сопряженных связей. Их свойства определяются молекулярным характером структуры и слабым межмолекулярным взаимодействием. Простейшими из них являются полимеры — полиацетилен ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$)_n, полифенилен и др.

Генерация носителей заряда происходит при возбуждении π -связей, делокализованных по системе сопряженных связей. Энергия, необходимая для этого, у многих полимеров соизмерима с kT . Невелики также ширина запрещенной зоны ($\sim 0,1$ эВ) и подвижность носителей (~ 1 см²/(В · с)). Последнее обстоятельство объясняет тот факт, что, несмотря на сравнительно малые значения энергии возбуждения, электропроводность этих соединений невысока.

Достоинствами органических полупроводников являются их пластичность, легкоплавкость ($t_{\text{пл}} = 90\text{--}230$ °С), возможность получения их кристаллизацией из растворов, способность к образованию пленок и волокон. Многие органические полупроводники резко увеличивают свою проводимость при освещении. Они перспективны, например, в качестве светочувствительных материалов.

Сложные органические полупроводники можно использовать в качестве катализаторов химических реакций, а также для изготовления высокочастотных генераторов, терморезисторов, фоторезисторов, тензорезисторов и др.

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте общие требования, предъявляемые к полупроводниковым материалам.
2. В чем сущность выращивания полупроводников методом Чохральского?
3. В чем сущность метода зонной плавки полупроводников?
4. Каковы особенности выращивания полупроводников кристаллизацией из газовой фазы?
5. Каким образом получают эпитаксиальные полупроводниковые пленки?
6. Дайте характеристику методам получения $p-n$ -переходов.
7. Что собой представляют элементарные полупроводники? Перечислите основные элементарные полупроводники, применяемые в технике.
8. Охарактеризуйте германий, его основные свойства и области применения.
9. Охарактеризуйте кремний, его основные свойства и области применения.
10. В чем разница в способах получения монокристаллов кремния и германия?
11. Для каких целей используют моно- и поликристаллический кремний?
12. Дайте характеристику элементарным полупроводникам других групп Периодической системы (помимо четвертой группы).
13. Чем отличаются полупроводниковые соединения от элементарных полупроводников?
14. Каковы особенности получения полупроводниковых соединений?
15. Охарактеризуйте полупроводниковые соединения A^3B^5 , их свойства и области применения.
16. В чем особенности твердых растворов на основе соединений A^3B^5 ?
17. Охарактеризуйте полупроводниковые соединения A^2B^6 , их свойства и области применения.
18. Дайте характеристику карбида кремния, оксидных полупроводников, халькогенидов.
19. Каковы особенности органических полупроводников?

ГЛАВА 11. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Эксплуатационные свойства диэлектриков

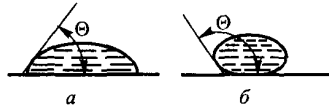
При эксплуатации диэлектриков наряду с электрофизическими важно учитывать свойства, общие для всех материалов (например, механические, тепловые, рассмотренные в соответствующих главах), а также ряд специфических свойств, которые будут кратко рассмотрены ниже.

Адгезия (прилипание) заключается в возникновении связи между приведенными в контакт разнородными поверхностями под действием межмолекулярных сил или сил химического взаимодействия. Адгезия может сопровождаться взаимной диффузией находящихся в контакте материалов. Свойством адгезии обусловлено склеивание твердых тел с помощью адгезива (клея), а также связь пленочного покрытия, например пленки лака или эмали с основой (подложкой).

Химическая стойкость означает сохранение свойств материала при воздействии различных химических реагентов: кислот, щелочей, растворов солей, нефтепродуктов, растворителей, газов и других веществ, с которыми он может соприкасаться в процессе эксплуатации.

Влагостойкость, водостойкость — способность материала сохранять свои свойства под действием соответственно влажного воздуха или непосредственно воды. Многие материалы гигроскопичны, т. е. способны поглощать влагу из окружающей среды, и влагопроницаемы. Молекулы воды в силу своего малого размера ($\approx 0,25$ нм) могут диффундировать через поверхность в глубь материала не только через макроскопические поры, но и через микротрещины и внутримолекулярные поры. Поглощение воды может приводить к искажению формы изделия, уменьшению его прочности, диэлектрических характеристик и др. Водостойкость иногда характеризуют водопоглощением — количеством воды, поглощенной материалом за 24 ч пребывания в воде при 18—20 °С, а влагостойкость — влагопоглощением — количеством воды, которое материал поглощает после пребывания в

Рис. 11.1. Краевые углы смачивания водой гидрофильной (а) и гидрофобной (б) поверхностей твердых тел



течение определенного времени в атмосфере с относительной влажностью 95—98 % при 20 или 40 °С. Чаще всего водо- и влагопоглощение выражается в процентах от массы образца. Влагостойкость и водостойкость могут быть оценены также по изменению диэлектрических или механических характеристик.

Влага, сорбируемая поверхностью материала, также влияет на электрические свойства материалов, особенно на удельное поверхностное электросопротивление и электрическую прочность. Способность материала смачиваться водой характеризуется краевым углом смачивания Θ (рис. 11.1). Если $\Theta > 90^\circ$, то материал смачиваемый (гидрофильный), если $\Theta < 90^\circ$ — несмачиваемый (гидрофобный).

Для уменьшения гигроскопичности и влагопроницаемости пористых материалов применяется их пропитка гидрофобными веществами, а для уменьшения гидрофильности — нанесение на поверхность гидрофобизирующих покрытий.

Радиационная стойкость — стойкость материалов к воздействию излучений высоких энергий (рентгеновскому и γ -излучению, потокам заряженных частиц и т. д.). Некоторые материалы, особенно органические, могут изменять структуру и свойства даже при низкоэнергетическом облучении видимым светом и ультрафиолетом. Радиационная стойкость зависит от структуры и химического состава материала, вида и дозы излучения и в целом выше у неорганических материалов, чем у органических.

Тропикостойкость — стойкость материала к комплексному воздействию повышенной температуры, влажности, солнечной радиации и биологических факторов (грызуны, насекомые, плесени, бактерии и т. д.).

Классификация диэлектриков

Диэлектрики классифицируют по разным признакам. Приведем наиболее часто встречающиеся.

1. По функциям, которые диэлектрические материалы выполняют в приборах и устройствах, а также по воздействию, оказываемому на них внешними факторами, они подразделяются на: электроизоляционные и конденсаторные материалы (ли-

нейные или пассивные); активные диэлектрики (нелинейные или управляемые).

Электроизоляционные материалы — диэлектрики, применяемые для устранения утечки электрических зарядов. Они должны иметь максимально возможное удельное электросопротивление (ρ), а также минимально возможные емкость (C) и диэлектрическую проницаемость (ϵ).

Конденсаторные материалы — диэлектрики, использующиеся для накопления электрической энергии (заряда). От них требуются высокие значения ϵ и электрической прочности ($E_{\text{пр}}$).

В обоих случаях стремятся к минимизации диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$).

Активные диэлектрические материалы, диэлектрические свойства которых изменяются под влиянием внешних энергетических воздействий.

2. По агрегатному состоянию на: газообразные; жидкие; твердые.

Молекулы или атомы в газах находятся на значительном расстоянии друг от друга и поэтому слабо взаимодействуют. Плотность газов низка, они не имеют собственного объема. Газы подразделяются на:

- неполярные (воздух и входящие в его состав газы: водород, кислород, азот; благородные газы: He, Ar и т. д.), у которых в отсутствие внешнего электрического поля центры положительных и отрицательных зарядов совпадают;
- полярные (CO , H_2O , HCl , HF , H_2S и т. д.), центры разноименных зарядов у которых не совпадают, т.е. существуют постоянные диполи.

Электрическая прочность большинства газов невелика (≈ 2 кВ/мм). Невелики также диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь, которые практически не зависят от частоты приложенного поля. Последнее обстоятельство определяет их применение в высокочастотных полях. Низкая теплопроводность обуславливает хорошие теплоизоляционные свойства.

Жидкости, как и твердые вещества, относятся к конденсированному состоянию. Молекулы и атомы в них расположены ближе друг к другу, чем в газах. Жидкости имеют собственный объем, свойства их слабо зависят от внешнего давления. Теплопроводность и электрическая прочность выше, чем у газов.

К жидким электроизоляционным и конденсаторным материалам относятся нефтяные масла (трансформаторное, кабельное и конденсаторное) и синтетические фтор-, хлор- и кремнийорганические жидкости. Применение жидких диэлектриков позволяет увеличить, например, электрическую прочность и теплопроводность бумажной изоляции. Ряд жидкостей обладает дугогасящими свойствами. Некоторые жидкие диэлектрики входят в состав лаков, эмалей, компаундов.

3. По химическому составу на: органические; неорганические; элементоорганические.

К *органическим* диэлектрикам относятся высокомолекулярные соединения, содержащие атомы углерода, водорода, азота и кислорода, а также материалы на их основе. *Элементоорганические* соединения также являются высокомолекулярными веществами и наряду с указанными элементами содержат атомы серы, фосфора, кремния, металлов и др. *Неорганические диэлектрики* представлены в основном неорганическими химическими соединениями и твердыми растворами на их основе.

4. По наличию или отсутствию дальнего порядка в расположении атомов на: аморфные; кристаллические.

5. По количеству фаз на: гомогенные (однофазные); гетерогенные (многофазные).

6. По видам поляризации на: поляризующиеся в электрическом поле; обладающие самопроизвольной поляризацией.

7. По применению в конкретном диапазоне частот приложенного поля на: высокочастотные (неполярные); низкочастотные (полярные).

8. По назначению на: электротехнические; конструкционные.

Следует иметь в виду, что в пределах одной классификации один и тот же материал может входить одновременно в разные группы. Например, изоляционный материал может быть также конденсаторным, конструкционным и др.

Твердые электроизоляционные и конденсаторные материалы

Твердые диэлектрики представляют самую многочисленную группу электроизоляционных материалов. Они характеризуются высокими значениями удельного электросопротивления ($10^7 < \rho < 10^{17}$ Ом · м) и большой шириной запрещенной зоны ($E_g > 3$ эВ). Твердые диэлектрические материалы представлены

органическими, элементоорганическими и неорганическими веществами.

Твердые электроизоляционные и конденсаторные материалы подразделяются на следующие классы: пластмассы; эластомеры; электроизоляционные лаки, эмали, компаунды; электровакуумные стекла; ситаллы; электротехническая керамика.

Пластмассами в широком понимании этого слова называются материалы, изготовленные на основе природных или, чаще, синтетических высокомолекулярных соединений (полимеров). Пластмассы могут быть гомогенными (однофазными) или гетерогенными (многофазными или композиционными). В *гомогенных* пластмассах полимер является основным компонентом, определяющим свойства материала, а остальные компоненты растворены в нем. В *гетерогенных* пластмассах полимер является дисперсионной средой (связующим) по отношению к диспергированным в нем компонентам, составляющим самостоятельные фазы.

Пластмассы подразделяются на следующие группы:

- без наполнителя, или собственно полимеры (полиэтилен, полистирол, фторопласты, поливинилхлорид и т. д.), относящиеся к гомогенным пластмассам;
- пластики (наполненные полимеры, или собственно пластмассы), относящиеся к гетерогенным пластмассам.

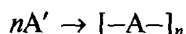
В состав пластмасс могут входить вещества, придающие или улучшающие те или иные свойства:

- пластификаторы, снижающие температуру размягчения материала и увеличивающие его пластичность при формовке изделий за счет уменьшения сил межмолекулярного притяжения;
- стабилизаторы, замедляющие процессы деструкции пластмасс;
- красители и пигменты, придающие пластмассе требуемый цвет и внешний вид, а в ряде случаев выступающие в роли стабилизаторов;
- отвердители, способствующие переводу пластмасс из жидкого состояния в твердое.

Полимеры (ненаполненные пластмассы). Полимерами называются высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся *мономерных (элементарных) звеньев*. Вещество принято считать полимером, если его молекулярная масса (M) превышает 5000 (у некоторых полиме-

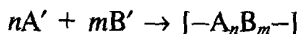
ров M достигает нескольких миллионов). Молекулы полимеров называются *макромолекулами*. Молекулярная масса в значительной степени определяет свойства полимера. Значение молекулярной массы полимера зависит от условий его получения и эксплуатации (температуры, давления, излучений и т. д.). Особенностью макромолекулы полимера является *цепное строение*, при котором ее длина на несколько порядков превышает поперечные размеры.

Исходными веществами для синтеза полимеров служат низкомолекулярные вещества — мономеры. Схематически получение полимера из мономера имеет следующий вид:



где A' — молекула мономера; A — элементарное звено макромолекулы полимера; n — степень полимеризации, т.е. число элементарных звеньев в макромолекуле.

Если макромолекула образована из молекул мономеров разных видов, например, A' и B' , то образующийся полимер называется *сополимером*, а его получение описывается реакцией



Исходные мономеры и элементарные звенья некоторых полимеров приведены в табл. 11.1.

Т а б л и ц а 11.1

Исходные мономеры и элементарные звенья некоторых полимеров

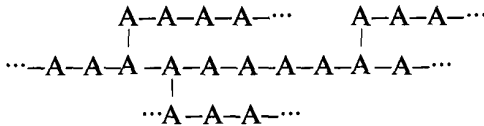
| Наименование полимера | Элементарные звенья | Исходный мономер |
|---|--|---|
| Полиэтилен | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ | $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ этилен |
| Полипропилен | $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$ | $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ пропилен |
| Полиизобутилен | $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ изобутилен |
| Полистирол | $-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$ | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ стирол |
| Политетрафторэтилен (фторопласт-4) | $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ | $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ тетрафторэтилен |
| Политрифторхлорэтилен (фторопласт-3) | $-\text{CF}_2-\text{CFCl}-$ | $\text{F}_2\text{C}=\text{CFCl}$ трифторхлорэтилен |
| Поливинилхлорид | $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ | $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ винилхлорид |

| Наименование полимера | Элементарные звенья | Исходный мономер |
|------------------------------------|---|--|
| Полиметилметакрилат (оргстекло) | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ | $\text{CH}_2=(\text{CH}_3)\text{CCOOH}$ метилметакрилат |
| Натуральный каучук | $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ |
| Поликапролактан (полиамид) | $\begin{array}{c} -\text{C}-(\text{CH}_2)_5-\text{N}- \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$ | $-\text{OC}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}$ |

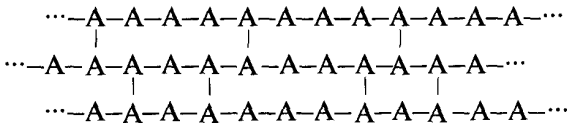
По строению макромолекулы делятся на линейные



разветвленные



сетчатые (сшитые)



Их схематическое изображение приведено на рис. 11.2.

Макромолекулы *линейного* и *разветвленного* строения связаны в материале слабыми межмолекулярными силами, поэтому такие полимеры эластичны, имеют низкую твердость и нагревостойкость, при нагревании размягчаются и плавятся, растворяются во многих растворителях.

В полимерах с *пространственной (сетчатой) структурой* макромолекулы соединены не только межмолекулярными, но и поперечными ковалентными связями. Наличие сильных поперечных связей приводит к уменьшению пластичности, повыше-

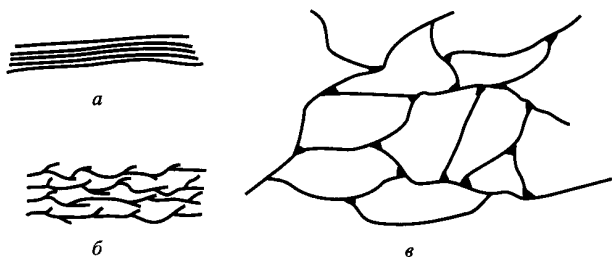
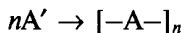


Рис. 11.2. Структуры линейных (а), разветвленных (б) и сетчатых (в) полимеров

нию прочности, твердости и нагревостойкости полимеров. Они не растворяются в обычных растворителях, при нагревании не размягчаются, а разлагаются (обугливаются или сгорают).

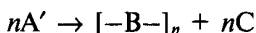
По способу синтеза полимеры подразделяются на две группы: полимеризационные; поликонденсационные.

Полимеризационные полимеры получают в результате реакции последовательного присоединения мономерных звеньев друг к другу (полимеризации), протекающей без образования побочных продуктов:



К полимеризационным полимерам относятся полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, полиметилметакрилат и т. д. Макромолекулы этих веществ имеют линейное или разветвленное строение.

Поликонденсационные полимеры получают по реакции поликонденсации, особенностью которой является образование побочных низкомолекулярных продуктов:



где С — низкомолекулярное соединение (вода, аммиак, углекислый газ и т. д.).

К поликонденсационным полимерам относятся фенолоформальдегидные, эпоксидные, карбамидные и другие смолы, имеющие пространственную структуру.

Кристаллические и аморфные полимеры. Многие полимеры могут кристаллизоваться. В отличие от кристаллизации низкомолекулярных веществ, когда весь образец оказывается полностью кристаллическим (см. гл. 2), в полимере после кристаллизации всегда остаются области с аморфной структурой. Таким образом, кристаллизующиеся полимеры

всегда бывают аморфно-кристаллическими. Название «кристаллический» применительно к полимеру означает, что содержание кристаллической фазы в нем превышает содержание аморфной.

При кристаллизации полимеров появляется большое количество регулярных участков цепи, что определяет регулярность взаимного расположения как отдельных фрагментов макромолекулы, так и соседних макромолекул (рис. 11.3).

Макромолекулы в кристаллической области имеют относительно плотную упаковку; при этом уменьшается их гибкость и усиливается межмолекулярное взаимодействие, приводящее к повышению плотности, твердости, прочности, химической стойкости и нагревостойкости материала. Аморфные области имеют лишь ближний порядок, т. е. наличие отдельных фрагментов макромолекул с упорядоченным расположением элементарных звеньев, тогда как сами макромолекулы расположены хаотично. В аморфной фазе могут концентрироваться химические реагенты и протекать химические реакции, в том числе и приводящие к разрушению материала.

По отношению к нагреванию и действию растворителей полимеры подразделяются на: термопластичные и терморезистивные.

К термопластичным полимерам относятся полимеризационные полимеры аморфного и аморфно-кристаллического строения, имеющие линейные или разветвленные макромолекулы; они эластичны и растворимы в характерных для них растворителях. При нагревании такие полимеры переходят из твердого в вязкотекучее состояние. Этот переход является обратимым и может осуществляться многократно. Структура и свойства при этом также изменяются обратимо. В вязкотекучем состоянии из термопластичных полимеров изготавливают изделия, например, методами экструзии, литья, штамповки.

Терморезистивные полимеры имеют сетчатое (пространственное) строение. К ним относятся поликонденсационные полимеры, которые, перейдя один раз в твердое состояние, в вязкотекучее состояние больше при повышении температуры не переходят, а горят или обугливаются, т. е. их структура и свойства изменяются необратимо. Изделия из неотвержденных терморезистивных полимеров можно получить только один раз методом горячего прессования.

Макромолекулы полимера в целом, отдельные их фрагменты и элементарные звенья находятся в тепловом движении: чем ниже температура, тем меньше их подвижность. В зависимости от температуры аморфные полимеры могут находиться в трех физиче-

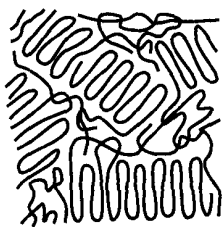


Рис. 11.3. Структура аморфно-кристаллического полимера

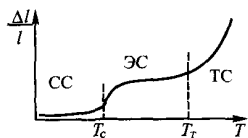


Рис. 11.4. Термомеханическая кривая аморфного полимера:

СС — стеклообразное; ЭС — высокоэластичное; ТС — вязкотекучее состояние

ских состояниях: стеклообразном, высокоэластичном и вязкотекучем. Стеклообразное и высокоэластичное относятся к твердому агрегатному состоянию, вязкотекучее — к жидкому. Температурные области существования этих состояний определяют термомеханическим способом: строят зависимость деформации полимера от температуры — термомеханическую кривую (рис. 11.4).

В определенном интервале температур аморфный полимер находится в *стеклообразном* состоянии. Средняя температура этого интервала называется температурой стеклования (T_c). Ниже T_c перемещение макромолекулы как целого практически не происходит (рис. 11.5, а), при приложении нагрузки незначительно меняются лишь расстояния между атомами в ней. В стеклообразном состоянии полимер имеет высокую твердость и хрупкость, деформации незначительны даже при больших нагрузках (см. рис. 11.4, участок СС).

При температуре выше T_c полимер находится в *высокоэластичном* состоянии: отдельные участки макромолекулы приобретают подвижность, а сама цепь — способность распрямляться под действием внешней нагрузки (рис. 11.5, б). Полимер характеризуется высокой эластичностью, т. е. при небольших механических нагрузках возникают значительные обратимые деформации (см. рис. 11.4, участок ЭС).

При повышении температуры выше температуры текучести (T_t) (участок ТС на термомеханической кривой) полимер переходит в *вязкотекучее* состояние. При этом происходит разрыв межмолекулярных связей (рис. 11.5, в) и движение макромолекул друг относительно друга, приводящее к необратимым деформациям (течению).

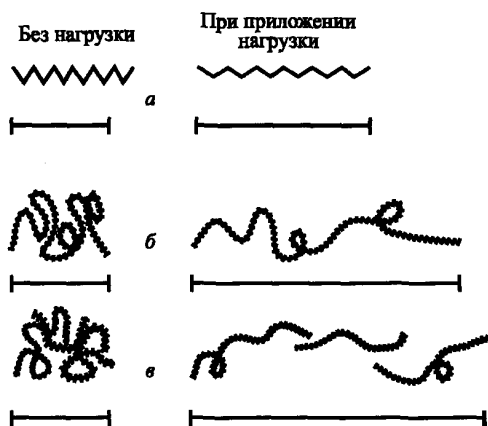


Рис. 11.5. Молекулярные процессы при деформации линейных аморфных полимеров:

a — стеклообразное; *b* — высокоэластичное; *v* — вязкотекучее состояние

Вид термомеханической кривой зависит от химического состава и структуры полимера. На термомеханической кривой кристаллического полимера вырождается область ЭС, а температуры T_c и T_T стягиваются в одну точку — температуру плавления ($T_{пл}$). У пространственных полимеров вырождается область ТС. В полимерах с высокой плотностью пространственной сетки отсутствуют области ЭС и ТС.

Под влиянием различных внешних факторов (температура, электрическое поле, излучения, механические воздействия, агрессивные среды и т. д.) может происходить изменение эксплуатационных свойств полимера — *старение*. Его причинами являются деструкция и структурирование (сшивание) макромолекул. Различают термическое, термоокислительное, фото- и радиационное старение, а также старение в результате хемодеструкции.

При *деструкции* происходит разрыв главной цепи макромолекулы с образованием нескольких новых макромолекул с меньшей молекулярной массой, в результате чего уменьшаются прочность и твердость, снижается температура текучести, увеличивается тангенс угла диэлектрических потерь.

Процесс *структурирования* представляет собой образование пространственной сетки из линейных или разветвленных макромолекул. Структурирование приводит к повышению хрупкости и твердости полимера: он крошится, отслаивается, разрушается.

Сырьем для получения синтетических органических полимеров служат мономеры — продукты переработки нефти, газа, кокса, целлюлозы и другие вещества, подвергаемые в дальнейшем полимеризации или поликонденсации.

Методами изготовления изделий из полимеров служат экструзия, компрессионное и литьевое прессование, литье под давлением, пневматическое и вакуумное формование. Отделку и доводку деталей, нарезание резьбы, сверление отверстий и т. д. выполняют механической обработкой резанием. Для получения неразъемных соединений используют сварку и склеивание.

Рассмотрим основные синтетические полимеры, наиболее важные свойства которых приведены в табл. 11.2.

Таблица 11.2

Свойства некоторых полимеров и пластмасс

| Материал | Плотность, г/см ³ | σ_p , МПа | δ , % | $t_{\text{раб}}$, °С | ТКР $\cdot 10^{-5}$, °С ⁻¹ | $\rho_{\text{и}}$, Ом · м | ϵ при $f=50$ Гц | $\text{tg}\delta$ при $f=50$ Гц | $E_{\text{пр}}$, кВ/мм |
|------------------------------|------------------------------|------------------|--------------|-----------------------|--|----------------------------|--------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| Полиэтилен высокого давления | 0,9 | 14 | 400 | -70—110 | 18 | 10^{15} | 2,3 | $(1-4) \cdot 10^{-4}$ | 15—20 |
| Полиэтилен низкого давления | 0,96 | 30 | 600 | -70—110 | — | — | — | — | — |
| Фторопласт-4 | 2,2 | 25 | 250 | -270—300 | 10 | 10^{16} | 2,2 | $(1-2) \cdot 10^{-4}$ | 20—30 |
| Полипропилен | 0,9 | 30 | 350 | -70—150 | 15 | 10^{16} | 2,2 | $6 \cdot 10^{-4}$ | 25—35 |
| Полистирол | 1,0 | 45 | 1 | -40—80 | 8 | 10^{14} | 2,5 | $2 \cdot 10^{-4}$ | 100 |
| Полиизобутилен | 1,0 | 0,2 | 900—2000 | -30—70 | — | 10^{14} | 2,5 | $5 \cdot 10^{-4}$ | 15 |
| Поливинилхлорид | 1,4 | 50 | 15 | -40—70 | 7 | 10^{12} | 3,4 | $2 \cdot 10^{-2}$ | 40 |
| Фторопласт-3 | 2,1 | 35 | 20—200 | -190—130 | 9 | 10^{14} | 2,7 | 10^{-2} | 100 |
| Полиметилметакрилат | 1,2 | 70 | 4 | -80—70 | 9 | 10^{13} | 4 | $3 \cdot 10^{-2}$ | 40 |
| Полиамиды | 1,1 | 50 | 350 | -80—180 | 10 | 10^{13} | 4 | $4 \cdot 10^{-2}$ | 15 |

| Материал | Плотность, г/см ³ | σ_p , МПа | δ , % | $t_{\text{раб}}$, °C | ТКР $\cdot 10^{-5}$ °C ⁻¹ | $\rho_{1/2}$, Ом · м | ϵ при $f=50$ Гц | $\text{tg}\delta$ при $f=50$ Гц | $E_{\text{пр}}$, кВ/мм |
|----------------------------|---------------------------------|---------------------|--------------|-----------------------|--|--------------------------|--------------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| Полиформальдегиды | 1,4 | 120 | 30 | -70-70 | 8 | 10^{13} | 3 | $6 \cdot 10^{-3}$ | 50 |
| Поликарбонаты | 1,2 | 60 | 10-100 | -100-140 | 6 | 10^{14} | 3 | $2 \cdot 10^{-3}$ | 25 |
| Полиэфирные смолы | 1,3 | 30-80 | 20-600 | -70-60 | 6-11 | 10^{13} | 3-5 | $(5-9) \cdot 10^{-3}$ | 10-20 |
| Эпоксидные смолы | 1,2 | 40-90 | 5 | -70-130 | 6 | 10^{12} - 10^{14} | 4 | $(2-20) \cdot 10^{-3}$ | 20-30 |
| Фенолформальдегидные смолы | 1,2 | 40-60 | — | -70-200 | 8-12 | 10^{11} | 5 | $(1-10) \cdot 10^{-1}$ | 15 |
| Кремнийорганические смолы | 2 | 30-35 | — | -80-180 | 10 | 10^{12} | 3-50 | $(30-20) \times 10^{-3}$ | 10-20 |
| Лавсан | 1,2 | 100-300 | 100-200 | -70-175 | 6 | 10^{13} | 3 | $4 \cdot 10^{-3}$ | 120-1000 |
| Газонаполненные пластики | 0,01-0,08 | — | — | — | — | — | 1 | $2 \cdot 10^{-3}$ | — |
| Фенольные пресс-порошки | 1,4-1,9 | 60-100 | 1-5 | -70-200 | 0,2-5 | 10^{12} | 6-10 | $(3-8) \cdot 10^{-2}$ | 10-20 |
| Волокниты | 1,5 | 80-150 | 1-10 | -70-150 | — | 10^{11} | — | — | 4-16 |
| Органо-волокнуиты | 1,1-1,5 | 70-700 | 1-8 | -70-120 | — | 10^{12} | 5-10 | 0,01-0,1 | 5-20 |
| Стеклопластики | 1,4-1,9 | 150-1500 | — | — | 4-12 | 10^{10} - 10^{12} | 3-7 | $(1-5) \cdot 10^{-2}$ | — |
| Текстолиты | 1,3 | 110 | — | — | 2-10 | 10^{10} | 8 | 0,4 | 8-110 |
| Гетинаксы | 14 | 150 | — | -80-150 | 20 | 10^9 - 10^{11} | 8 | 0,3 | 25-35 |

Полиэтилен (ПЭ) — продукт полимеризации этилена. Термопластичный, неполярный аморфно-кристаллический, химически инертный полимер. В зависимости от давления, при котором происходит полимеризация, обычно различают полиэтилен высокого давления ПЭВД ($p > 100$ МПа) и низкого давления ПЭНД ($p \approx 4$ МПа). ПЭВД имеет разветвленную структуру макромолекул, $M \approx 4 \cdot 10^4$, низкую плотность, высокую прочность и гибкость, хорошую теплостойкость. ПЭНД имеет линейную структуру макромолекул, $M \approx 10^6$, по сравнению с ПЭВД более высокую плотность, прочность и меньшую гибкость.

Для замедления старения ПЭ обычно выпускают в стабилизированном виде. Светостабилизаторами служит газовая сажа, термостабилизаторами — амины. ПЭ применяют для изготовления высокочастотной и сверхвысокочастотной арматуры, труб, изоляции проводов и кабелей, антикоррозионных покрытий и т. д.

Политетрафторэтилен (фторопласт-4, Ф-4) — продукт полимеризации тетрафторэтилена, кристаллический неполярный полимер с линейной структурой макромолекул (M до 10^7). Это наиболее химически стойкий из всех известных полимеров (по химической стойкости превосходит платину), не растворяется ни в одном растворителе, не горит, разлагается с выделением газообразных продуктов при температуре выше 400 °С, имеет низкий коэффициент трения и очень высокие диэлектрические свойства.

Недостатками Ф-4 являются его высокая стоимость, низкая теплопроводность, хладотекучесть при незначительных нагрузках, невозможность переработки традиционными для полимеров методами из-за очень высокой вязкости расплава (применяют метод спекания).

Применяют Ф-4 для изготовления уплотнительных изделий, сильфонов, вентилях, кранов, труб, подшипников скольжения, антифрикционных и антиадгезионных покрытий, деталей машин, электроизоляционных и конденсаторных материалов, работающих в агрессивных средах и в условиях высоких и низких температур в полях высоких и сверхвысоких частот.

Полипропилен (ПП) — продукт полимеризации пропилена. Термопластичный аморфно-кристаллический неполярный полимер с линейным строением макромолекул, $M \approx 5 \cdot 10^5$, имеет низкую теплопроводность, адгезию, устойчивость к УФ-излучению (поэтому в состав ПП вводят светостабилизаторы), а также высокую механическую прочность, возрастающую с ростом молекулярной массы, повышенные значения износостойкости, ди-

электрических характеристик и влагостойкости. При такой же, как у ПЭ, плотности ПП имеет более высокую нагревостойкость, но более хрупок при низких температурах.

Его применяют для изготовления антиадгезионных покрытий, мелких деталей машин, труб, электроизоляционных и конденсаторных материалов, работающих в агрессивных средах.

Полистирол (ПС) — продукт полимеризации стирола. Термопластичный аморфный, неполярный, прозрачный полимер, $M \approx 2 \cdot 10^5$, имеет высокие диэлектрические характеристики, повышенную радиационную и влагостойкость, высокую механическую прочность, но низкую эластичность и нагревостойкость, легко окрашивается в различные цвета. Применяют ПС как конструкционный материал (панели приборов, кассеты и т. д.) для изготовления пленочной изоляции и конденсаторов; широко применяется также пенополистирол.

Полиизобутилен — продукт полимеризации изобутилена. Аморфный, неполярный полимер. В зависимости от молекулярной массы может существовать в виде вязких жидкостей ($M \approx 2 \cdot 10^4$) или аморфных каучукоподобных продуктов ($M \approx 2 \cdot 10^5$), имеет низкую механическую прочность, но высокие диэлектрические свойства, эластичность и адгезию к различным материалам (клеящие свойства), хорошо окрашивается; склонен к фотоокислительной деструкции, поэтому используется в сочетании со светостабилизаторами. Применяют в качестве электроизоляционных антикоррозионных покрытий и уплотнительного материала, для производства изоляционной ленты; входит в состав некоторых клеев и герметиков.

Поливинилхлорид (ПВХ) — продукт полимеризации винилхлорида. Преимущественно аморфный термопластичный полярный полимер белого цвета с линейным строением макромолекул, химически стоек, прочен, но малопластичен. Его свойства можно модифицировать смешением с другими полимерами. Диэлектрические свойства ПВХ сильно зависят от изменений температуры и частоты приложенного электрического поля, но не зависят от влажности. ПВХ и материалы на его основе широко применяются для различных целей и в первую очередь для изоляции монтажных проводов для низких частот.

Политрифторхлорэтилен (фторопласт-3, Ф-3) — продукт полимеризации фторхлорэтилена. Ф-3 — полярный линейный термопластичный кристаллизующийся полимер белого цвета, $M \approx 2 \cdot 10^5$. Ф-3 химически инертен, негорюч, нагревостоек, имеет высокие механические и диэлектрические свойства, хотя и ниже, чем у

фторопласта-4. В отличие от него Ф-3 характеризуется низкой хладотекучестью. Используют как изоляционный и конденсаторный материал, работающий в агрессивных средах и при высоких температурах, для изготовления установочных изделий (катушек, цоколей и т. д.), специальных слоистых пластиков; пленки Ф-3 используют в производстве пленочных конденсаторов и печатных плат; низкомолекулярный Ф-3 применяют в качестве смазочных и нагревостойких гидравлических жидкостей.

Полиметилметакрилат (ПММА, оргстекло, плексиглас) — продукт полимеризации метилметакрилата — жесткий, оптически прозрачный пластик, легко обрабатывается резанием, шлифуется и полируется, имеет низкую нагревостойкость, используется как конструкционный материал, для изготовления линз, смотровых окон, в качестве изоляции высоковольтных переключателей и разрядников благодаря его дугогасящим свойствам (при его разложении выделяются CO , H_2 , CO_2 — газы, не поддерживающие горение дуги). Из-за сильной полярности и низкой нагревостойкости не применяется на высоких частотах и при высоких температурах. Из-за значительного изменения растворимости даже при малых дозах радиационного воздействия ПММА широко применяется в качестве резиста в процессах электронной литографии.

Полиэтилентерефталат (ПТФЭ, лавсан) — сложный эфир терефталевой кислоты и этиленгликоля. Аморфно-кристаллический полимер, $M \approx 4 \cdot 10^4$, имеет широкий интервал рабочих температур (-70 — 170 °С). В зависимости от условий получения может быть непрозрачным (кристаллический) и прозрачным (аморфный). Наивысшую механическую и электрическую прочность имеет кристаллический полимер, из которого изготавливают пленки и нити. Лавсан имеет высокие диэлектрические характеристики при температурах до 180 °С, высокую радиационную и химическую стойкость. Применяется в качестве нагревостойкой изоляции электрических машин, кабелей, для производства пленочных конденсаторов, лент магнитной записи, киноплёнок; нити используют для изготовления приводных ремней, корда и др.

Полиамиды (капрон, нейлон) — большая группа термопластичных полимеров, содержащих амидные группы $-\text{CO}-\text{NH}-$ в главной цепи с линейным строением макромолекул, $M \approx 2 \cdot 10^4$. Имеют высокую механическую прочность и эластичность (особенно нити и пленки), химическую стойкость и стойкость к истиранию, хорошо обрабатываются резанием и горячим прессо-

ванием. Применяют для изготовления установочных и несущих деталей в радиоаппаратуре, уплотнительных изделий, деталей машин (шестерен, подшипников, втулок), в качестве электроизоляционных материалов с высокой масло- и бензостойкостью, используемых в кабельной, авиационной и химической промышленности; входят в состав клеев и компаундов; низкомолекулярные полиамиды используются в качестве отвердителей для эпоксидных смол.

Полиформальдегиды (полиметиленоксиды) — продукты полимеризации формальдегида. Термопластичные, преимущественно кристаллические полимеры, имеющие низкую плотность, очень высокую механическую прочность, твердость, теплостойкость, износостойкость и коррозионную стойкость, но низкую стойкость к УФ-излучению и высокую стоимость. Применяют для замены цветных металлов и сплавов в машиностроении при изготовлении втулок, зубчатых колес, пружин, мелких деталей машин, корпусов приборов, деталей переключателей.

Поликарбонаты — сложные эфиры угольной кислоты, термопластичные, оптически прозрачные, прочные и химически стойкие материалы с высокими диэлектрическими свойствами и нагревостойкостью, применимы при высоких и низких температурах. Используют их для изготовления печатных плат, защитных экранов для кинескопов, каркасов, панелей, электротехнической арматуры.

Полиэфирные смолы — термореактивные полимеры и сополимеры малеинового ангидрида и малеиновой кислоты, имеющие высокую нагревостойкость (до 200 °С) и механическую прочность, которые возрастают с увеличением молекулярной массы и плотности сшивки при образовании пространственной структуры; имеют хорошие диэлектрические свойства, оптическую прозрачность, но низкую тепло- и износостойкость. Применяют в качестве связующих в композиционных материалах; входят в состав клеев, компаундов, электроизоляционных лаков, эмалей.

Эпоксидные смолы — исходные материалы для получения термореактивных поликонденсационных полимеров. Эпоксидные смолы не отвердевают сами по себе, но из-за наличия эпоксидных групп, обладающих высокой активностью, способны вступать в реакцию с веществами (отвердителями), содержащими аминогруппу, в результате чего получается твердый полимер. Он обладает высокой прочностью, твердостью и химической стойкостью, хорошей адгезией ко многим материалам. Эпоксидные смолы используют как основу некоторых электроизоляционных

лаков, эмалей, клеев, герметиков, компаундов, пенопластов, связующих для получения высокопрочных композиционных материалов.

Фенолоформальдегидные смолы (ФФС) — продукты поликонденсации фенолов с формальдегидом. В зависимости от условий получения образуются резольные (термореактивные) или новолачные (термопластичные) полимеры. Резольные смолы получают при избытке формальдегида, в них даже при комнатной температуре продолжают протекать реакции конденсации, что может привести со временем к старению материала. Новолачные смолы образуются при избытке фенола и имеют макромолекулы линейного строения.

Отвержденные ФФС имеют высокую механическую прочность, твердость, химическую и теплостойкость. Для улучшения некоторых свойств ФФС подвергают химической модификации (частичной замене фенола или формальдегида некоторыми другими веществами). Так, частичная замена фенола анилином (анилиноформальдегидные смолы) приводит к улучшению диэлектрических свойств из-за меньшей полярности анилина. Модификация ФФС каучуками (фенопласты) позволяет повысить стойкость к ударным нагрузкам; карбамидом и меламиновыми смолами (аминопласты) — увеличить дугостойкость. Для модификации ФФС используются также полиамиды, эпоксидные и полиэфирные смолы и др. Фенолоформальдегидные смолы находят применение как связующие в производстве различных пластмасс, в качестве основы электроизоляционных лаков, эмалей, герметиков, пенопластов.

Кремнийорганические полимеры относятся к элементоорганическим полимерам, в основной цепи макромолекул которых наряду с органическими связями типа С—С или С—Н содержатся связи Si—O, Si—N или Si—Si, отличающиеся большой прочностью. Благодаря этому кремнийорганические полимеры и материалы на их основе отличаются высокими механическими и диэлектрическими свойствами. Кремнийорганические полимеры могут иметь линейную, разветвленную и пространственную структуры. Линейную структуру макромолекул имеют каучукоподобные эластичные материалы (эластомеры), пространственную — твердые материалы. Наиболее распространены полисилоксаны, имеющие группы Si—O. Высокая теплостойкость кремнийорганических полимеров в сочетании с хорошими диэлектрическими свойствами и гидрофобностью позволяет применять их для производства электроизоляционных лаков, лакот-

каней, компаундов, связующих в композиционных материалах, работающих при высоких температурах; каучуков, кремнийорганических электроизоляционных жидкостей и др. К недостаткам этих материалов относится плохая адгезия ко многим материалам.

Пластики — это материалы, основу которых составляют полимеры, находящиеся при изготовлении из них изделий в вязкотекучем или высокоэластичном состоянии, а при эксплуатации — в стеклообразном или кристаллическом.

Основным способом создания пластиков является так называемое наполнение полимеров с целью улучшения их эксплуатационных характеристик, придания им специфических свойств или снижения стоимости. Пластики представляют собой гетерогенные (композиционные) материалы, состоящие из связующего (полимерной фазы или матрицы) и наполнителя. Наполнители дисперсно распределены в непрерывной полимерной фазе и всегда имеют с ней четко выраженную границу раздела. Содержание наполнителя в пластиках обычно составляет 45 — 50 %, но иногда может превышать содержание матрицы более чем в три раза. Наполнитель в пластиках может находиться в газовой или конденсированной (чаще всего в твердой) фазе. Поэтому по агрегатному состоянию наполнителя пластики делятся на:

- пластики с газообразным наполнителем (пено- и поропласты);
- пластики с твердым наполнителем.

Аналогично полимерам пластики делят на:

- **реактопласты**, переработка которых в изделие сопровождается отверждением (образованием пространственной структуры), в результате чего пластик утрачивает способность переходить в вязкотекучее состояние;
- **термопласты**, при формовании изделий из которых образования пространственной структуры не происходит, и материал способен многократно переходить в вязкотекучее состояние.

Свойства пластиков см. в табл. 11.2.

Пластики с газообразным наполнителем условно подразделяются на:

- **пенопласты** — материалы, в которых газ заполняет несообщающиеся между собой ячейки;
- **поропласты**, в которых заполненные газом полости сообщаются между собой.

Газовые пузырьки в пенопластах изолированы друг от друга пленкой связующего, что придает этим материалам высокие тепло-, звуко- и электроизоляционные свойства, плавучесть. Основной операцией при получении этих материалов является вспенивание, которое может происходить в результате: продувки газа через полимер, находящийся в вязкотекучем состоянии; разложения газообразователя, предварительно смешанного с полимером; реакции полимерных компонентов с образованием газа (самовспенивание).

Газом, заполняющим поры, служит воздух, CO_2 , H_2 и др. Особенностью всех газонаполненных пластиков является их низкая плотность (0,02—0,8 г/см³). Наиболее распространены пенополивинилхлорид, пенополистирол, пенополиэтилен, пенополиуретаны, пенофенопласты, пеноэпоксиды, пеносилоксаны, которые применяют в качестве легких конструкционных, амортизационных, звуко- и теплоизоляционных материалов, компанудов и герметиков, антенных обтекателей и т. д.

Пластики с твердым наполнителем. Свойства пластиков с твердым наполнителем определяются степенью наполнения, типом, размером, формой и взаимным расположением частиц наполнителя, а также прочностью сцепления частиц наполнителя и связующего (матрицы) на границе их раздела. Они подразделяются на пластики с порошковым, волокнистым и листовым наполнителем.

Пластики с порошковым наполнителем, если он равномерно распределен в материале матрицы, характеризуются изотропией свойств. Мелкие частицы наполнителя повышают модуль упругости, твердость и прочность материала, придают ему и другие эксплуатационные свойства (теплоизоляционные или теплопроводящие, антифрикционные, электропроводящие и др.). Размер частиц порошка обычно не превышает 40 мкм. Наполнителями могут быть следующие порошки.

Древесная мука — дешевый материал для получения фенопластов и аминопластов общего назначения; недостатком ее является низкая нагрево-, влаго- и химическая стойкость.

Газовую сажу, измельченный кокс и графит используют для повышения химической и теплостойкости, теплопроводности, однако при этом увеличивается и электропроводность, что недопустимо для электроизоляционных материалов.

Молотые мел, тальк, слюда и каолин применяют для получения резин, слюдяных и других электроизоляционных материалов.

Молотые кварц, песок, асбест увеличивают нагревостойкость, теплопроводность и механическую прочность термо- и реактопластов.

Часто пластики с порошковым наполнителем выпускают в виде пресспорошков — реактопластов, представляющих собой порошкообразную или гранулированную смесь наполнителя с термореактивной смолой, предназначенную для формования изделий методами прессования. Наиболее распространены фенольные пресс-порошки. Пресс-порошки общетехнического назначения (ОТН), приготовленные из фенолоформальдегидных смол и древесной муки, служат для изготовления ненагруженных деталей. Электроизоляционные пресс-порошки (ЭИ) с минеральным наполнителем предназначены для изготовления деталей электротехнического назначения. Из высокочастотных пресс-порошков (ВЧ) изготавливают электроизоляционные детали радиотехнического назначения. Из жаростойких пресс-порошков (ЖС), наполнителем которых служит асбест, производят радио- и электроустановочные детали (патроны, выключатели).

Пластики с волокнистым наполнителем. Волокнистые наполнители позволяют повысить механическую прочность, износ-, нагрево- и химическую стойкость пластиков. Волокна могут быть непрерывными (длиной до десятков мм) и рублеными (до нескольких мкм). Если волокнистый наполнитель хаотически расположен в полимерной матрице, то материал изотропен, в случае его упорядоченного расположения — анизотропен. В тех случаях, когда это допускается формой изделия, волокна скрепляются между собой в нити, жгуты или ткани. К волокнистым наполнителям относятся:

- Природные волокна (хлопок, лен и др.), имеющие хорошие диэлектрические, удовлетворительные механические свойства, низкую стоимость, но высокое влагопоглощение и низкую химическую стойкость. Применяют как наполнители фенопластов и аминопластов. Такие пластики называются волокнистыми.
- Синтетические волокна (полиамидные, полиакрилонитрильные, полиэфирные и др.). Пластики, наполненные этими волокнами (органоволокниты), характеризуются высокой химической, коррозионной влаго- и износостойкостью, малым коэффициентом трения. К их недостаткам относятся низкая нагревостойкость и возможность сочетания лишь с ограниченным набором связующих, поскольку большинство из них может изменять структуру и свойства

волокна. Повышенную нагревостойкость (до 200 — 300 °С) имеют терморезистивные органоволокниты с наполнителем из полиимидных волокон и связующим из фенолоформальдегидных, полиэфирных и эпоксидных смол. Такие пластики значительно превосходят волокниты по механическим и диэлектрическим свойствам, химической и нагревостойкости.

- Неорганические волокна (стеклянные, асбестовые и др.). Материалы, получаемые при наполнении стекловолокном (стекловолокниты), превосходят органоволокниты по механическим и электрическим свойствам. Асбестовое волокно применяют как наполнитель для терморезистивных полимеров (асбоволокниты) для придания им повышенной нагрево-, огне-, атмосферо- и химической стойкости, а также повышения ударной вязкости. Особый интерес представляет применение монокристаллических волокон («усов», т.е. нитевидных монокристаллов), которые получают из оксидов, нитридов и карбидов некоторых металлов. Они отличаются исключительно высоким модулем упругости и прочностью. При их использовании в сочетании с терморезистивными связующими получают материалы, прочность которых достигает 75 % прочности наполнителя.

Пластики с листовым наполнителем (слоистые пластики) изготавливаются на основе только терморезистивных связующих. В качестве наполнителей применяют бумагу, ткани, сетки, пленки и другие материалы, имеющие пористую или волокнистую структуру, которые пропитывают раствором или расплавом связующего, после чего прессуют. Все слоистые пластики хорошо механически обрабатываются. Наиболее важными являются следующие материалы.

Гетинакс — дешевый материал на основе бумаги. Бумагу режут на листы нужного размера, пропитывают связующим, собирают в пачки требуемой толщины и прессуют при повышенной температуре. Для получения фольгированного пластика пачки обкладывают фольгой. Гетинакс хорошо обрабатывается резанием. Применяется в качестве электроизоляционного материала в электронной аппаратуре, трансформаторах, катушках индуктивности, высокочастотных контурах и др. Из фольгированного гетинакса изготавливают печатные платы. Как конструкционный материал применяется для производства корпусных изделий, панелей, втулок и др.

Органогетинакс — пластик на основе бумаги из синтетических волокон, например полиамидных; дороже гетинакса, но превосходит его по прочности, диэлектрическим параметрам, нагрево- и влагостойкости. Применяется так же, как и гетинакс.

Текстолит — аналогичен гетинаксу, но более прочен; наполнитель в виде тканого или нетканого полотна (хлопчатобумажного или синтетического).

Стеклотекстолит — изготавливается на основе стеклоткани. Для стеклопластиков конструкционного и электроизоляционного назначения обычно применяют ткани из бесщелочного алюмоборосиликатного стекла, для нагревостойких стеклопластиков (до 300 °С) — из кварцевых волокон. Стеклотекстолит превосходит гетинакс и текстолит по механическим и диэлектрическим свойствам, влаго-, нагрево- и химической стойкости и по длительности срока службы. Применяют стеклопластики как конструкционный материал в химической промышленности, авиа- и кораблестроении, для корпусов, кожухов, лопастей и др.; как электроизоляционный материал — при изготовлении электрических машин.

Асботекстолит — пластик на основе асбестовой ткани. Превосходит другие слоистые пластики по нагревостойкости: может длительно работать при температуре 200 °С, ограниченно — при 250—500 °С и кратковременно — при 1800—4500 °С. Используют как конструкционный и теплоизоляционный материал в ракетной, авиационной и автомобильной технике при высоких температурах и скоростях тепловых потоков; в электротехнической промышленности — для изготовления панелей и электрощитков при монтаже низковольтной аппаратуры.

Эластомерами называются материалы полимерного происхождения, обладающие эластичностью, т.е. способные к большим (до 1000 % и более) обратимым деформациям. К эластомерам относятся каучуки (натуральный и синтетические) и резины, получаемые на их основе. Высокая эластичность эластомеров объясняется свернутым строением макромолекул, которые при растяжении распрямляются, а при снятии нагрузки вновь сворачиваются.

Из-за низкой прочности, нагрево-, свето- и химической стойкости натуральный каучук практически не применяется в технике. В значительной степени его недостатки уменьшаются при вулканизации, т.е. при получении из каучука резин.

Вулканизация заключается в нагревании каучука при повышенном давлении в присутствии серы. При этом происходит разрыв двойных связей в макромолекулах каучука и сшивание

их поперечными сульфидными мостиками с образованием пространственной сетки. В зависимости от содержания серы продукты вулканизации подразделяются на:

- мягкие резины, содержащие 1—3 % S;
- резины средней твердости, содержащие 3—7 % S;
- твердые резины, содержащие 7—14 % S;
- эбониты, содержащие более 30 % S.

Увеличение содержания серы улучшает диэлектрические характеристики вследствие уменьшения релаксационной поляризации, поскольку уменьшается концентрация слабосвязанных полярных частиц, но уменьшает эластичность материала, так как увеличивается плотность сшивки.

Кроме серы в состав резин могут входить наполнители (мел, тальк, сажа и т. д.), катализаторы, пластификаторы и другие вещества, необходимые для придания резинам требуемых эксплуатационных свойств. При использовании резин следует учитывать недостатки, присущие исходным каучукам, а также опасность образования сульфида меди при контакте резин и содержащих медь проводников.

В настоящее время создано большое количество синтетических каучуков, превосходящих по свойствам натуральный каучук, а также резин на их основе. Свойства некоторых каучуков приведены в табл. 11.3.

Таблица 11.3

Свойства некоторых каучуков

| Название | Плотность, г/см ³ | $t_{\text{раб}}, ^\circ\text{C}$ | $\rho_{\text{и}}, \text{Ом}\cdot\text{м}$ | $\text{tg}\delta$ | ϵ | $E_{\text{пр}}, \text{кВ/мм}$ | Стойкость к горению | Светостойкость | Бензо-, масло-, нефтестойкость |
|---------------------|------------------------------|----------------------------------|---|-------------------|------------|-------------------------------|---------------------|--------------------|--------------------------------|
| Натуральный | 0,92 | -50—+65 | $2 \cdot 10^{13}$ | $9 \cdot 10^{-3}$ | 2,5 | 40 | Горит | Удовлетворительная | Плохая |
| Изопреновый | 0,95 | — | 10^{13} | $5 \cdot 10^{-3}$ | 2,3 | 35 | » | » | » |
| Стереорегулярный | 0,94 | -60—+65 | 10^{10} | $8 \cdot 10^{-3}$ | 2,3 | 40 | » | » | » |
| Бутилкаучук | 0,93 | -40—+150 | 10^{13} | $4 \cdot 10^{-3}$ | 2,4 | 20 | » | » | » |
| Хлоропреновый | 1,2 | -30—+70 | 10^8 | 0,3 | 8 | 20 | Не горит | Хорошая | Хорошая |
| Кремнийорганический | 2 | -60—+250 | 10^{12} | $8 \cdot 10^{-3}$ | 3 | 30 | То же | » | Плохая |

Синтетические каучуки и резины на их основе применяются для изоляции кабелей и проводов, из них изготавливают шланги, амортизирующие и уплотнительные детали и др.

Электроизоляционные лаки, эмали, компаунды. Электроизоляционные лаки представляют собой диэлектрические материалы, предназначенные для защиты узлов и деталей электрической и радиоэлектронной аппаратуры от воздействия влаги, пыли, химических реагентов и др. Их наносят на поверхность изделий для создания электроизолирующей пленки.

Лаки — это коллоидные растворы пленкообразующих веществ — масел, полимеров, пластификаторов и других — в летучих растворителях, например в бензоле, бензине, ацетоне, спирте. После испарения растворителя на поверхности остается пленка лака толщиной 50—70 мкм.

Электрические, механические и тепловые свойства лаков определяются природой пленкообразующего вещества. В табл. 11.4 приведены значения рабочих температур для некоторых лаковых покрытий.

Таблица 11.4

Рабочие температуры для некоторых лаковых покрытий

| Лаковые покрытия | Рабочие температуры, °С |
|---------------------------------------|-------------------------|
| Битумно-масляные, канифольно-масляные | 105—120 |
| Фенольно-масляные и полиуретановые | 130—155 |
| Эпоксидные | 130 |
| Кремнийорганические | 180—200 |

При повышении температуры диэлектрические свойства лаков, как правило, снижаются. Высокую влагостойкость имеют кремнийорганические, битумно-масляные, эпоксидные, полиуретановые, фенольно-алкидные, полиэфирные покрытия. Такие лаки, за исключением битумно-масляных, надежны также и в тропических условиях.

Механические и адгезионные свойства наиболее высоки у эпоксидных покрытий. Хорошую адгезию к различным материалам имеют фенольно-алкидные, полиуретановые, полиэфирные, алкидные и канифольно-масляные покрытия, низкую — кремнийорганические.

Эмали отличаются от лаков наличием пигментов, придающих им определенный цвет. Они используются в качестве электроизоляционных и декоративных покрытий. Пигменты, как правило, уменьшают влагопроницаемость покрытий, но снижают диэлектрические характеристики.

Лаки и эмали наносят на изделия в 2—3 слоя. Для хорошей адгезии поверхности должны быть очищены от влаги, жиров, загрязнений, ржавчины. Покрытия сушат на воздухе или в печах, причем режим сушки влияет на их свойства: увеличение температуры и продолжительности сушки способствует получению пленки с более высокими электрическими и механическими свойствами. При нанесении и сушке покрытий следят за равномерностью его по толщине, сплошностью (число сквозных отверстий заданного размера на единицу площади поверхности), отсутствием пузырей.

Компаунды — композиции на основе полимеров или мономеров, предназначенные для заливки или пропитки изделий с целью их токо- и гидроизоляции. По этому признаку компаунды делятся на заливочные и пропиточные. Компаунды должны удовлетворять следующим требованиям:

- не содержать летучих компонентов;
- иметь минимальную усадку при отверждении и низкую вязкость, обеспечивающую хорошее заполнение пор и зазоров, т.е. их пропиточные или заливочные свойства;
- после отверждения иметь высокие электроизоляционные и механические свойства (в том числе при повышенных температурах), высокую нагрево- и влагостойкость.

Компаунды могут состоять из полимеров (эпоксидных, полиэфирных, кремнийорганических) или мономеров (исходных веществ для синтеза, например, полиметакрилатов и полиуретанов). Кроме этого в состав компаундов могут входить пластификаторы, наполнители, отвердители, пигменты и другие вещества.

В качестве наполнителей в компаундах применяют в пылевидном состоянии кварц, стекло, фарфор, слюду, оксиды металлов. Введение наполнителя уменьшает механические напряжения, температурный коэффициент линейного расширения и усадку при отверждении; увеличивает теплопроводность и нагревостойкость отвержденного компаунда. Свойства основных групп компаундов приведены в табл. 11.5.

Наиболее широко распространены *эпоксидные компаунды* благодаря высоким электрическим, тепловым и механическим свойствам, слабо изменяющимся при повышенной влажности, длительном нагревании до 140 °С и колебаниях температуры.

Аналогичные свойства *полиэфирных компаундов* несколько ниже, чем эпоксидных. Компаунды на основе полиэфиров применяются при температурах от -60 до +120 °С. *Метакрилатные компаунды* применяют в чистом виде или с наполнителями.

Наиболее холодостойки *полиуретановые компаунды*, однако механическая прочность их низка, а диэлектрические характеристики резко ухудшаются при температурах выше 80 °С.

Кремнийорганические компаунды имеют высокие и практически не зависящие от температуры и влажности электрические характеристики, но низкую механическую прочность и плохую адгезию ко многим материалам. Могут использоваться при температурах от -60 до + 200 °С и выше.

Компаунды на основе термопластичных материалов (битумов, масел и др.) в силу их низкой нагревостойкости имеют ограниченное применение.

Т а б л и ц а 11.5

Электрические свойства компаундов

| Компаунды | $\text{tg}\delta \cdot 10^{-2}$ | $\rho_{\text{в}}, \text{Ом} \cdot \text{м}$ | $E_{\text{пр}}, \text{МВ/м}$ | $t_{\text{раб}}, ^\circ\text{С}$ |
|----------------|---------------------------------|---|------------------------------|----------------------------------|
| Эпоксидные | 1,5 | $10^{12}-10^{13}$ | 15—20 | -60—200 |
| Полиэфирные | 3 | $10^{11}-10^{12}$ | 20—25 | -60—120 |
| Метакрилатные | 4—9 | $10^{10}-10^{12}$ | 20—30 | -60—120 |
| Полиуретановые | 3 | 10^9 | 5—15 | -80—120 |

Находят применение также *пенокомпаунды на основе органических полимеров*. В условиях высоких температур используют неорганические *алюмофосфатные компаунды* с термостойкостью до 600 °С.

Электроизоляционные (электровакуумные) стекла. Стеклами называются аморфные тела, получаемые путем переохладения расплава некоторых оксидов. При этом стекла приобретают механические свойства твердых тел. Процесс постепенного перехода переохлажденной жидкости в стеклообразное состояние называется стеклованием.

Стеклообразное состояние является промежуточным между кристаллическим состоянием и жидким. По твердости и хрупкости стекло сходно с типичными твердыми телами, но отличается от них характерным для жидкостей отсутствием дальнего порядка в структуре и связанной с этим изотропией свойств. Структурные единицы стекла образуют не упорядоченную кристаллическую структуру, а нерегулярную сетку (рис. 11.6).

Оксиды, входящие в состав стекла, делятся на три основные группы:

- кислотные (стеклообразователи) — SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 и др.;
- основные (модификаторы) — CaO , BaO , Na_2O , K_2O и др.;

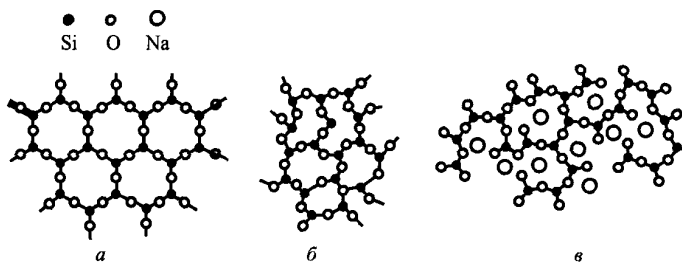


Рис. 11.6. Структуры силикатных веществ:
 а — кристаллических; б — аморфных; в — стекло

- амфотерные — Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO , ZnO и др.

Большая часть стекол относится к оксидным и в зависимости от химического состава подразделяется на ряд классов и групп:

- по виду оксида-стеклообразователя (силикатные, фосфатные, алюминатные, алюмосиликатные, боросиликатные, алюмоборосиликатные);
- по содержанию щелочных оксидов (бесщелочные, мало- и многощелочные).

Наиболее распространенными электроизоляционными стеклами являются силикатные ($> 75\% \text{SiO}_2$) из-за высоких электрофизических свойств, прозрачности, твердости, технологичности и низкой стоимости. Увеличение содержания в стекле SiO_2 приводит к уменьшению температурного коэффициента линейного расширения (ТКР), тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) и увеличению удельного электросопротивления (ρ), а также вязкости и температуры размягчения. Возрастание содержания в стекле щелочных оксидов приводит к обратному.

Химическая стойкость стекол очень высока: стекла не реагируют ни с какими веществами, кроме щелочей и плавиковой кислоты (HF).

Механическая прочность стекла в значительной степени определяется состоянием его поверхности. Прочность стекла при растяжении очень низка — от 0,2 до 0,5 МПа, что обусловлено большим количеством поверхностных дефектов, являющихся концентраторами напряжений. После удаления поверхностного слоя, например при травлении плавиковой кислотой, прочность стекла может увеличиваться до 5 МПа. Упрочнения стекла можно достигнуть также закалкой, в результате которой в поверхностном слое стекла создаются напряжения сжатия, а в его объе-

ме — напряжения растяжения. Сочетание этих методов позволяет увеличить прочность стекла до 8—9 МПа. Значительное увеличение прочности достигается также и при получении ориентированных структур (пленок, нитей). *Твердость стекол* соизмерима с твердостью сталей, но в отличие от них стекла не являются пластичными и поэтому они подвержены хрупкому разрушению.

Стекла прозрачны в видимой части спектра, в ультрафиолетовой области прозрачны кварцевое и так называемые увиолетовые стекла (на основе B_2O_3 , P_2O_5). Стекла, содержащие оксиды легких элементов (B_2O_3 , BeO , Li_2O), прозрачны для рентгеновских лучей. Стекла с высоким содержанием оксидов тяжелых элементов (PbO , BaO) поглощают рентгеновские лучи и применяются в качестве защитных экранов. Для изготовления, например, светофильтров и эмалей используют стекла, окраску которых придадут некоторые оксиды, например синюю — CaO , зеленую — Cr_2O_3 , фиолетовую — MnO_2 . Свойства некоторых стекол приведены в табл. 11.6.

Электропроводность стекол осуществляется главным образом ионами щелочных (Li^+ , Na^+ , K^+) или щелочноземельных (Mg^{2+}) металлов. Увеличение в составе стекла содержания щелочных оксидов приводит к уменьшению удельного электросопротивления (ρ) и электрической прочности ($E_{пр}$); увеличить эти параметры можно повышением содержания CaO , BaO , PbO , B_2O_3 , Al_2O_3 . Наличие в составе стекла щелочных оксидов увеличивает также диэлектрическую проницаемость (ϵ).

Электровакuumные стекла практически непроницаемы для всех газов, кроме гелия.

Т а б л и ц а 11.6

Свойства некоторых электроизоляционных стекол

| Группа | Марка | ТКР · 10^{-7} °C ⁻¹ | Плотность, г/см ³ | $\sigma_{сж}$, ГПа | σ_p , ГПа | Термостойкость, °C | C_{ν} Ом · м | ϵ | $tg\delta \cdot 10^{-4}$ | $E_{пр}$, кВ/мм |
|------------------|-----------|----------------------------------|------------------------------|---------------------|------------------|--------------------|------------------|------------|--------------------------|------------------|
| Кварцевое стекло | C5 | 5 | 2,2 | 10 | 0,5 | >1000 | 10^{16} | — | 5 | 500 |
| Вольфрамовая | C35—C42 | 35—42 | 2,1 | 6—8 | 1—1,5 | 170—220 | 10^{15} | — | 5—10 | 500 |
| Молибденовая | C46—C51 | 46—51 | 2,3 | 7—0 | 0,4—0,5 | 120—160 | 10^{14} | 4,8 | 20 | — |
| Титановая | C55—C80 | 55—80 | 2,3 | 5—8 | 0,3—0,7 | 90—120 | 10^{12} | 8 | — | 30 |
| Платиновая | C86—C98 | 86—98 | 2,5—3 | 7—10 | 0,4—0,5 | 60—90 | 10^{10} | 7 | 50—150 | 450 |
| Железная | C100—C120 | 100—120 | — | 6—12 | 0,3—0,8 | 50 | 10^9 | — | 200—250 | — |

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКР) является важной характеристикой, лежащей в основе маркировки большинства электровакуумных стекол, поскольку основным способом соединения стекол с другими материалами является пайка или сварка, а прочность таких соединений обеспечивается согласованием их ТКР.

Электровакуумные стекла делятся на группы по признаку паяемости с определенным металлом или сплавом. Так, например, стекла молибденовой группы имеют ТКР, близкий к ТКР молибдена, и образуют с ним прочный вакуумно-плотный спай. Согласно принятой системе маркировки электровакуумных стекол цифры после буквы С, обозначающей стекло, показывают значение среднего ТКР в интервале 20—300 °С; через дефис ставится порядковый номер разработки стекла. Например, стекло марки С87-3 имеет ТКР, равный $87 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Величина ТКР характеризует также термостойкость стекла.

Кварцевое стекло — однокомпонентный материал, состоящий из SiO_2 ; отличается низкими значениями тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости, высоким удельным электросопротивлением, химической стойкостью, прозрачностью в ультрафиолетовой (УФ) и инфракрасной (ИК) областях спектра, термостойкостью. Недостатками этих стекол являются высокая газопроницаемость к водороду и гелию, низкая технологичность, обусловленная его тугоплавкостью, и высокая стоимость. Применяются кварцевые стекла при производстве ответственных электронных приборов, ламп бегущей волны, приборов, работающих при высокой температуре, а также в приборах, условием работы которых является прозрачность для УФ-излучения.

Стекла вольфрамовой группы тугоплавкие и термостойкие, имеют высокие диэлектрические свойства благодаря низкому содержанию щелочных оксидов. Используются для производства СВЧ-приборов, генераторных ламп, вакуумных конденсаторов.

Стекла молибденовой группы — тугоплавкие, термо- и радиационностойкие, щелочные боросиликатные и бесщелочные алюмосиликатные стекла, содержащие BaO , CaO , MgO . Используются при изготовлении СВЧ-приборов, счетчиков элементарных частиц, оболочек рентгеновских и генераторных ламп, окон фотоэлектронных умножителей, теплостойких резисторов и др.

Стекла титановой группы имеют ТКР, близкий к ТКР некоторых сталей и железоникелевых сплавов; малощелочные магниево-бариевые или кальциево-бариевые стекла часто имеют окраску. Используются для изготовления высокотемпературных изоляторов, изоляторов полупроводниковых приборов и интегральных микросхем.

Стекла платиновой группы имеют ТКР, близкий к ТКР высокохромистых сталей и платинита. Легкоплавкие щелочные стекла, содержащие CaO , PbO , Co_2O_3 , Ni_2O_3 . Некоторые стекла этой группы могут ослаблять рентгеновское излучение. Стекла применяются для изготовления кинескопов, электронно-лучевых трубок, электронно-оптических, сверхвысокочастотных полупроводниковых приборов и интегральных микросхем, фотоэлектронных умножителей и др.

Стекла железной группы — щелочные (содержащие Li_2O), бариево-свинцовые стекла; сочетающие высокие диэлектрические свойства, легкоплавкость и высокий ТКР (близкий к ТКР низкоуглеродистых и хромоникелевых сталей). Недостатком этих стекол является низкая термостойкость. Применяются для изготовления электроразрядной аппаратуры и конденсаторов.

Производство стекла и стеклянных изделий состоит из следующих основных стадий: приготовление шихты; варка стекла; формование изделий; отжиг изделий; дополнительная обработка (если это необходимо).

Сырьем для получения стекла служат кварцевой песок, глинозем, каолин, сода, поташ, борная кислота, сурик и др. Из измельченной и перемешанной шихты в печи варят стекломассу, из которой формуют изделия.

Наиболее распространены следующие методы формования: выдувание; вытягивание; прокат; литье; прессование; пресс-выдувание.

Готовые изделия подвергаются отжигу для снятия механических напряжений, образовавшихся вследствие быстрого и неравномерного остывания. После отжига изделие может подвергаться дополнительной обработке: механической (шлифовка и полировка), термической (закалка, стеклодувные работы). В ряде случаев производят металлизацию стекла.

Особое место в технологии стекла занимает производство из бесщелочных и малощелочных алюмоборосиликатных сортов стеклянных волокон диаметром 4 — 15 мкм. Волокно получают методом вытяжки через фильеру и быстрой намоткой на вра-

щающийся барабан. Такое волокно имеет высокую прочность, обусловленную ориентацией частиц поверхностного слоя стекла, и гибкость, позволяющую получать из него нити и ткани. Волокна используют для изготовления световодов в волоконной оптике и в качестве наполнителей для стеклопластиков. Как наполнители применяются также стеклянные нити и ткани.

Ситаллы (стеклокерамика). Ситаллы представляют собой поликристаллические материалы, получаемые при стимулированной (направленной) кристаллизации стекол определенного состава. Такой способ кристаллизации стекла называется ситаллизацией.

Технология производства ситаллов отличается от производства стекла стадией термообработки изделий, в результате которой происходит кристаллизация стекла. При этом получают гетерогенные микрокристаллические материалы, состоящие из кристаллической фазы, между частицами которой располагаются прослойки стекловидной (аморфной) фазы. Содержание кристаллической фазы в ситаллах зависит от условий их получения и колеблется в пределах от 30 до 95 % и выше. Состав кристаллической фазы и размер ее частиц зависят от состава исходного стекла и режима термообработки. Размеры кристаллитов не превышают 1 мкм.

Направленная кристаллизация может осуществляться двумя способами.

- Каталитическая кристаллизация основана на образовании большого количества центров кристаллизации при введении в состав исходного стекла катализаторов (TiO_2 , FeS , Cr_2O_3 , V_2O_5 , фторидов и фосфатов щелочных и щелочно-земельных металлов). Материалы, получаемые таким образом, называются термоситаллами.
- Другой способ направленной кристаллизации обусловлен не только каталитическими, но и фотохимическими процессами. Он применим к светочувствительным стеклам. До термообработки их подвергают ультрафиолетовому облучению. Центрами кристаллизации служат коллоидные частицы металлов (Ag , Au , Pt , Cu), которые под действием облучения выделяются из соответствующих оксидов, входящих в состав стекла.

Ультрафиолетовое облучение заготовки из светочувствительного стекла может осуществляться либо по всей ее поверхности, либо по определенному рисунку. После кристаллизации заготовку подвергают травлению в кислотах, в результате которого

происходит растворение менее стойкой к кислоте закристаллизованной части изделия. Таким образом можно получить стеклянную заготовку сложной формы с точными размерами (фасонные пластины, держатели электродов, сетки с микроотверстиями). После этого заготовку вновь подвергают облучению и кристаллизации при более высоких температурах.

Ситаллы представляют собой обычно непрозрачные материалы с низкой пористостью. По механическим, электрофизическим свойствам и термостойкости ситаллы превосходят исходные стекла. Некоторые свойства ситаллов приведены в табл. 11.7.

Таблица 11.7

Свойства некоторых ситаллов

| Характеристика | Значение |
|---|-----------|
| Плотность, г/см ³ | 2,3—2,8 |
| Предел прочности при изгибе $\sigma_{из}$, МПа | 60—230 |
| Предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$, МПа | 400—1000 |
| ТКР · 10 ⁻⁷ , °С | 1—200 |
| Термостойкость, °С | 200—900 |
| ϵ при 10 ⁶ Гц | 5—10 |
| tg δ при 10 ⁶ Гц | 0,001—0,8 |
| $E_{пр}$, кВ/мм | 25—85 |

Возможность изменения химического состава исходного стекла и режима его термообработки позволяет в широких пределах варьировать фазовый состав, структуру и свойства ситаллов. В настоящее время синтезированы ситаллы с высокой термо- и химической стойкостью; обладающие близким к нулю и отрицательным ТКР; высокопрочные; электроизоляционные и др.

Ситаллы используются для изготовления подложек и корпусов гибридных микросхем, деталей СВЧ-приборов, в качестве конденсаторных материалов и др.

Электротехническая керамика. Керамические материалы представляют собой группу поликристаллических гетерогенных материалов, объединенных общностью технологии получения. К керамике относят не только традиционные глиносодержащие, но и другие неорганические материалы (полупроводниковые, магнитные, проводниковые), получаемые по керамической технологии. Основной операцией такой технологии является высокотемпературный обжиг (спекание) исходной массы.

Структура и свойства керамики зависят от состава сырья и технологических приемов изготовления изделий и могут меняться в широких пределах, что позволяет получать материалы с заданными свойствами.

Сырьем для получения керамики служат: глинозем (Al_2O_3), кремнезем (SiO_2), алюмосиликаты, содержащие Na, K, Ca, кальцит (CaCO_3), тальк ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), магнезит (MgCO_3), BaCO_3 , SrCO_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , ZnO , PbO и другие химические соединения.

Т а б л и ц а 11.8

Кристаллические фазы керамических материалов

| Название | Химическая формула |
|-----------------|--|
| Корунд | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
| Кристаллит | $\alpha\text{-SiO}_2$ |
| Муллит | $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ |
| Цельзиан | $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ |
| Шпинель | $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ |
| Кордиерит | $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ |
| Периклаз | MgO |
| Стеатит (тальк) | $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| Форстерит | $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ |
| Циркон | $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ |
| Рутил | TiO_2 |
| Перовскит | CaTiO_3 |

Из смеси измельченных компонентов, воды и пластификаторов формируют изделия, например, методами прессования, литья под давлением. Изделия подвергают сушке или предварительному обжигу. После этого, хотя и не всегда, проводится глазурирование для образования защитного стеклообразного покрытия. Окончательный обжиг проводится при температуре выше 1300°C для формирования прочного материала с необходимыми свойствами из слабосвязанных частиц сырья. В некоторых случаях, например, для получения токоведущих элементов и промежуточного слоя при пайке керамики с металлической арматурой проводится металлизация керамики методами вакуумного испарения металла или вжигания специальных паст.

Достоинством керамической технологии является возможность изготовления изделий практически любых форм и разме-

ров. Свойства керамики определяются ее фазовым составом и структурой. В общем случае керамические материалы состоят из трех фаз.

Кристаллическая фаза (одна или несколько) образуется химическими соединениями или твердыми растворами на их основе. Ее содержание может достигать 99 %. От ее химического состава, структуры и количества зависят механическая прочность, диэлектрические характеристики, ТКР. По названию минералов, образующих кристаллическую фазу, часто называется и сама керамика (табл. 11.8).

Аморфная (стекловидная) фаза присутствует в керамике в виде прослоек стекла различного состава, расположенных между частицами кристаллической фазы. Химический состав и количество стеклофазы определяют температуру спекания и пластичность керамической массы, плотность и другие свойства. Химический состав определяет также диэлектрические характеристики керамики (наличие щелочных оксидов увеличивает $\text{tg}\delta$ и уменьшает ρ_v). Некоторые виды керамики практически не содержат стеклофазы.

Газовая фаза представлена порами, образующимися при обжиге сырья. Газовая фаза в той или иной степени всегда присутствует в керамике. Даже в максимально плотной керамике объем закрытых пор составляет 1—6 %, а в пористой — 15—25 %. Увеличение содержания газовой фазы приводит к уменьшению механической прочности, росту $\text{tg}\delta$ и снижению $E_{\text{пр}}$ вследствие ионизации газа. Поры, сообщающиеся между собой и выходящие на поверхность материала, называются открытыми, а керамика — пористой. Преимуществом пористой керамики является возможность ее обработки после обжига с помощью обычного твердосплавного инструмента.

Керамика имеет высокую термо-, влаго-, химическую и радиационную стойкость, не горит и не разлагается, не имеет остаточных деформаций, не стареет при длительном воздействии электрических полей. Ряд керамических материалов имеет высокие диэлектрические характеристики, позволяющие применять их в полях высоких и сверхвысоких частот. Недостатком керамики является высокая хрупкость и абразивность (наличие частиц высокой твердости), затрудняющие ее обработку с помощью режущего инструмента.

Тип электропроводности керамики зависит от ее состава. Одни виды керамики имеют ионную электропроводность, другие — элек-

тронную или смешанную (ионную и электронную). Электрическая прочность ($E_{пр}$) керамики зависит от ее состава и структуры, температуры и других факторов. Наибольшую $E_{пр}$ имеют плотные мелкокристаллические материалы с минимальной пористостью.

Основные свойства керамики могут меняться в зависимости от состава кристаллической, стекловидной и газообразной фаз, их количества и распределения по объему материала, степени однородности структуры (табл. 11.9).

Т а б л и ц а 11.9

Свойства некоторых керамических материалов

| Материал | $\sigma_{сж}$, МПа | Термостойкость, °С | $\rho_{\text{У}}$, Ом·м | ϵ | $TK_{\epsilon} \cdot 10^{-6}$, °С ⁻¹ | tg δ | $E_{пр}$, кВ/мм | TKP $\cdot 10^{-6}$, °С ⁻¹ |
|--|---------------------|--------------------|--------------------------|--|--|-----------------------|------------------|--|
| Электрофарфор | 20—60 | 150—170 | 10^{11} — 10^{13} | 6—8 | — | 0,02—0,03 | 30—40 | 4—6 |
| Высоковольтный фарфор | 30—60 | 160—200 | 10^{10} — 10^{12} | 6—8 | — | 0,004—0,02 | 20—35 | 4—8 |
| Ультрафарфор | 20—30 | — | 10^{14} — 10^{16} | 8 | — | 10^{-4} — 10^{-3} | 25—35 | 4—5 |
| Стеатитовая керамика | 50—60 | 80—150 | 10^{14} — 10^{16} | 6 | — | 0,004—0,007 | 20 | 6—7 |
| Форстеритовая керамика | 60—70 | — | 10^{11} — 10^{13} | 7—8 | — | 14 | 35—40 | 7—13 |
| Цельзиновая керамика | — | — | 10^{14} — 10^{15} | 6—7 | — | $3 \cdot 10^{-4}$ | 30—40 | 2 |
| Цирконовая керамика | — | — | 10^9 | 7—8 | — | $5 \cdot 10^{-3}$ | 20—30 | 2 |
| Рутиловая керамика | — | — | 10^9 — 10^4 | 90 | —800 | 10^{-3} | — | — |
| Перовскитовая керамика | — | — | 10^9 — 10^{11} | 40—250 | —2500—+200 | — | — | — |
| Низкочастотная конденсаторная керамика | — | — | 10^9 — 10^{11} | $1,5 \cdot 10^3$ — $1,5 \cdot 10^4$ при Θ_c | —700 | 4—6 | 5—12 | — |

Электротехническая керамика подразделяется на установочную, предназначенную для изготовления изоляторов и конструктивных изделий (корпусов резисторов, панелей, подложек ИМС и др.) и конденсаторную. Они, в свою очередь, делятся на высокочастотную и низкочастотную.

Низкочастотная установочная керамика. *Электрофарфор* — один из основных низкочастотных электроизоляционных керамических материалов. Из него изготавливается большинство высоковольтных и низковольтных электроизоляционных керамических изделий. Преимуществами электрофарфора перед другими керамическими материалами является возможность изготовления крупногабаритных изделий сложной конфигурации, недефицитность сырья и простота технологии, низкая стоимость. Электрофарфор имеет достаточно высокие электроизоляционные и механические свойства, практически не подвержен старению, термо-, радиационно- и химически стоек.

Электрофарфор содержит примерно одинаковое количество кристаллической и стекловидной фаз и несколько процентов газовой фазы в виде закрытых пор, что определяет его низкую влагопроницаемость. Наличие в стеклофазе щелочных оксидов приводит к высоким диэлектрическим потерям ($\operatorname{tg} \delta \approx 0,01$), поэтому электрофарфор не применяется при высоких частотах.

При повышенных частотах применяется *радиофарфор*, занимающий промежуточное положение между низкочастотными и высокочастотными видами установочной керамики. В стеклофазе радиофарфора содержится ВаО, улучшающий диэлектрические характеристики (увеличивающий ρ_V и уменьшающий $\operatorname{tg} \delta$).

Высокочастотная установочная керамика объединяет несколько групп.

Глиноземистая керамика включает в себя материалы с высоким (более 80 %) содержанием глинозема. Глинозем (Al_2O_3) существует в нескольких кристаллических модификациях, из которых высокотемпературная модификация $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) имеет малые диэлектрические потери ($\operatorname{tg} \delta \sim 10^{-4}$) и высокое удельное электросопротивление ($\rho \sim 10^{14}$ Ом · м). Его плотность ~ 4 кг/м³. Он имеет высокую теплопроводность и термостойкость. Для получения высококачественной керамики производят предварительный обжиг глинозема (при температуре ~ 1400 °С). При этом низкотемпературные β - и γ -модификации превращаются в α -модификацию — корунд. Соответствующая керамика называется *корундовой*.

Ультрафарфор содержит более 80 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, имеет высокую электрическую и механическую прочность. Стеклофаза — бесщелочное бариевое стекло — определяет высокое значение ρ_V и низкое значение $\operatorname{tg} \delta$. Ультрафарфор применяют для из-

готовления высокочастотных изоляторов, конденсаторов и установочных изделий.

Алюминоксиды содержат свыше 95 % α - Al_2O_3 , имеют очень высокие диэлектрические характеристики на высоких частотах и при повышенных (200—300 °С) температурах ($\text{tg}\delta = (3-14) \cdot 10^{-5}$, $\rho_V = 10^{14}$ Ом · м); низкую влаго- и газопроницаемость, высокую теплопроводность, механическую и электрическую прочность (~ 25 кВ/мм). Преимуществом алюминоксида перед стеклами и ситаллами в качестве материалов подложек интегральных микросхем является его высокая теплопроводность; недостатками — высокая температура спекания, низкая пластичность керамической массы и абразивность. Используют алюминоксиды для изготовления изоляторов, корпусов и подложек полупроводниковых приборов и гибридных интегральных микросхем; в электровакуумных и СВЧ-приборах и др.

Цельзиановая керамика. Стеклофаза цельзиановой керамики представлена бариевым алюмосиликатным стеклом. При повышенных температурах керамика характеризуется низкими значениями $\text{tg}\delta$, ТКР и температурного коэффициента диэлектрической проницаемости (TK_ϵ); высокими значениями ρ_V и электрической прочности ($E_{\text{пр}}$). Она технологична, но имеет низкую механическую прочность. Благодаря высоким электроизоляционным свойствам и малому значению ТКР она используется для производства каркасов высокостабильных катушек индуктивности и высоковольтных конденсаторов с большой реактивной мощностью.

Магнезальная керамика включает в себя кордировую, стеатитовую и форстеритовую керамику.

Стеатитовая керамика характеризуется высокими значениями ρ , в том числе и при высокой температуре, малым $\text{tg}\delta$, хорошими механическими свойствами, стабильностью параметров при воздействии различных внешних факторов (влаги, температуры, высокого напряжения и др.), малой абразивностью, но низкой термостойкостью и узким интервалом температур спекания. Применяют керамику при изготовлении высокочастотных установочных деталей, высоковольтных, низковольтных и высокочастотных конденсаторов и изоляторов, в том числе и пористых для вакуумных приборов.

Форстеритовая керамика характеризуется весьма малым $\text{tg}\delta$, высоким ρ при высокой температуре, а также высоким значением ТКР, который позволяет получать герметичные спаи с железони-

келевыми сплавами, но определяет ее низкую термостойкость. Форстеритовая керамика более технологична по сравнению со стеатитовой благодаря более широкому интервалу температур спекания. Используется для изготовления вакуумных и полупроводниковых приборов, когда требуется образование вакуумно-плотных спаев с металлами, имеющими высокий ТКР.

Бериллиевая керамика. Брокерит (содержит более 95 % BeO) относится к вакуумно-плотным материалам с высокими диэлектрическими параметрами ($\rho_V \approx 10^{16}$ Ом · м, $\text{tg}\delta < 3 \cdot 10^{-4}$) и механической прочностью, очень высокой теплопроводностью (на порядок выше, чем у алюминооксидов). Недостатком является токсичность сырья и отходов, сложность технологии производства и высокая стоимость. Используется для изготовления подложек интегральных микросхем и в производстве мощных СВЧ-приборов.

Материалы, относящиеся к конденсаторной керамике, подразделяются на:

- высокочастотные, имеющие повышенное значение диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 10-230$) и низкие значения тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta < 6 \cdot 10^{-4}$);
- низкочастотные, имеющие высокое значение диэлектрической проницаемости ($\epsilon > 900$) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta \sim 2 \cdot 10^{-3}$).

Керамические материалы на основе соединений оксидов титана, циркония и олова с оксидами металлов второй и третьей групп периодической системы элементов, а также твердых растворов этих соединений характеризуются высокой диэлектрической проницаемостью.

В зависимости от свойств конденсаторная керамика используется для производства высокочастотных и низкочастотных конденсаторов различного назначения, пьезопреобразователей, нелинейных элементов и др.

К высокочастотной конденсаторной керамике относится рутиловая (TiO_2) и перовскитовая (на основе титанатов и цирконатов кальция и стронция). Материалы этого класса обладают низкими значениями $\text{tg}\delta$ и достаточно высоким значением ϵ в широком диапазоне частот. Значения температурного коэффициента диэлектрической проницаемости (TK_ϵ) отрицательны и велики по абсолютной величине. При низкой температуре абсолютное значение TK_ϵ много больше, чем при повышенной. При повышении температуры знак TK_ϵ меняется на положительный,

причем температура перемены знака TK_ϵ тем выше, чем выше частота приложенного поля. Это объясняется тем, что в области низких частот и высоких температур преобладает ионно-релаксационная поляризация (ϵ велико, $TK_\epsilon > 0$), а на высоких частотах — упругая поляризация ($TK_\epsilon < 0$).

Керамика с высоким содержанием TiO_2 или $CaTiO_3$ и $SrTiO_3$ склонна к электрохимическому старению и имеет низкую электрическую прочность. Вследствие высокого отрицательного значения TK_ϵ (от $-1500 \cdot 10^{-6}$ до $-3000 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) такая керамика не используется в конденсаторах, требующих температурной стабильности. Для ее повышения кристаллическую фазу керамики обогащают соединениями, имеющими $TK_\epsilon > 0$, при этом уменьшаются ϵ и $tg \delta$. К таким материалам относятся высокочастотные виды керамики на основе твердых растворов TiO_2-ZrO_2 , $CaTiO_3-CaZrO_3$, $LaAlO_3-CaTiO_3$ и т. д. Используются для изготовления высокочастотных термостабильных конденсаторов.

К **низкочастотной конденсаторной керамике** относятся материалы на основе титаната бария ($BaTiO_3$) и другие сегнетокерамические материалы. Их диэлектрическая проницаемость достигает 8000 благодаря спонтанной поляризации. Они относятся к активным диэлектрикам.

Материалы подложек интегральных микросхем. По конструктивно-технологическому признаку различают полупроводниковые, пленочные и гибридные интегральные микросхемы (ИМС).

Полупроводниковые ИМС — микросхемы, все элементы и межэлементные соединения которых выполнены в объеме или на поверхности полупроводникового кристалла.

В пленочных ИМС все элементы и соединения изготовлены на поверхности диэлектрической подложки.

Гибридные ИМС — это пленочные ИМС, включающие кристаллы с полупроводниковыми ИМС, электрически соединенные с дискретными элементами.

Подложка ИМС служит для нанесения на нее элементов гибридных и пленочных микросхем, межэлементных соединений и контактных площадок. Материал подложки и качество его поверхности сильно влияют на параметры осаждаемых пленок и всей ИМС в целом.

Материалы подложки ИМС должны иметь:

- высокие значения ρ , $E_{пр}$, теплопроводности (λ), механической прочности;
- высокую химическую и нагревостойкость (500—600 °С);
- низкие значения $tg \delta$, ϵ ;

- малую пористость, газовыделение в вакууме, стоимость;
- ТКЛР, близкий к ТКЛР наносимых пленок.

Они должны также допускать возможность полировки (до 13—14-го классов чистоты), быть недефицитными.

Всем перечисленным требованиям одновременно не удовлетворяет ни один известный материал, поэтому в каждом конкретном случае выбор материала основан на компромиссном решении.

Наиболее широко применяются подложки из высокоглиноземистой керамики, брокерита, ситаллов, неорганических стекол, кварца, сапфира. Для гибридных ИМС, работающих в СВЧ-диапазоне, применяют ферриты, которые сочетают в себе свойства полупроводников, диэлектриков и магнитных материалов. Параметрами таких интегральных схем можно управлять с помощью магнитного поля.

Активные (нелинейные) диэлектрики

К нелинейным диэлектрикам относятся материалы, свойства которых чувствительны к внешним энергетическим воздействиям. Активные диэлектрики позволяют осуществлять генерацию, усиление, модуляцию сигналов, запоминание и преобразование информации и т. д., поэтому их используют для создания функциональных элементов электроники.

Наиболее значимыми являются следующие группы активных диэлектриков: материалы твердотельных лазеров; сегнетоэлектрики; пьезоэлектрики; электреты; жидкие кристаллы.

Материалы твердотельных лазеров. Лазеры — это устройства, генерирующие когерентные электромагнитные волны за счет вынужденного испускания фотонов активной средой, находящейся в оптическом резонаторе. Основными функциональными элементами лазеров являются: активная среда, оптический резонатор, система накачки.

Активная среда состоит из кристаллической или стеклообразной матрицы и активатора люминесценции (активные ионы).

Матрица определяет свойства активной среды, а активатор — спектр излучения. Материал матрицы должен удовлетворять следующим требованиям:

- быть оптически однородным и прозрачным на частотах возбуждения и генерации;
- иметь высокую теплопроводность и нагревостойкость, механическую прочность и твердость, допускать возможность полировки;

- допускать возможность введения ионов активатора в нужной концентрации;
- иметь стойкость к излучению накачки.

В качестве матрицы обычно используются монокристаллы оксидов и фторидов II, III, IV групп Периодической системы.

Ионы активатора должны иметь широкие полосы поглощения и узкие — люминесценции. Чем шире полоса поглощения, тем большая часть излучения накачки расходуется для возбуждения ионов активатора. Чем уже линии люминесценции, тем меньшая мощность требуется для накачки.

Введение в матрицу ионов активатора не должно ухудшать ее свойств. Активатор должен создавать возбужденные энергетические уровни с большим временем жизни, на которых накапливается большое количество электронов. Этим требованиям удовлетворяют ионы переходных металлов с недостроенными $3d$ - и $4f$ -оболочками.

Активная среда изготавливается в виде цилиндрического стержня с очень точной обработкой плоскопараллельных торцов.

Оптический резонатор представляет собой совмещенную с торцами активной среды систему зеркал, одно из которых непрозрачно, а другое полупрозрачно для выхода излучения.

Система накачки предназначена для возбуждения ионов активатора. Обычно используется ламповая, лазерная или электронно-лучевая накачка.

Генерация излучения происходит следующим образом. Под действием излучения накачки происходит переход ионов активатора в возбужденное состояние. При возвращении ионов активатора в невозбужденное состояние они испускают фотоны.

Оптический резонатор выделяет и усиливает только те фотоны, которые распространяются вдоль его оптической оси. Эти фотоны, отражаясь от системы зеркал и многократно проходя через активную среду, образуют лавину вторичных фотонов. Фотоны, движущиеся под углом к оси, покидают кристалл.

По достижении инверсного состояния фотоны выходят из активной среды через полупрозрачное зеркало в виде импульсного или непрерывного излучения.

Традиционным материалом активной среды твердотельных лазеров является рубин, представляющий собой монокристалл $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, в котором часть ионов Al^{3+} замещена ионами Cr^{3+} . Используются также и другие материалы. Свойства некоторых из них приведены в табл. 11.10.

Лазеры используются в голографии, информационно-технологических системах, системах локации и связи, для лазерной обработки материалов (сварка, резание, сверление, плавка и т. д.), в медицине и т. д.

Т а б л и ц а 11.10

Свойства некоторых лазерных материалов

| Материал | Матрица | Активатор | Длина волны генерации λ , мкм |
|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------|---------------------------------------|
| Рубин | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | Cr^{3+} | 0,694 |
| Иттрий-алюминиевый гранат с неодимом | $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ | Nd^{3+} | 1,06 |
| Алюминат иттрия с неодимом | YAlO_3 | Nd^{3+} | 1,06 |
| Шеелит с неодимом | CaWO_4 | Nd^{3+} | 1,06 |
| Фосфатно-неодимовое стекло | Фосфатное стекло | Nd^{3+} | 1,06 |
| Флюорит с диспрозием | CaF_2 | Dy^{3+} | 2,36 |

Сегнетоэлектрики. Основное свойство сегнетоэлектриков — это способность к самопроизвольной (спонтанной) поляризации, которая происходит под действием внутренних процессов в диэлектрике в определенном интервале температур. Сегнетоэлектрики аналогично ферромагнетикам (см. гл. 5) имеют доменную структуру. Сегнетоэлектрические домены представляют собой области материала с различным направлением вектора поляризации (рис. 11.7).

В отсутствие внешнего электрического поля суммарная поляризованность материала равна нулю. При приложении поля происходит доменная поляризация. В результате сдвига доменных стенок увеличиваются объемы доменов, направление вектора поляризации которых близко к направлению поля. Дальнейшее увеличение напряженности приложенного поля вызывает вращение вектора поляризации доменов в направлении приложенного поля, вплоть до совпадения с ним. Зависимость поляризации от напряженности внешнего поля нелинейна. Этим обусловлена нелинейность зависимости электрической индукции D от напряженности поля E (рис. 11.8), которая имеет вид петли гистерезиса.

Площадь петли пропорциональна энергии, рассеиваемой в диэлектрике за один цикл поляризации и реполяризации. Из-за потерь на гистерезис сегнетоэлектрики имеют высокий тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta \sim 0,1$). Значение их диэлектрической проницаемости достигает $5 \cdot 10^4$. Материалами,

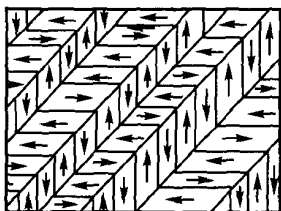


Рис. 11.7. Доменная структура сегнетоэлектрика

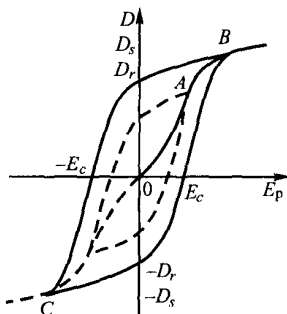


Рис. 11.8. Основная кривая поляризации и петля гистерезиса сегнетоэлектрика:

D_s — индукция насыщения; D_r — остаточная индукция; E_c — коэрцитивная сила; OB — основная кривая поляризации (кривая заряда сегнетоэлектрического конденсатора)

близкими по свойствам к сегнетоэлектрикам, являются *пироэлектрики*, в которых поляризованность меняется при изменении температуры.

Температурная стабильность свойств сегнетоэлектриков характеризуется *сегнетоэлектрической точкой Кюри* (Θ_c) — температурой, выше которой исчезает доменная структура. Величины $\text{tg}\delta$ и ϵ , достигнув вблизи точки Кюри максимальных значений, уменьшаются.

Изменение напряженности внешнего поля приводит к изменению емкости конденсатора. Это свойство используется для модуляции частоты колебательного контура, умножения частоты в усилителях и др. У ряда сегнетоэлектриков под действием электрического поля меняются оптические свойства, например показатель преломления, на чем основано действие модуляторов и преобразователей излучения.

По типу химической связи сегнетоэлектрики делятся на ионные и дипольные.

Д и п о л ь н ы е сегнетоэлектрики (сегнетова соль, триглицинсульфат, нитрит натрия NaNO_2 и т. д.) в технике не применяются из-за низкого значения Θ_c (< 20 °С), механической прочности и растворимости в воде.

И о н н ы е сегнетоэлектрики включают в себя титанаты, цирконаты, станнаты бария и свинца (BaTiO_3 и др.), ниобаты и

танталаты лития и калия (LiNbO_3 и др.), а также твердые растворы на их основе. Поляризация в них обусловлена смещением ионов Ti, Nb, Ta в кристаллических решетках. При этом возникают дипольные моменты, векторы которых ориентируются под действием приложенного поля. Ионные сегнетоэлектрики имеют высокие прочность, Θ_c и влагостойкость. Они могут быть монокристаллическими и поликристаллическими (керамическими). В ряде устройств используются в виде пленок. Варьируя состав ионных сегнетоэлектриков, можно менять значения ϵ и Θ_c . Важнейшим из этих материалов является титанат бария (BaTiO_3).

Сегнетоэлектрики применяют в низкочастотных конденсаторах с высокой удельной емкостью (BaTiO_3 и твердые растворы $\text{SrTiO}_3\text{—BaTiO}_3$); в нелинейных конденсаторах (варикондах) (титанаты, цирконаты и станнаты Ba и Pb); в усилителях и стабилизаторах напряжения; в модуляторах лазерного излучения; в устройствах нелинейной оптики; в вычислительной технике (материалы с прямоугольной петлей гистерезиса — ЦТС — цирконат-титанат свинца) и др.

Пьезоэлектрики. У данной группы материалов наблюдается пьезоэффект, который может быть прямым и обратным.

Прямой пьезоэффект — поляризация под действием механических напряжений. В зависимости от механических усилий (давления) на поверхности пластинки пьезоэлектрика создается электрический заряд, меняющийся по линейному закону:

$$Q = dF,$$

где d — пьезомодуль, Кл/Н; F — сила, Н.

Величина удельного электрического заряда определяется по формуле

$$Q/S = dF/S,$$

где S — площадь пластинки, м^2 .

Но $Q/S = q_s$ — удельный заряд, а $F/S = \sigma$ — механическое напряжение в сечении диэлектрика. Поскольку $q_s = P$ (поляризованность), то $P = d \cdot \sigma$. Пьезомодуль d численно равен заряду, возникающему на единице поверхности пьезоэлектрика при приложении к нему единицы давления.

Обратный пьезоэффект — изменение размеров пьезоэлектрика (упругая деформация) под действием электрического поля:

$$\delta = dE,$$

где δ — относительная деформация.

При продольном пьезоэффе́кте возникновение заряда (или деформации) наблюдается в направлении приложения силы (или соответственно напряженности электрического поля). При поперечном пьезоэффе́кте возникновение заряда происходит в перпендикулярном направлении.

Пьезоэлектриками являются ионные или дипольные кристаллы с отсутствием центральной симметрии, из-за чего возникает электрический момент. Чтобы возникающая поляризация не компенсировалась свободными носителями заряда, материалы должны иметь высокое удельное электросопротивление. Пьезоэлектрики бывают монокристаллическими и поликристаллическими (или пьезокерамическими).

Монокристаллическим пьезоэлектриком является кварц (монокристалл SiO_2). Применяется β -модификация природного кварца, устойчивая ниже 573°C , но чаще используют искусственный пьезокварц. Монокристалл кварца имеет три главные оси (x — электрическая, y — механическая, z — оптическая). Наибольшая величина зарядов достигается, если пластину кварца вырезают в направлении, перпендикулярном оси x . На полированные поверхности пластины кварца наносят электроды. Таким образом может быть получен кварцевый резонатор — колебательный контур с определенной резонансной частотой. Кварцевый резонатор имеет малые диэлектрические потери ($\text{tg}\delta = 2 \cdot 10^{-4}$) и используется в частотных фильтрах и стабилизаторах.

Основной пьезо керамический материал — это цирконат-титанат свинца (ЦТС), кроме этого используют твердые растворы ниобатов Ва и Pb, Na и K.

Достоинством пьезо керамических материалов является то, что форма и размеры изделий, изготовленных из них, могут быть практически любыми. Используются в ультразвуковых генераторах, микрофонах, телефонах, датчиках вибраций, деформаций, давлений и др.

Электреты. К электретам относятся диэлектрики, длительно сохраняющие поляризованное состояние и создающие вокруг себя электростатическое поле. Они являются аналогами постоянных магнитов. Электрический заряд электрета складывается из гомо- и гетерозарядов (рис. 11.9).

Гомозаряд при электризации образуется при захвате поверхностными ловушками диэлектрика носителей заряда из электродов или межэлектродного пространства. Носители заряда могут образоваться также при облучении (например, электронами или

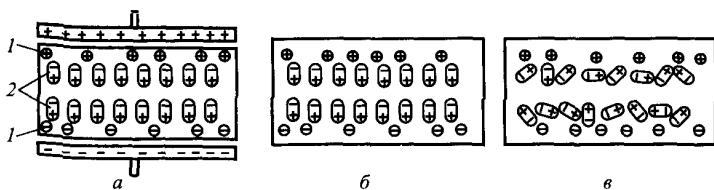


Рис. 11.9. Получение электретного состояния (*а*), изменение заряда электрета с течением времени (*б, в*):

1 — гомозаряды; 2 — гетерозаряды

ионами). Гомозаряды разных знаков расположены на противоположных сторонах пластины диэлектрика.

Гетерозаряд обусловлен релаксационными видами поляризации и распределен по объему диэлектрика. Гетерозаряд преобладает сразу после электризации. С течением времени он уменьшается под разориентирующим влиянием теплового движения, а гомозаряд остается неизменным и преобладает над гетерозарядом. Электретное состояние может сохраняться в течение многих лет, но быстро исчезает при нагревании или увлажнении.

Электретное состояние впервые было получено с помощью термоэлектризации расплава полярных диэлектриков — пальмового воска и канифоли. Термоэлектризация заключается в нагреве вещества, имеющего молекулы с постоянным дипольным моментом, до плавления в сильном электрическом поле. Молекулы при этом ориентируются по полю. После охлаждения и выключения поля молекулы длительно сохраняют преимущественную ориентацию. Электреты, полученные таким способом, называются *термоэлектретами*.

Стабильные электреты могут быть получены и другими способами, например, изотермическим осаждением зарядов в коронном разряде (коронозлектреты), под действием радиоактивного излучения (радиоэлектреты), в электрическом (электроэлектреты) или магнитном (магнитоэлектреты) поле без нагревания, при освещении в электрическом поле (фотоэлектреты).

К электретам относятся:

- воски и смолы (парафин, стеарин), нафталин, антрацен;
- полимеры (фторопласт-4, полиметилметакрилат, поликарбонат, поливинилфторид, поливинилхлорид);
- неорганические диэлектрики (кварц, ультрафарфор, стеатит, корунд, ЦТС, некоторые стекла, ситаллы).

Используются электреты как источники постоянного и переменного электрического поля, например, в микрофонах, телефонах, электромеханических преобразователях и датчиках, газовых фильтрах, в электрофотографии.

Жидкокристаллические материалы (ЖКМ). При определенных условиях в некоторых жидкостях образуется дальний порядок расположения молекул друг относительно друга. Вещества, сочетающие в себе текучесть жидкости и дальний порядок в расположении частиц, характерный для твердого тела, называются жидкими кристаллами (ЖК). Как и твердым телам, жидким кристаллам свойственна анизотропия.

Жидкокристаллическая структура возникает в жидкостях органического происхождения (растворах или расплавах), молекулы которых имеют нитевидную или палочкообразную форму. Упорядоченное расположение молекул (ориентация их длинных осей вдоль некоторого направления) обеспечивается силами Ван-дер-Ваальса. Жидкие кристаллы (мезофазы) образуются при нагревании некоторых твердых (мезогенных) кристаллов. Образование жидкого кристалла соответствует схеме:

Твердое тело → жидкий кристалл → изотропная жидкость.

Жидкие кристаллы существуют в определенном интервале температур.

В жидких кристаллах наблюдается одноосный дальний порядок, т.е. только в одном направлении, по другим направлениям дальнего порядка нет. Температурный интервал существования жидких кристаллов колеблется от нескольких градусов до 100—120 °С. Некоторые вещества обладают несколькими жидкокристаллическими фазами при разных температурах. Жидкие кристаллы, получающиеся при нагревании твердого вещества или охлаждении изотропной жидкости, называются изотропными.

Жидкие кристаллы могут быть получены также при растворении кристаллов в определенных растворителях — это так называемые лиотропные ЖК (например, раствор мыла в воде). При этом по мере увеличения концентрации растворителя система становится сначала смектической, затем нематической и изотропной.

По степени упорядоченности различают три типа жидких кристаллов: нематические, смектические и холестерические (рис. 11.10).

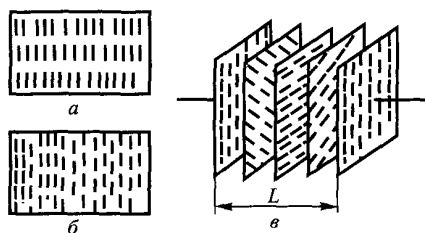


Рис. 11.10. Типы жидкокристаллических структур:
а — смектических; *б* — нематических; *в* — холестерических

Свойства ЖКМ сильно зависят от внешних энергетических воздействий (температуры, давления, электромагнитных полей, излучения и т. д.); на этом базируется их использование в технике. Широкое применение нематических и холестерических жидких кристаллов основано в первую очередь на электрооптических свойствах.

Смектические жидкие кристаллы (от греч. смегма — мыло) имеют слоистое расположение молекул; в силу их высокой вязкости практического использования в технике пока не имеют.

Нематические жидкие кристаллы (от греч. нема — нить) состоят из нитевидных молекул, продольные оси которых параллельны. Нематические жидкие кристаллы имеют доменное строение, создающее оптическую неоднородность среды и сильное рассеяние света. Это свойство лежит в основе их применения в устройствах отображения и обработки информации. В исходном состоянии нематический жидкий кристалл прозрачен, при помещении его в электрическое поле он рассеивает свет. При снятии поля жидкий кристалл возвращается в исходное прозрачное состояние. Для получения цветного изображения в нематические жидкие кристаллы вводят красители. Применяются эти материалы в системах отображения и обработки информации, в которых используются электрооптические свойства жидких кристаллов; для создания индикаторных устройств (индикаторов, табло, мониторов компьютеров, плоских телевизионных экранов, в оптоэлектронных приборах).

Холестерические жидкие кристаллы представляют собой частный случай нематических жидких кристаллов, слои которых повернуты друг относительно друга на определенный угол. Благодаря спиральной структуре холестерический жидкий кристалл ведет себя по отношению к падающему

излучению как дифракционная решетка, в которой условию Вульфа — Брэгга ($2d\sin \Theta = n\lambda$) удовлетворяет излучение видимой части спектра (d — период решетки, т.е. шаг спирали L ; Θ — угол падения, n — порядок отображения — целое число).

На величину шага L влияют внешние воздействия (например, температура, давление), поэтому холестерические жидкие кристаллы используют для создания соответствующих датчиков.

К веществам, способным к образованию жидкокристаллического состояния, относятся многие синтетические и биополимеры. В технике используют ароматические или алифатические соединения, содержащие бензольные группы. Наиболее часто применяют метоксибензилиденбутиланилин (МББА), имеющий интервал рабочих температур ($t_{\text{раб}}$) 20—45 °С, этоксибензилиденбутиланилин (ЭББА), имеющий $t_{\text{раб}} = 35$ —80 °С и их смесь (МББА—ЭББА) с $t_{\text{раб}} = 16$ —55 °С.

Свойство холестерических жидких кристаллов менять цвет при изменении температуры используется в медицине (термометры) и технике (визуализация инфракрасного, СВЧ и других излучений).

Контрольные вопросы

1. Каковы специфические эксплуатационные свойства диэлектриков?
2. Какие признаки служат основанием для классификации диэлектриков?
3. В чем сходство и отличие электроизоляционных и конденсаторных материалов?
4. В каких областях применяются газообразные, жидкие и твердые диэлектрики?
5. В чем сходство и отличие полимеров и пластмасс?
6. Каковы особенности структуры полимеров?
7. Чем отличаются полимеризационные полимеры от поликонденсационных?
8. В чем сходство и отличие процесса кристаллизации полимеров и низкомолекулярных веществ?
9. Каковы особенности термопластичных и термореактивных полимеров?
10. Что собой представляют процессы структурирования и деструкции полимеров?
11. Перечислите наиболее важные синтетические полимеры и области их применения.
12. Чем отличаются термопласты от реактопластов?
13. Какие наполнители применяют для получения пластиков?
14. В каких областях используют пластики с газообразным наполнителем?
15. Приведите примеры пластиков с порошковым наполнителем. Каковы области их применения?
16. Перечислите основные пластики с волокнистым наполнителем и области их применения.

17. Что собой представляют пластики с листовым наполнителем, в каких областях они используются?
18. Чем отличаются эластомеры от других полимерных материалов? Каковы особенности их получения и использования?
19. Что собой представляют электроизоляционные лаки, эмали, компаунды? Каковы области их применения?
20. В чем особенность стеклообразного состояния вещества?
21. Какими способами можно повысить прочность электроизоляционных стекол?
22. Какие признаки служат основанием для классификации электроизоляционных стекол? Каковы особенности их получения и использования?
23. Каковы особенности структуры, получения и применения ситаллов?
24. Какие факторы влияют на свойства электротехнической керамики?
25. Перечислите основные виды низкочастотной установочной керамики.
26. В чем особенность структуры и фазового состава различных видов высокочастотной установочной керамики?
27. Каковы особенности структуры и фазового состава различных видов керамических материалов, используемых для производства конденсаторов?
28. Перечислите основные виды и особенности материалов, применяемых для изготовления подложек интегральных микросхем.
29. Чем отличаются активные диэлектрики от пассивных?
30. Какие материалы используются для производства твердотельных лазеров?
31. Каковы особенности свойств и применения сегнетоэлектриков?
32. В чем особенности свойств и применения пьезоэлектриков?
33. Что собой представляет электретное состояние вещества; каким образом его можно получить? В каких областях используются электреты?
34. Каковы особенности жидкокристаллических материалов? В каких областях они применяются?

Г Л А В А 12. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Магнитные материалы по свойствам и назначению делятся на два основных класса: магнитно-мягкие ($H_c < 800$ А/м) и магнитно-твердые ($H_c > 4$ кА/м). По структуре и способу получения магнитные материалы также подразделяются на два класса: металлические и ферриты.

Металлические магнитные материалы представляют собой чистые металлы (Fe, Co, Ni), твердые растворы или интерметаллические соединения, относящиеся в большинстве случаев к ферромагнетикам.

Ферриты являются неметаллическими материалами и по магнитным свойствам относятся к ферримангнетикам. Большинство ферритов представляют собой сложные оксиды со структурой шпинели ($MeO \cdot Fe_2O_3$) или граната ($3Me_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$), где Me — ион двухвалентного металла (Zn, Cd, Ni, Co, Mn и т. д.). Цинковый $ZnO \cdot Fe_2O_3$ и кадмиевый $CdO \cdot Fe_2O_3$ ферриты немагнитны, остальные ферриты магнитны. Ферриты, применяемые в технике, являются твердыми растворами магнитных и немагнитных ферритов. В качестве немагнитного феррита обычно используют цинковый феррит.

По электрическим свойствам ферриты относятся к полупроводникам ($\rho = 10-10^{10}$ Ом · м). Благодаря высокому удельному электросопротивлению удается полностью устранить потери на вихревые токи при частотах до сотен мегагерц, что определяет целесообразность их использования в полях высоких и сверхвысоких частот. В полях промышленной (низкой) частоты ферриты не применяют из-за относительно невысоких магнитных свойств.

К достоинствам ферритов (кроме отмеченного высокого удельного электросопротивления) относится высокая технологичность. Изделия можно получать по керамической технологии, благодаря которой форма и размеры изделия могут быть практически любыми. Важны также их высокая радиационная стойкость и низкая стоимость. Недостатками являются малая температурная стабильность свойств из-за невысокой точки

Кюри, ощутимая хрупкость, плохая воспроизводимость свойств от партии к партии, низкая влагостойкость (их необходимо дополнительно герметизировать из-за снижения ρ при увлажнении), нестабильность магнитных свойств во времени (требуется специальная термообработка).

В отдельные группы иногда выделяют композиционные магнитные материалы (магнитодиэлектрики, магнитопластики) и материалы специального назначения (ферриты для СВЧ, термомагнитные материалы, материалы с особой формой петли гистерезиса, например прямоугольной и т. д.).

Магнитно-мягкие материалы. Магнитно-мягкие материалы используются для изготовления сердечников трансформаторов, дросселей, реле, магнитных экранов, магнитных элементов микросхем и т. д. Намагничивание происходит в полях малой напряженности. Материалы должны иметь низкие значения коэрцитивной силы (H_c) и мощности потерь на гистерезис (P_h), высокие значения магнитной проницаемости (μ), индукции насыщения (B_s), точки Кюри (Θ_c). Последняя определяет температурную стабильность магнитных свойств. Удельное электросопротивление (ρ) также должно иметь минимально возможное значение, так как оно определяет низкие потери на вихревые токи.

В полях низкой частоты применяют обычно металлические магнитно-мягкие материалы (МММ), а в высокочастотных полях — ферриты.

Металлические магнитно-мягкие материалы (МММ). Низкая H_c и высокая μ могут быть достигнуты в гомогенных материалах (чистых металлах или твердых растворах) с низкой концентрацией дефектов, которые затрудняют сдвиг доменных стенок и вращение вектора намагниченности. Особенно вредны примеси, образующие нерастворимые в металле оксиды и сульфиды. Для уменьшения их концентрации выплавку МММ производят в вакууме.

Для снижения плотности дислокаций МММ подвергают отжигу после всех видов механической обработки, так как даже незначительная деформация заметно ухудшает магнитные свойства. Чем выше $t_{отж}$ (обычно 900—1200 °С), тем совершеннее кристаллическая структура и выше магнитные свойства. Для улучшения свойств в материалах создают также магнитную и кристаллографическую текстуру.

Для маркировки МММ применяются следующие сокращения: Н — никель, Г — марганец, С — кремний, Ф — ванадий,

Д — медь, Ю — алюминий, Х — хром, Т — титан, К — кобальт, М — молибден, Б — ниобий.

Ж е л е з о. Железом называется низкоуглеродистая сталь с содержанием углерода менее 0,04 % ($H_c = 32$ А/м, $\mu_{\max} > 3,2 \cdot 10^4$, $B_s = 2,15$ Тл). Имеет низкую стоимость и высокую B_s , но низкое ρ ($< 10^{-7}$ Ом · м), поэтому применяется только в постоянном поле или в виде порошка в качестве магнитной фазы в магнитодиэлектриках. На свойства железа сильно влияет содержание углерода и примесей (кислород, сера), которые вызывают старение железа, т.е. выпадение из твердого раствора карбидов, оксидов и сульфидов. При старении может значительно увеличиться H_c . Для предотвращения этого нежелательного явления применяют отжиг при 880—900 °С в атмосфере водорода.

Техническое железо (сталь с содержанием С $\approx 0,025$ %) получают мартеновским способом и переплавкой в электропечах, имеет $H_c \leq 64$ А/м, $\mu_{\max} \approx 7000$.

Электротехническое железо содержит 0,01 % С, получают переплавкой в вакууме с последующим отжигом, имеет $H_c = 7,2$ А/м, $\mu_{\max} \approx 6300$.

Порошковое карбонильное железо содержит 0,005—0,01 % С, получают термическим разложением пентакарбонила железа $Fe(CO)_5$, $H_c \approx 6,4$ А/м, $\mu_{\max} \approx 20\,000$.

Э л е к т р о т е х н и ч е с к а я с т а л ь — низкоуглеродистая сталь, содержащая 0,5—5 % Si. Это наиболее распространенный МММ. Имеет низкую стоимость и высокие значения B_s (~ 2 Тл) и ρ ($> 10^{-7}$ Ом · м), т. е. низкие потери на вихревые токи. Кремний образует с железом твердый раствор, при этом повышается ρ (снижаются P_f), кроме этого кремний является раскислителем, связывающим кислород в SiO_2 . Однако при высоком содержании кремния сталь охрупчивается и снижается ее B_s . Эта сталь применяется на частотах 50—400 Гц. Электротехническая сталь подразделяется на динамную и трансформаторную.

Динамная сталь изотропна, выпускается в виде горячекатаных и холоднокатаных листов, используется для изготовления роторов электрических машин.

Трансформаторная сталь анизотропна, т. е. ее магнитные свойства в направлении прокатки выше, чем в перпендикулярном направлении. Она имеет кристаллографическую текстуру, используется там, где необходима направленность магнитного потока, например в магнитопроводах (в трансформаторах и т. д.),

где большая часть магнитного потока совпадает с направлением прокатки.

Железоникелевые сплавы (пермаллои). Пермаллои содержат 45—89 % Ni. Изготавливаются в виде листов, ленты, проволоки, прутков и другого проката, применяются в радиоэлектронике и приборостроении. Значение магнитной проницаемости μ достигает сотен тысяч, а коэрцитивной силы H_c — единиц А/м.

Высоконикелевые пермаллои (~ 80 % Ni) используют для изготовления магнитных экранов, сердечников трансформаторов, дросселей, реле, работающих в слабых магнитных полях, так как они имеют низкую B_s (~ 0,7 Тл). Представляет интерес так называемый суперпермаллой (79 % Ni, 15 % Fe, 5 % Mo, 0,5 % Mn). Для его получения характерна тщательная очистка от вредных примесей путем переплавки в индукционных печах в вакууме. После отжига в атмосфере водорода и охлаждения в магнитном поле сплав имеет следующие параметры: $\mu_{\max} \sim (0,6-1,5) \cdot 10^6$, $H_c = 0,5$ А/м, $B_s = 0,79$ Тл.

Низконикелевые пермаллои (~ 50 % Ni) применяются в силовых магнитных установках, работающих в области высоких индукций ($B_s \sim 1,5$ Тл). У них ниже μ , но выше ρ . Число и первая буква в маркировке указывают содержание в сплаве Ni; буквы М, Х, С, Д — соответственно Mo, Cr, Si, Cu.

Среди пермаллоев выделяются сплавы с прямоугольной петлей гистерезиса. Прямоугольность петли гистерезиса (ППГ) характеризуется коэффициентом прямоугольности $K_{\Pi} = B_r/B_s$, достигающим значения 0,85—0,99. ППГ может быть получена двумя способами:

- созданием кристаллографической текстуры (направление легкого намагничивания параллельно направлению прокатки);
- созданием магнитной текстуры (векторы намагниченности в доменах ориентированы вдоль приложенного поля в результате отжига и охлаждения в магнитном поле).

В материалах с ППГ намагничивание происходит только за счет сдвига доменных стенок. Вращение вектора намагниченности отсутствует, материал полностью перемагничивается в поле с напряженностью, близкой к H_c . Такие материалы используются в переключающих устройствах с двумя устойчивыми состояниями, которые отвечают « $+B_s$ » и « $-B_s$ » в узком интервале H .

Буква П в конце маркировки означает прямоугольность петли гистерезиса, например 65НП — пермаллой с ППГ. Можно создавать ППГ и в других металлических сплавах и ферритах.

Железобальтовые сплавы имеют наиболее высокие значения B_s ($\sim 2,4$ Тл) при высоких температурах и низких H и высокую точку Кюри ($\Theta_c \sim 90$ °С). Недостатками их являются хрупкость, низкое удельное электросопротивление ($\rho \sim 0,4 \cdot 10^{-6}$ Ом · м) и высокая стоимость. Для уменьшения хрупкости и повышения ρ сплавы легируют ванадием. В холоднодеформированном состоянии сплавы отжигают в вакууме с последующим медленным охлаждением в магнитном поле.

Наиболее распространены пермендюрты 49КФ2 и 50КФ2, содержащие соответственно 2 % V и 49 и 50 % Co, остальное Fe. Их применяют для изготовления сердечников трансформаторов, усилителей, полюсных наконечников в магнитных линзах электронно-оптических систем и т. д.

Благодаря высокой магнитострикции $\lambda_s = (0,8-1,0) \cdot 10^{-4}$ их также применяют в магнитострикционных преобразователях. Магнитострикцией λ называется относительное изменение размеров ферромагнетика при намагничивании; значение λ_s соответствует насыщению.

Железоалюминиевые сплавы. Сплавы системы Fe—Al в широком диапазоне концентраций алюминия не претерпевают фазовых превращений и имеют высокое электросопротивление ($\rho \sim 2 \cdot 10^{-6}$ Ом · м). Сплавы, содержащие более 10 % Al, имеют высокую твердость, прочность и износостойкость, но хрупки. Высокое значение магнитной проницаемости ($\mu_{\max} \sim 5 \cdot 10^4$) позволяет использовать их для изготовления сердечников магнитных головок в аудио- и видеоаппаратуре. Из порошка сплава 10СЮ, содержащего кремний, изготавливается лента, после спекания $\mu_{\max} \sim 1,6 \cdot 10^5$. Применяется для видеозаписи на частотах до 10 МГц. При содержании Al ~ 17 % константа магнитной анизотропии близка к нулю.

Сплавы системы Fe—Si—Al (альсиферы). Тройные сплавы, содержащие ~ 10 % Si, 6 % Al, остальное Fe, не уступают по свойствам пермаллоям, но дешевле. Недостатком их является высокая хрупкость, поэтому детали можно получать только литьем, а не прокаткой. Порошок используется в магнитодиэлектриках.

Магнитно-мягкие ферриты (ММФ) используются для изготовления сердечников катушек, дросселей, трансформаторов, магнитных антенн, работающих в полях ВЧ и СВЧ, т. е. там, где применение МММ невозможно.

ММФ представляют собой твердые растворы магнитного (никелевого и марганцевого) и немагнитного (цинкового) ферритов. Добавление немагнитного цинкового феррита к магнитному ферриту приводит к повышению μ и снижению H_c , однако при этом снижается и Θ_c .

Кроме обычных магнитных характеристик, для ферритов введена дополнительная характеристика, называемая граничной частотой ($f_{гр}$). Это частота, при которой резко возрастает тангенс угла магнитных потерь ($\text{tg}\delta \geq 0,1$). Стабильность магнитных свойств ферритов оценивают по значению температурного коэффициента магнитной проницаемости (α_μ).

Маркировка ММФ базируется на величине начальной магнитной проницаемости $\mu_{нач}$. Далее следуют буквы Н или В (низко- или высокочастотный диапазон), за ней — Н или М (соответственно Ni—Zn или Mn—Zn феррит). Например, 200НН.

Для радиочастот применяют Ni—Zn и Mn—Zn ферриты марок 100НН—200НН и 1000НМ—3000НМ. В диапазоне СВЧ используют ферриты со структурой иттриевого граната и лантаноидов. Маркируют их буквами СЧ, перед которыми стоит цифра, указывающая рабочий диапазон (длину волны в см). В устройствах вычислительной техники используют ферриты с прямоугольной петлей гистерезиса ППГ (шпинели системы (Mn, Mg)O · Fe₂O₃). Маркируют их буквами ВТ, цифра перед ними показывает величину H_c . В Mg—Mn, Mg—Mn—Zn и других смешанных ферритах наблюдается «спонтанная» прямоугольность петли гистерезиса в изотропном (нетекстурованном) состоянии. Сердечники из материала с ППГ обладают двумя устойчивыми магнитными состояниями, соответствующими различным направлениям остаточной магнитной индукции. Благодаря этой особенности их можно использовать для хранения и переработки двоичной информации, осуществляя переключение сердечника из одного магнитного состояния в другое с помощью импульсов тока. Одним из основных параметров таких материалов является коэффициент прямоугольности петли гистерезиса $K_{п} = B_r/B_s$. Желательно, чтобы $K_{п}$ был возможно ближе к единице.

Магнитодиэлектрики представляют собой композиционные материалы, в которых частицы магнитной фазы (обычно из кар-

бонильного железа или альсифера) распределены в немагнитном связующем (фенолоформальдегидной смоле, полистироле, стекле и т. д.). Благодаря диэлектрической матрице эти материалы имеют высокое ρ , что позволяет их использовать на высоких частотах. Магнитные характеристики магнитодиэлектриков хуже, чем у металлических материалов и ферритов, и определяются концентрацией, размерами, формой и взаиморасположением частиц ферромагнитной фазы. Магнитодиэлектрики применяются в слабых полях, например в телефонии.

Магнитно-твердые материалы (МТМ) служат для производства постоянных магнитов. Коэрцитивная сила и остаточная индукция, определяющие качество постоянных магнитов, должны быть как можно выше. Высокая H_c достигается в материалах с высокой концентрацией дефектов и внутренних напряжений. Предельным случаем является гетерогенная система, состоящая из смеси немагнитной и магнитной фаз, причем магнитные частицы однодоменны.

МТМ используются в электроизмерительной и радиоэлектронной аппаратуре, в фокусирующих устройствах электронно-лучевых приборов, в устройствах записи и хранения информации и т. д.

Свойства магнитно-твердого материала характеризуются участком размагничивания петли гистерезиса. Постоянный магнит всегда представляет собой разомкнутую магнитную цепь (рис. 12.1), т. е. между полюсами магнита должен быть воздушный зазор, в котором после предварительного намагничивания материала возникает магнитный поток. Наличие зазора приводит к возникновению внутреннего размагничивающего поля H_d , уменьшающего индукцию в материале до величины B_d (рис. 12.2).

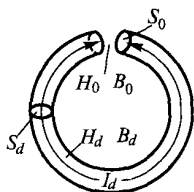


Рис. 12.1. Постоянный магнит

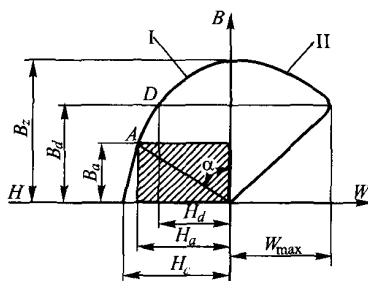


Рис. 12.2. Участок кривой размагничивания (I) и кривая магнитной энергии (II) в воздушном зазоре

Геометрические размеры зазора определяют положение рабочей точки A на кривой размагничивания и состояние материала.

Положение точки A на кривой размагничивания зависит от размагничивающего фактора (N):

$$N = \mu_0 \operatorname{tg} \alpha.$$

Величина N определяется формой магнита: чем больше длина и меньше толщина образца, тем меньше N . Для кольцевого образца $N = 0$, также близко к нулю значение N тонких магнитных пленок.

Поле в воздушном зазоре определяется произведением $W_A = = V_A H_A$ (Дж/м³), которое называется *магнитной энергией*. Площадь заштрихованного прямоугольника (см. рис. 12.2) пропорциональна магнитной энергии. Магнитная энергия также зависит от формы магнита, т. е. от размагничивающего фактора. При увеличении N магнитная энергия W изменяется по кривой с максимумом (правая часть рис. 12.2). По этой кривой определяют оптимальную форму магнита, для которой W является максимальной (точка D). Таким образом, качество магнитно-твердого материала определяется величиной $W_{\max} = (BH)_{\max}$, которая тем больше, чем больше значения H_c и B_r . В свою очередь H_c возрастает, если затруднены процессы сдвига доменных стенок и вращения вектора намагниченности, т.е. если в материале высока концентрация дефектов (дислокаций, включений второй фазы и т. д.). Максимального значения H_c достигает в материалах, ферромагнитные частицы которых имеют однодоменное строение и вытянутую форму. Вдоль длинной оси такой частицы ориентировано направление легкого намагничивания. Сами частицы окружены немагнитной или маломангнитной фазой.

Под влиянием внешних воздействий (температуры, вибраций, ударов) и структурных изменений, происходящих с течением времени, свойства МТМ могут изменяться. Изменения свойств могут быть обратимыми (вызываются изменением температуры) и необратимыми (вызываются изменением структуры). Необратимые изменения можно устранить повторным циклом термообработки и намагничивания, что бывает затруднительно в случае неразбираемых приборов. Для предотвращения структурных изменений применяют искусственное старение (нагрев на 20–30 °С выше рабочей температуры).

Мартенситные стали — это углеродистые стали, закаленные с высокой скоростью на мартенсит (пересыщенный твердый раствор углерода в α -железе $\text{Fe}_\alpha(\text{C})_{\text{пер}}$). Мартенсит имеет тетраго-

нальную пространственную решетку. При закалке аустенит — твердый раствор углерода в γ -железе Fe_γ (С) — переходит в мартенсит, создавая напряженную структуру. Достоинства мартенситных сталей: дешевы, допускают обработку на металло-режущих станках. К сожалению, их магнитные свойства невысоки ($H_c \sim 4$ кА/м). С помощью легирования вольфрамом, кобальтом, хромом H_c можно повысить коэрцитивную силу до 16 кА/м, но сталь при этом упрочняется.

Литые магниты на основе Fe—Al—Ni (альни). В тройной системе Fe—Al—Ni наибольшей удельной магнитной энергией обладают сплавы, содержащие примерно 28 % Ni и 14 % Al (по массе), что приблизительно соответствует интерметаллическому соединению Fe_2NiAl . Специальная термообработка (закалка от 1200 °С и отпуск) позволяет получить смесь частиц немагнитной фазы и однодоменных пластинчатых частиц магнитной фазы, состав которой близок к чистому железу; при этом H_c достигает 60 кА/м. Эти сплавы могут быть дополнительно легированы медью, кобальтом, титаном, ниобием (ЮНД, ЮНДК). Перечисленные добавки улучшают магнитные свойства, а медь снижает их разброс при неизбежных колебаниях состава. Маркируют эти сплавы так же, как и стали. Бескобальтовые сплавы (ЮНД) наиболее дешевые. Однако сложнолегированные сплавы обладают лучшими магнитными свойствами, например большей коэрцитивной силой (в частности, у сплава ЮНДК40Т8 $H_c \geq 145$ кА/м). Недостатком сплавов типа Fe—Al—Ni и Fe—Al—Ni—Co является трудность их механической обработки из-за высокой твердости и хрупкости.

Используют эти сплавы для производства магнитов, форма которых может быть получена литьем.

Деформируемые магниты применяются для изготовления магнитов малых сечений из листов или проволоки. Наиболее распространены деформируемые магниты на основе Fe—Co—V (викаллои). Высокая H_c (~ 30 кА/м) достигается в результате деформации и отжига (~ 600 °С), при этом создается смесь немагнитной и магнитной фаз. Материалы (52К11Ф—52К13Ф) дороги из-за высокого содержания кобальта (52 %) и ванадия (11—13 %). Более высокую H_c (~ 40 кА/м) имеют сплавы системы Cu—Ni—Fe, но уступают им в величине остаточной индукции. В миниатюрных магнитных системах особо ответственного назначения могут применяться сплавы с исключительно высокими магнитными свойствами на основе благородных металлов. Эти сплавы очень стабильны во внешних магнитных полях, а также во вре-

мени, хорошо деформируются в холодном состоянии и хорошо обрабатываются резанием, имеют высокую прочность и коррозионную стойкость в агрессивных средах. В качестве примера можно указать сплав платинакс, содержащий 76 % Pt и 24 % Co. Он характеризуется высоким значением коэрцитивной силы ($H_c \sim 400$ кА/м). Недостатком сплава является высокое содержание драгоценного металла, что ограничивает его применение.

Сплавы на основе редкоземельных металлов (РЗМ). Технический интерес представляют интерметаллические соединения РЗМ—Co, имеющие общую формулу RCO_5 , где R — ионы лантаноидов (или редкоземельных металлов), к которым относятся Sm, Pr, Ce. Магниты получают литьем, холодным прессованием или спеканием порошка в вакууме либо в атмосфере инертных газов в магнитном поле. Имеют очень высокие значения H_c (до 1500 кА/м), магнитной анизотропии, максимальной магнитной энергии и Θ_c , но требуют дополнительной защиты от окисления обложками из металлических или оксидных пленок.

Магнитно-твердые ферриты. Наиболее широко используется бариевый феррит ($BaO \cdot 6Fe_2O_3$). Достоинствами его являются высокая H_c (~ 240 кА/м), устойчивость к механическим воздействиям (ударам, вибрациям), низкая стоимость, недостатками — низкие B_r , Θ_c , сильная температурная нестабильность свойств и необратимое изменение свойств при охлаждении, высокая твердость и хрупкость. Выпускаются изотропные (БИ) и анизотропные (БА) бариевые ферриты. Цифры перед буквой Б обозначают $(BH)_{max}$ феррита в 10^6 Гс · Э. Например, магниты из феррита бария типа 3БА2 имеют коэрцитивную силу 240 кА/м, что превосходит коэрцитивную силу магнитов системы альни (145 кА/м), однако по остаточной индукции 0,38 Тл и запасенной магнитной энергии 12,4 кДж/м³ они уступают этим сплавам (1,4 Тл и 40 кДж/м³). Ферриты БА имеют более высокие магнитные свойства, чем БИ из-за магнитной текстуры, которую получают при прессовании исходного порошка в сильном магнитном поле.

По свойствам бариевым ферритам аналогичны стронциевые, но они дороже, хотя и более технологичны. При повышенных требованиях к стабильности свойств применяют более дорогие кобальтовые ферриты.

Металлопорошковые материалы предназначены для изготовления магнитов сложной конфигурации и небольших размеров методами порошковой металлургии. Они подразделяются на металлокерамические и металлопластические. Металлокерамиче-

ские материалы получают прессованием и спеканием порошков систем Fe—Al—Ni, Fe—Co и другие по керамической технологии, достоинством которой является возможность получения изделий сложных конфигураций и высокого класса точности без дополнительной механической обработки, а также возможность получения магнитной системы в сборе (с магнитопроводами и другой арматурой). Магнитные свойства металлокерамических материалов несколько ниже исходных монокристаллических.

Металлопластические материалы представляют собой композиции, в которых порошок магнитно-твердого материала является наполнителем, а связующим — полимерный материал. Технология получения из них изделий проще, но магнитные свойства хуже, чем у металлокерамических.

Материалы для магнитных носителей информации. Магнитная запись информации в виде звука и изображения, в цифровой и текстовой формах и т. д. базируется на изменении намагниченности отдельных участков магнитного слоя носителя (магнитной ленты, диска и др.). Одним из важных параметров, определяющих качество носителя, является плотность записи. Различают продольную, поперечную и поверхностную плотность записи.

- Продольная плотность записи (P_l) — это число импульсов, периодов гармонического колебания или бит информации, приходящееся на единицу длины носителя в направлении записи.
- Поперечная плотность информации (P_c) — это число дорожек записи, приходящееся на единицу длины носителя в направлении, перпендикулярном направлению записи.
- Поверхностная плотность записи (P_s) — это число импульсов, периодов гармонического колебания или бит информации, приходящееся на единицу поверхности рабочего слоя носителя. Очевидно, что $P_s = P_l P_c$.

В зависимости от вида записываемого сигнала для оценки плотности записи используются разные единицы измерений. Продольная плотность импульсного сигнала измеряется в импульсах на миллиметр, волнового сигнала (аналогового) — в периодах на миллиметр, а цифрового — в битах на миллиметр.

Чем выше плотность записи, тем выше информационная емкость носителя, т. е. большее количество информации он может содержать. Поэтому повышение плотности записи является постоянной задачей совершенствования любой системы записи. Кроме этого, качество носителя определяется точностью записи и воспроизведения и стабильностью хранения информации. Для

записи и хранения информации применяют магнитные материалы со специальными свойствами.

Наиболее широко применяются металлические и полимерные подложки с нанесенным на их поверхность рабочим слоем (магнитным порошком). Рабочий слой должен иметь как можно меньшую толщину, а сама подложка должна обеспечивать хороший контакт с магнитной головкой записывающего или считывающего устройства.

Эра магнитной записи информации начиналась с записи звука. Для звукозаписи материал рабочего слоя должен отвечать следующим требованиям: высокое значение B_r , высокая температурная и временная стабильность свойств. Оценка акустических свойств производят по величине отношения H_c/B_r . Для оптимальной записи оно должно быть больше 8 кА/(м · Тл) при прямоугольной петле гистерезиса. Этому условию удовлетворяют порошки с частицами игольчатой формы из Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , CrO_2 , которые наносят в виде ферролака на лавсановую пленку и сушат в магнитном поле. При этом частицы порошка ориентируются по направлению внешнего поля (т. е. по направлению магнитной записи). Fe_2O_3 чувствителен к низким частотам, CrO_2 — к высоким, Fe_3O_4 повышает коэрцитивную силу. Применяют также порошки из ферритов железа и кобальта.

Лучшими магнитными свойствами при меньшей толщине обладают материалы со сплошным металлическим рабочим слоем из чистого железа или магнитно-твердых сплавов, например Co—Ni-сплава, наносимых на подложку методами химического восстановления, электроосаждения или вакуумного испарения, однако стоимость таких носителей увеличивается. Линейная продольная плотность записи составляет 0,16—0,2 кбт/мм.

В табл. 12.1 приведены типы современных порошковых носителей и материалов.

Т а б л и ц а 12.1

Характеристика магнитных порошков для рабочего слоя носителя информации

| Характеристика | Порошок | | | | |
|---------------------|------------------|----------------------|------------|-------------------|------------|
| | $\gamma-Fe_2O_3$ | Co- $\gamma-Fe_2O_3$ | CrO_2 | $BaFe_{12}O_{19}$ | Fe |
| Форма частиц | Игольчатая | Игольчатая | Игольчатая | Пластинчатая | Игольчатая |
| Размер частиц, мкм: | | | | | |
| длина | 0,2—0,5 | 0,2—0,4 | 0,2—0,4 | $h = 0,01—0,03$ | 0,05—0,2 |
| диаметр | 0,02—0,06 | 0,02—0,06 | 0,02—0,04 | 0,05—0,08 | — |
| J_s , кА/м | 320 | 375 | 368 | 320 | 1185 |

| Характеристика | Порошок | | | | |
|-----------------------|--------------------------------|--|----------------|---------------------------------|--------|
| | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | CrO_2 | $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ | Fe |
| B_s , Тл | 0,40 | 0,47 | 0,46 | 0,40 | 1,49 |
| Рабочий слой носителя | | | | | |
| Толщина, мкм | 6—10 | 5—10 | 5—8 | 0,5—5 | 0,5—1 |
| H_c , кА/м | 24—32 | 38—80 | 38—50 | 60—160 | 80—160 |
| B_r , Тл | 0,11—0,14 | 0,12—0,18 | 0,14—0,19 | 0,12—0,13 | 0,33 |
| B_s , Тл | 0,12—0,16 | 0,14—0,23 | 0,16—0,21 | 0,18 | 0,39 |
| $K_n = B_r/B_s$ | 0,80—0,88 | 0,80—0,87 | 0,91—0,98 | 0,65—0,71 | 0,85 |
| P_b , бит/мм | < 1300 | < 1700 | < 1500 | < 6700 | — |

В 1984 г. впервые промышленностью выпущены в качестве носителей магнитные диски для перпендикулярной магнитной записи, для которой требования легкости и высокой плотности записи друг другу не противоречат.

При перпендикулярной магнитной записи намагниченность направлена преимущественно перпендикулярно поверхности рабочего слоя, а разноименные полюсы намагниченных участков расположены на его противоположных сторонах. Поэтому поля от соседних участков с противоположной ориентацией намагниченности стабилизируют состояние перемагниченного участка (в отличие от продольной записи), что позволяет уменьшить минимальные размеры стабильных доменов. Существенно, что в отличие от продольной записи минимальный размер однородно намагниченной области (размер бита информации) не ограничен снизу требованиями к сигналу воспроизведения. Перпендикулярная запись позволила обеспечить в несколько раз более высокую плотность накопления информации по сравнению с продольной записью. Один из использованных для перпендикулярной записи материалов — феррит бария (табл. 12.2). Практически полученная плотность перпендикулярной записи на феррите бария составила примерно 6700 бит/мм.

К материалам с перпендикулярной магнитной анизотропией можно отнести материалы с цилиндрическими магнитными доменами (ЦМД). Их рабочий слой представляет собой монокристаллическую пленку феррита определенного состава (например, железиттриевый гранат $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) или аморфную пленку сплавов железа или кобальта с гадолинием. В отсутствие внешнего поля пленка делится на полосовые домены (рис. 12.3, а).

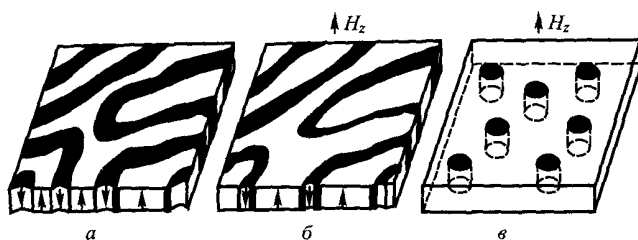


Рис. 12.3. Образование ЦМД

Таблица 12.2

Материалы с цилиндрическими магнитными доменами

| Материал | Свойства, особенности технологии или применения |
|---|---|
| Ортоферриты $RFeO_3$ (R — редкоземельный элемент, например Y, Sm, Eu, Eg) | Высокая подвижность доменных границ, прозрачность в красном свете ($\lambda = 0,6$ мкм). Плотность информации невелика: $10^3 - 10^4$ бит/см ² |
| Ферриты-гранаты $Y_3Fe_5O_{12}$ | Плотность информации выше: $10^5 - 10^6$ бит/см ² , но подвижность доменных границ ниже, чем у ортоферритов. Применяются в виде монокристаллических пленок |
| Аморфные магнитные пленки сплавов $Gd-Co$ и $Gd-Fe$ | Плотность информации до 10^9 бит/см ² . Относительно низкая стоимость. Недостатки — низкая термостабильность и низкое электрическое сопротивление |
| Гексагональные ферриты $BaFe_{12}O_{19}$ и др. | Высокая намагниченность насыщения. Субмикронные ЦМД, однако низкая подвижность, что ограничивает применение |

При приложении внешнего поля (H_z), перпендикулярного поверхности пленки (рис. 12.3, б), площадь доменов с направлением вектора намагниченности, противоположным этому полю, уменьшается. При определенном значении H_z эти домены превращаются в цилиндры, основания которых совмещены с поверхностью пленки (рис. 12.3, в). Эти цилиндрические домены могут передвигаться при приложении к пленке управляющего магнитного поля. Наличие или отсутствие домена в определенном месте пленки означает соответственно запись «1» или «0».

Разработаны способы, позволяющие генерировать и разрушать ЦМД, перемещать их в двух направлениях, фиксировать их наличие или отсутствие (считывать информацию). Емкость отдельного устройства (чипа) на ЦМД может составлять 10^5 бит. Чем меньше коэрцитивная сила, тем выше быстродействие ЦМД-устройства. Обычно H_c должна быть не больше 10 А/м.

Однако материалы с ЦМД не имеют широкого применения, поскольку не удалось достигнуть требуемого сочетания малых размеров и высокой подвижности доменов, с высокими значениями плотности записи информации и стабильностью (температурной и механической). Наиболее типичным представителем металлических носителей перпендикулярной магнитной записи являются микрокристаллические пленки $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}$, хотя интенсивно изучается и множество других сплавов (CoCrPt , $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$, $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ и др.).

Для характеристики перпендикулярной магнитной анизотропии используют константу одноосной магнитной анизотропии K_{ul} , которая характеризует энергию магнитной анизотропии $E = K_{ul} \sin^2 \varphi$, где φ — угол отклонения вектора спонтанной намагниченности от нормали. Энергия E минимальна при $\varphi = 0$. Пленки для перпендикулярной магнитной записи примерного состава $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}$ имеют микрокристаллическую структуру, состоящую из столбцов диаметром нескольких десятков нанометров, расположенных перпендикулярно плоскости пленки.

Требуемые магнитные свойства достигаются, если пленки обладают аксиальной кристаллической текстурой с осью гексагональной решетки (осью легкого намагничивания), расположенной вдоль нормали к пленке. Такая текстура формируется в процессе роста. Однако этого еще недостаточно для расположения вектора намагниченности перпендикулярно плоскости пленки. Константа магнитной анизотропии K_{ul} должна быть больше магнитостатической энергии, связанной с размагничивающим фактором N_{\perp} , в направлении к плоскости пленки: $K_{\perp} > (1/2)\mu_0 N_{\perp} M_s^2$. Поскольку для плоской пленки $N_{\perp} = 1$, то, используя фактор качества $Q = 2K_{ul}/(\mu_0 M_s^2)$, это условие записывают в виде $Q > 1$, а используя константу перпендикулярной анизотропии $K_{\perp} = K_{ul} - (1/2)\mu_0 M_s^2$ — в виде $K_{\perp} > 0$.

Изучая концентрационные зависимости намагниченности насыщения (рис. 12.4, *а*) и константы магнитной анизотропии сплавов системы $\text{Co}-\text{Cr}$ (рис. 12.4, *б*), становится понятно, почему оптимальный состав материала для перпендикулярной записи близок к $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}$. Сплавы с малым содержанием хрома из-за высокой намагниченности имеют отрицательную константу перпендикулярной анизотропии (фактор качества меньше 1) и намагниченность неперпендикулярна плоскости пленки. В сплавах с повышенным содержанием хрома мала намагниченность (при содержании хрома больше 25–28 % (ат.) сплавы при

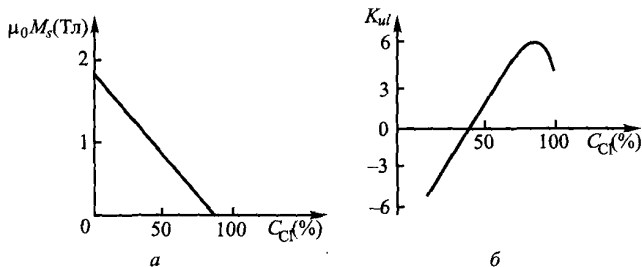


Рис. 12.4. Зависимости намагниченности насыщения (а) и константы анизотропии (б) сплавов Со—Ст от содержания хрома

комнатной температуре парамагнитны). В сплаве $\text{Co}_{78,5}\text{Cr}_{21,5}$ получена плотность записи 8000 бит/мм при уровне падения сигнала на 50 %. Важно отметить, что указанное значение плотности записи ограничено сверху не природой материала (минимальным размером домена), а разрешением использованной магнитной головки воспроизведения, которое определяется шириной ее главного магнитного полюса (в данном случае 0,25 мкм). Головка неспособна считывать информацию с носителя, который имеет размеры доменов намного меньше размера полюса головки. Поэтому совершенствование магнитных материалов для перпендикулярной магнитной записи шло вместе с развитием устройств и созданием новых методов записи и воспроизведения. Был разработан метод термомагнитной записи. Этот метод применяется на пленках, обладающих перпендикулярной анизотропией. Запись информации осуществляется путем кратковременного нагрева под воздействием лазерного участка пленки, находящегося в магнитном поле. Поле при этом подбирается с таким расчетом, чтобы при отсутствии нагрева пленки его величина была недостаточной для перемагничивания.

Только при достаточно высокой температуре — такой, что коэрцитивная сила уменьшается в 3—4 раза, пленка перемагничивается. Поэтому случайное воздействие магнитного поля не может исказить записанную информацию — для этого нужно одновременное воздействие магнитного поля и лазерного луча.

Минимальные размеры, соответствующие одному биту информации, определяются диаметром сфокусированного лазерного луча. В силу дифракционных ограничений на степень фокусировки сложно рассчитывать на то, что размер участка, несущего один бит информации, будет существенно меньше длины

волны записывающего лазера (обычно 0,78—0,82 мкм). Это ограничивает предельную плотность записи.

Считывание информации может осуществляться индукционным методом с помощью магнитных головок. Однако для описанных выше материалов с перпендикулярной анизотропией получил распространение магнитооптический метод. В этом методе воспроизведения информации поляризованный лазерный луч направляется на поверхность пленки. После отражения луч регистрируется фотоприемником. Благодаря эффекту Керра, угол поляризации светового луча при отражении изменяется в зависимости от направления намагниченности пленки.

Это позволяет различить области пленки с различной ориентацией намагниченности. В качестве рабочего слоя таких носителей (они называются магнитооптическими) должны применяться материалы с перпендикулярной анизотропией, характеризующиеся высоким значением угла магнитооптического вращения Керра (максимального угла вращения плоскости поляризации).

Различают два класса материалов для магнитооптических носителей с использованием термомагнитной записи: с записью в точке Кюри (T_c); с записью в точке компенсации (T_k).

Материалы первой группы должны иметь невысокую T_c , чтобы лазерный луч вызвал необходимое снижение коэрцитивной силы под влиянием повышения температуры до критической для магнитного упорядочения.

Материалы второй группы имеют высокую T_c и термомагнитная запись осуществляется, когда температура в пятне, нагретом лучом лазера, поднимется настолько выше T_k , что коэрцитивная сила становится достаточно низкой для перемагничивания.

Материалами, в наибольшей степени удовлетворяющими всем перечисленным требованиям, являются аморфные пленки, полученные из сплавов редкоземельных элементов (тербия, гадолиния, диспрозия) с переходными металлами (железом, кобальтом), например $Tb_{28}Fe_{50}Co_{22}$. Конкретное содержание компонентов подбирают исходя из условия близости температуры компенсации к 20 °С (при этом коэрцитивная сила максимальна и сильно уменьшается при нагреве), максимального угла вращения плоскости поляризации (максимальный сигнал воспроизведения) и наибольшего фактора качества Q .

В 1990-е годы для осуществления сверхплотной записи информации были созданы принципиально новые головки воспроизведения на основе гигантского магниторезистивного эф-

фекта (ГМР-эффекта) и многослойные нанокристаллические пленочные структуры с антиферромагнитной связью.

Параллельно с созданием новых материалов носителей информации, направленными на минимизацию размеров доменов, а значит и на увеличение плотности записи информации, были разработаны новые материалы для устройств записи и воспроизведения, имеющие более высокую разрешающую способность, чем традиционные магнитные головки. Результатом этого явился метод термомагнитной записи. Запись осуществляется в магнитном поле при кратковременном лазерном нагреве участка пленки. Считывание информации основано на магнитооптическом эффекте: угол поляризации отраженного от поверхности пленки лазерного луча изменяется в зависимости от направления намагниченности пленки. Рабочий слой таких магнитооптических (лазерных) носителей выполняется из аморфных сплавов РЗМ-кобальт или РЗМ-железо.

В настоящее время повышение плотности записи информации связывается с развитием наноразмерных кристаллических структур, а запись и воспроизведение — с созданием считывающих головок, принцип работы которых основан на гигантском магниторезистивном эффекте, который позволяет регистрировать очень слабые магнитные поля.

Контрольные вопросы

1. Что собой представляют металлические магнитно-мягкие материалы? Каковы особенности их структуры и обработки?
2. Что собой представляет железо как магнитно-мягкий материал?
3. Каковы особенности и основные виды электротехнической стали?
4. Охарактеризуйте основные виды железоникелевых сплавов.
5. Каковы преимущества и недостатки железокобальтовых сплавов?
6. Где применяются железоалюминиевые сплавы?
7. Что собой представляют магнитно-мягкие ферриты; каковы их преимущества и недостатки по сравнению с металлическими магнитно-мягкими материалами?
8. Каковы особенности магнитодиэлектриков?
9. Что собой представляют металлические магнитно-твердые материалы? Каковы особенности их структуры и обработки?
10. Каким параметром характеризуется качество магнитно-твердого материала?
11. Охарактеризуйте способы получения высокой коэрцитивной силы в литых магнитах на основе Fe—Al—Ni и деформируемых магнитах.
12. Каковы особенности магнитно-твердых сплавов на основе редкоземельных металлов?
13. Какие ферриты используют в качестве магнитно-твердых материалов?
14. Что собой представляют металлопорошковые материалы?

15. Каким требованиям должны отвечать материалы, используемые для магнитных носителей информации?
16. От чего зависит плотность записи информации?
17. В чем преимущество перпендикулярной магнитной записи по сравнению с продольной?
18. Какие материалы применяются для перпендикулярной магнитной записи?
19. Что собой представляют материалы с цилиндрическими магнитными доменами?
20. В чем суть метода термомагнитной записи?
21. Каким требованиям должны отвечать материалы для магнитооптических носителей с использованием термомагнитной записи?

ГЛАВА 13. КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Основные требования, предъявляемые к конструкционным материалам, — высокая механическая прочность и пластичность. В зависимости от области применения материалов добавляются дополнительные требования: коррозионная стойкость, низкая плотность, низкая или высокая тепло- и электропроводность, радиационная стойкость и др.

Конструкционные материалы подразделяют на металлические и неметаллические.

Металлические конструкционные материалы

В этих материалах обычно сочетаются высокая прочность и пластичность; по сравнению с неметаллическими они тяжелее (имеют более высокую плотность), дороже, имеют большую тепло- и электропроводность.

Чистые металлы практически не используют в качестве конструкционных материалов, для этой цели применяют в основном металлические сплавы из-за возможности регулирования их свойств путем изменения концентрации компонентов, легирования, термообработки и т. д.

К металлическим конструкционным материалам относятся: черные, т.е. на основе железа (стали, чугуны); цветные на основе меди, алюминия, магния, титана; тугоплавкие на основе вольфрама, молибдена, ниобия, ванадия, циркония; припои.

Сплавы системы железо — углерод

Сплавы железо — углерод, содержащие меньше 2,14 % углерода, являются сталями. Если же в сплавах содержится больше 2,14 % углерода, то такие сплавы называются чугунами. Фазовая диаграмма Fe—C позволяет определить строение и свойства углеродистых сталей при различном содержании в них углерода и различных температурах. Она используется также при выборе режимов термообработки и обработки давлением. Общий вид диаграммы состояния Fe—C приведен на рис. 13.1.

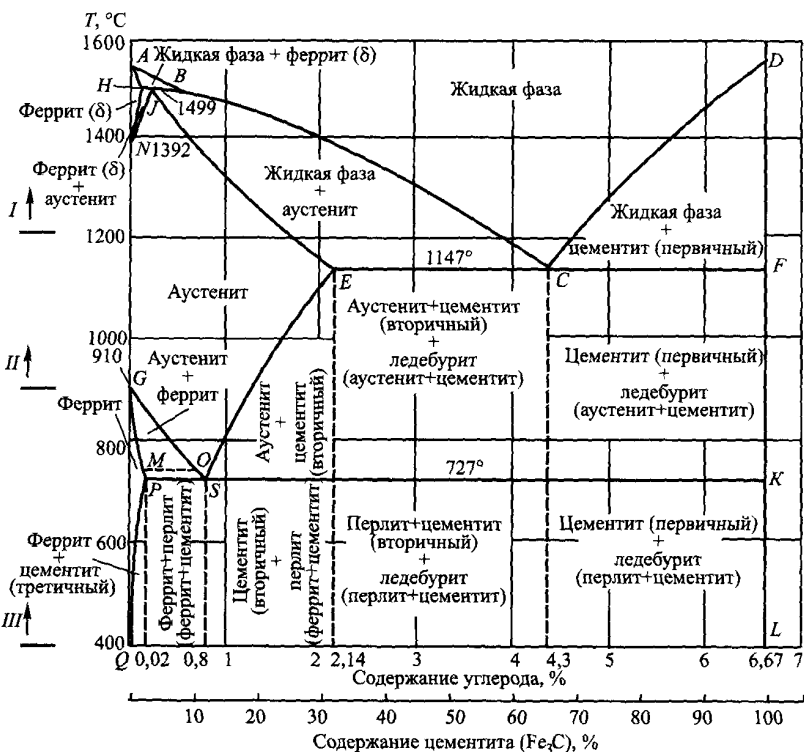


Рис. 13.1. Диаграмма состояния железо — углерод

Компоненты системы железо — углерод. Железо относится к металлам, имеющим полиморфные превращения, т. е. оно способно менять тип кристаллической решетки при изменении температуры. Кривая охлаждения чистого железа представлена на рис. 13.2.

Выше 1539 °С — железо находится в жидком состоянии; при 1539 °С начинается кристаллизация Fe. Наличие горизонтальной площадки на кривой охлаждения обусловлено выделением теплоты при кристаллизации.

В интервале 1539—1392 °С идет процесс охлаждения Fe_δ, имеющего ОЦК решетку. Существование площадки при 1392 °С связано с полиморфным превращением Fe_δ → Fe_γ.

В интервале 1392—911 °С происходит охлаждение Fe_γ, имеющего ГЦК решетку. Наличие площадки при 911 °С связано с переходом Fe_γ → Fe_α.

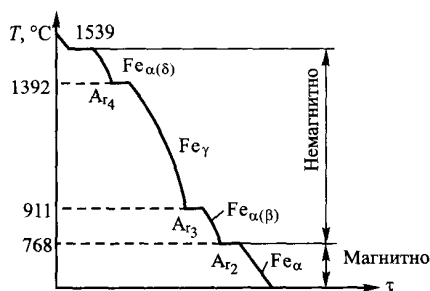


Рис. 13.2. Кривая охлаждения чистого железа

Ниже 911 °С происходит охлаждение Fe_{α} , имеющего ОЦК решетку.

Наличие площадки при 768 °С (точка Кюри Fe (Θ_c)) обусловлено перестройкой электронных оболочек атомов железа. Выше 768 °С железо парамагнитно, ниже — ферромагнитно.

Углерод в сплавах с железом образует химическое соединение Fe_3C — карбид железа (*цементит*), содержащий 6,67 % С. Поскольку в сплавах химическое соединение, так же как и чистый элемент, является компонентом, и так как на практике используют сплавы, содержащие < 5 % С, то в дальнейшем будем рассматривать лишь часть системы Fe—С, а именно Fe— Fe_3C .

Структурные составляющие системы. Аустенит (назван в честь английского ученого Р. Аустена) — твердый раствор углерода в γ -железе, имеет кристаллическую решетку ГЦК. Аустенит немагнитен, пластичен, обладает большей плотностью, чем феррит. Обозначается аустенит А, γ или $Fe_{\gamma}(C)$. Область аустенита — *NJESG* (см. рис.13.1).

Феррит — твердый раствор углерода в α -, β - или δ -железе. Соответственно различают α -феррит (или просто феррит), β -феррит, δ -феррит. Максимальная растворимость углерода в α -феррите не более 0,02 % при 727 °С (точка *P*). Обозначается феррит как $Fe_{\alpha}(C)$, либо буквами Φ или α . Он имеет кристаллическую решетку ОЦК. Он характеризуется малой твердостью и прочностью, в то же время мягок, пластичен (табл. 13.1). При температурах выше точки Кюри (768 °С) феррит (β) немагнитен, ниже (α) — магнитен. Область феррита ограничивается линиями *GPQ* и *AHN*.

Механические свойства структурных составляющих диаграммы Fe—C

| Структурные составляющие | Механические свойства | | | |
|--------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|---------------|
| | предел прочности, σ_v , МПа | относительное удлинение δ , % | относительное сужение ψ , % | твердость, НВ |
| Феррит | 200—300 | 30—50 | 60—75 | 50—90 |
| Аустенит | 500—600 | 40—50 | — | 170—200 |
| Цементит | 29,4 | 0 | 0 | 750—1000 |
| Перлит | 840—880 | 9—12 | 10—15 | 190—230 |

Цементит Fe_3C (Ц) имеет сложную ромбическую решетку с плотной упаковкой атомов, высокую твердость и низкую пластичность; не имеет полиморфных превращений, способен образовывать твердые растворы замещения. Углерод в них замещается атомами неметаллов (N, O), а железо — атомами карбидообразующих металлов (Mn, Cr, Mo, W и др.). Различают первичный, вторичный и третичный цементит. Выделяющийся из феррита цементит называется третичным в отличие от первичного цементита, выделяющегося из жидкости, и вторичного цементита, выделяющегося из аустенита.

Перлит — механическая смесь кристаллов феррита и цементита ($\text{П} = \text{Ф} + \text{Ц}$), образуется из аустенита, содержащего 0,8 % C, в результате эвтектоидного распада при постоянной температуре, равной 727 °C.

Ледебурит — механическая смесь, состоящая из аустенита и цементита при температуре выше 727 °C (в этом случае ледебурит образуется из эвтектики, содержащей 4,3 % C) и из перлита и цементита — при температуре ниже 727 °C. При 727 °C происходит эвтектоидный распад аустенита, содержащего 0,8 % C, с образованием перлита. Поэтому ледебурит при температуре ниже 727 °C состоит из перлита и цементита.

Фазами в системе Fe— Fe_3C являются: жидкий раствор углерода в железе; аустенит; цементит; феррит α , β или δ .

Ледебурит и перлит являются двухфазными гетерогенными структурами, остальные — однофазными гомогенными.

При этом в температурном интервале 0—727 °C в интервале концентраций 0,02—6,67 % C все сплавы состоят из двух фаз — феррита и цементита.

Линии и точки диаграммы (см. рис. 13.1, табл. 13.2): ABCD — линия ликвидуса (AB — линия начала кристаллизации δ -феррита, BC — линия начала кристаллизации аустенита,

CD — линия начала кристаллизации первичного цементита Fe_3C ;

АНJECF — линия солидуса (*АН* — линия окончания кристаллизации δ -феррита, *HJ* — часть линии перитектического равновесия, *JE* — линия окончания кристаллизации аустенита, *ECF* — эвтектическая линия). Эвтектика представляет собой механическую смесь кристаллов аустенита состава точки *E* (2,14 % C) и цементита состава точки *F* (6,67 % C) и образуется из жидкого раствора, содержащего 4,3 % C при постоянной температуре, равной 1147 °С. Эвтектическая реакция: $J_C \rightarrow L(A_E + C_F)$;

HN и *JN* — соответственно линии начала и окончания полиморфного превращения δ -феррита в аустенит;

HJB — перитектическая линия, или линия равновесия, трех фаз. В процессе охлаждения, при 1499 °С, происходит взаимодействие жидкой фазы состава точки *B* (0,5 % C) с кристаллами δ -феррита состава точки *H* (0,1 % C) с образованием новой фазы аустенита состава точки *J* (0,16 % C). Перитектическая реакция: $J_B + \delta\text{-}F_H \rightarrow A_J$;

PSK — эвтектоидная линия. При 727 °С происходит эвтектоидное превращение: аустенит состава точки *S* (0,8 % C) распадается на смесь феррита состава точки *P* (0,02 % C) и цементита состава точки *K* (6,67 % C) — перлит. Эвтектоидная реакция: $A_S \rightarrow P(\Phi_P + C_K)$. Превращение аустенита в перлит является диффузионным процессом и сопровождается перемещением углерода на значительные (по сравнению с периодом кристаллической решетки) расстояния.

Разница между эвтектоидом и эвтектикой состоит в том, что эвтектика образуется из жидкого раствора по линии *ECF*, а эвтектоид — из твердого раствора по линии *PSK*. Эвтектический сплав (ледебурит) образуется при содержании 4,3 % C, эвтектоидный сплав (перлит) содержит 0,8 % C.

GS и *GP* — соответственно линии начала и окончания полиморфного превращения аустенита в феррит;

SE — линия ограниченной растворимости углерода в аустените или линия начала выделения вторичного цементита из аустенита;

MO — линия магнитного превращения феррита;

PQ — линия ограниченной растворимости углерода в феррите или линия начала выделения третичного цементита из феррита;

DFKL — линия цементита.

Основные точки диаграммы железо — углерод

| Обозначение | Температура, °С | Концентрация углерода, % | Обозначение | Температура, °С | Концентрация углерода, % |
|-------------|-----------------|--------------------------|-------------|-----------------|--------------------------|
| <i>A</i> | 1539 | 0 | <i>C</i> | 1147 | 4,3 |
| <i>B</i> | 1499 | 0,5 | <i>G</i> | 911 | 0 |
| <i>H</i> | 1499 | 0,1 | <i>S</i> | 727 | 0,8 |
| <i>J</i> | 1499 | 0,16 | <i>K</i> | 727 | 6,67 |
| <i>N</i> | 1392 | 0 | <i>Q</i> | ~ 400 | 0,01 |
| <i>E</i> | 1147 | 2,14 | <i>L</i> | ~ 400 | 6,67 |
| <i>F</i> | 1147 | 6,67 | <i>P</i> | 727 | 0,02 |
| <i>D</i> | ~ 1600* | 6,67 | | | |

* Точную температуру плавления цементита сложно определить пирометрически, поскольку он, являясь неустойчивым химическим соединением, в процессе нагрева разлагается уже при температуре около 1100 °С, выделяя свободный углерод, что искажает результаты опытов. По косвенным данным, температура плавления цементита около 1600 °С.

Рассмотрим кристаллизацию некоторых сплавов системы железо — углерод с различным содержанием углерода на упрощенной (без области перитектического превращения) диаграмме (рис. 13.3): 0,4 % С (сплав I—I) — доэвтектоидная сталь; 1,5 % С (сплав II—II) — заэвтектоидная сталь; 2,5 % С (сплав III—III) — доэвтекктический чугуи.

Кривая охлаждения доэвтектоидной стали (сплав I—I), содержащей 0,4 % С, показана на рис. 13.4. Выше точки *I* сплав находится в жидком состоянии.

При температуре T_1 (точка *I*) — начинается кристаллизация аустенита (*A*), в жидкости появляются первые кристаллы твердой фазы *A*. На участке кривой охлаждения *I*—2 идет процесс образования в жидкости первичных кристаллов аустенита, сопровождающийся непрерывным изменением состава жидкой фазы и происходящий при переменной температуре.

Максимальная растворимость С в Fe_γ наблюдается в точке *E* (см. рис. 13.3) и составляет 2,14 %. При T_2 (точка 2) кристаллизация аустенита заканчивается (жидкая фаза исчезает). В интервале температур T_1 — T_2 состав аустенита меняется по линии солидуса *I*'—2 (см. рис. 13.3), а состав жидкости — по линии ликвидуса *I*—2'.

В интервале T_2 — T_3 (точки 2—3) происходит охлаждение аустенита.

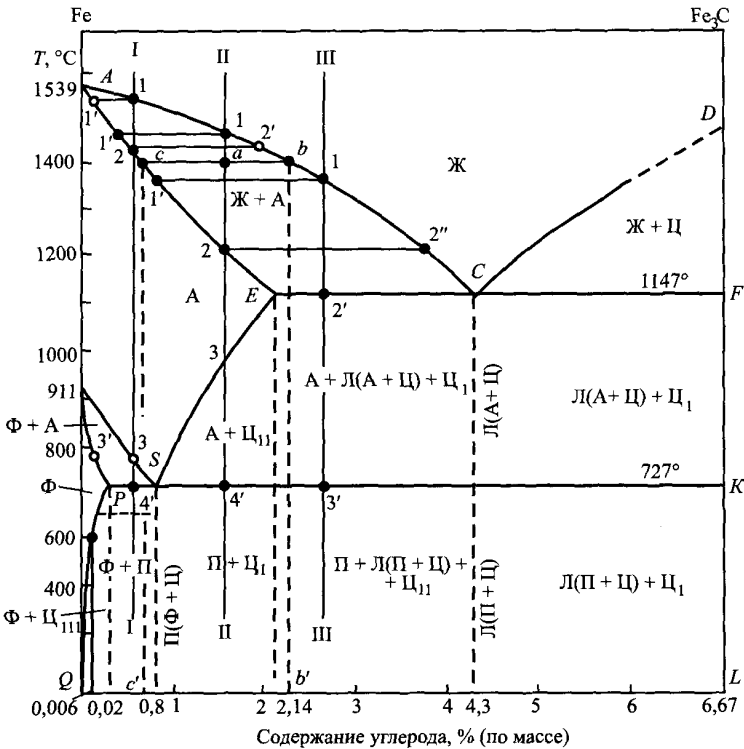


Рис. 13.3. Упрощенная диаграмма железо — углерод

В интервале T_3-T_4 (точки 3—4) происходит превращение аустенита, изменяющего свой состав по линии 3—S (см. рис. 13.3), в феррит, состав которого меняется по линии 3'—P.

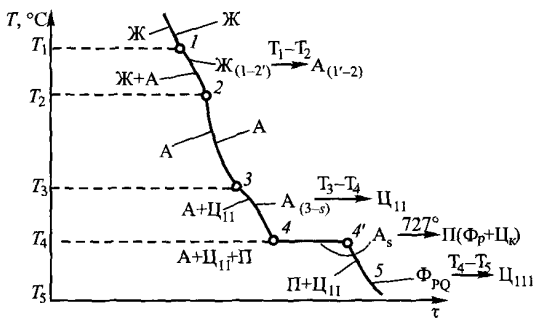


Рис. 13.4. Кривая охлаждения доэвтектоидной стали (сплава I—I) (0,4 % С)

При $T_4 = T_{\text{эвт}} = 727^\circ\text{C}$ аустенит эвтектоидного состава (0,8 % С) переходит в перлит. При этом кривая охлаждения имеет площадку (4—4'). В системе три фазы: аустенит, феррит и цементит (перлит фазой не является). По правилу фаз число степеней свободы $S = 2 - 3 + 1 = 0$ (система нонвариантна).

При дальнейшем понижении температуры от T_4 до комнатной (на участке 4'—5, точка S на рис. 13.3 не показана) из феррита выделяется третичный цементит. Растворимость углерода в феррите $\text{Fe}_\alpha(\text{C})$ уменьшается по линии PQ диаграммы состояния. На этом участке кривой охлаждения структура стали состоит из перлита, феррита и третичного цементита.

Кривая охлаждения заэвтектоидной стали (сплава II—II), содержащей 1,5 % С, показана на рис. 13.5. До температуры T_3 все превращения аналогичны рассмотренным выше для доэвтектоидной стали.

В интервале $T_3 - T_4$ (точки 3—4) концентрация углерода в аустените изменяется по линии ограниченной растворимости 3—S. В системе две фазы: аустенит и вторичный цементит.

При T_4 происходит эвтектоидное превращение аустенита в перлит. Ниже T_4 происходит выделение третичного цементита из феррита; состав меняется по линии PQ (см. рис. 13.3). На этом участке кривой охлаждения структура стали состоит из перлита, вторичного и третичного цементита.

Кривая охлаждения доэвтектического чугуна (сплава III—III), содержащего 2,5 % С, показана на рис. 13.6.

До T_1 происходит охлаждение жидкого сплава. В интервале $T_1 - T_2$ кристаллизуется аустенит.

На площадке 2—2' при $T_2 = 1147^\circ\text{C}$ из жидкости образуется эвтектика ледебурит. На участке 2'—3 в температурном интерва-

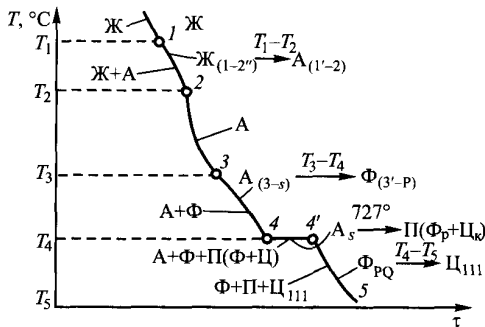


Рис. 13.5. Кривая охлаждения заэвтектоидной стали (сплава II—II) (1,5 % С)

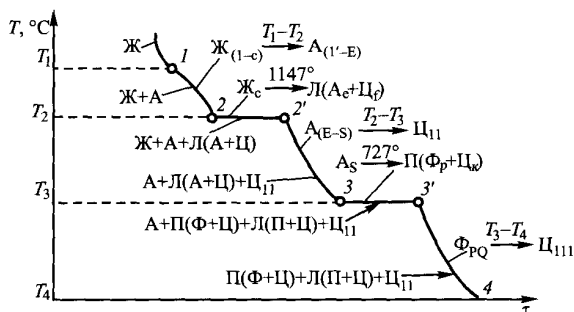


Рис. 13.6. Кривая охлаждения доэвтектического чугуна (сплава III—III) (2,5 % C)

ле T_2-T_3 из аустенита выделяется вторичный цементит. Растворимость углерода в аустените уменьшается по линии ES диаграммы состояния.

На площадке $3-3'$ при 727°C аустенит, содержащий 0,8 % C, переходит в перлит (эвтектическое превращение).

Ниже T_3 на участке $3'-4$ из феррита, входящего в структуру перлита, выделяется третичный цементит.

Стали

Как отмечалось выше, сталями называются сплавы железо — углерод с содержанием углерода менее 2,14 %. В зависимости от количества углерода стали делят на доэвтектидные (до 0,8 %C), эвтектидные (0,8 %C) и заэвтектидные (свыше 0,8 %C).

Углерод в сталях является главным элементом, от содержания которого зависят их свойства. С увеличением концентрации углерода повышаются прочность и твердость, снижаются пластичность и ударная вязкость сталей.

Постоянные примеси — это элементы, всегда присутствующие в любой стали. Их следует отличать от легирующих элементов, которые специально вводят в сталь для придания ей требуемых свойств. К полезным примесям относятся Mn, Si; к вредным, как правило, S, P, O.

Марганец (до 0,8 %), **кремний** (до 0,4 %) обычно используют для раскисления стали, т.е. для удаления вредных включений FeS и FeO. При этом повышается прочность, а Si — повышает также и твердость стали. Содержание этих элементов в специальных легированных сталях может быть более высоким для получения тех или иных особых свойств.

С е р а (ее содержание в стали не должно превышать 0,05 %), к и с л о р о д (его должно быть в стали не более 0,06 %) вызывают красноломкость стали (образование трещин и разрушение стали при горячей обработке давлением). FeS и FeO образуют с Fe легкоплавкие и хрупкие эвтектики (Fe + FeS), (Fe + FeO), располагающиеся по границам зерен. Они плавятся при температурах порядка 1000 °С (т. е. в районе температур красного каления стали). В то же время горячая обработка сталей давлением (ковка, штамповка, прокатка и др.) производится при ~ 1200 °С. Поэтому плавление эвтектик, вызывающее нарушение связи между зернами металла, приводит к трещинообразованию при деформации и в конечном итоге к разрушению стали. Вредное влияние серы и кислорода устраняют введением в сталь марганца и кремния, которые образуют соответствующие тугоплавкие сульфиды и оксиды, располагающиеся в теле зерна.

Ф о с ф о р (допустимое содержание до 0,09 %) растворяется в феррите, снижая его пластичность и приводя к хладноломкости стали (разрушению при холодной пластической деформации).

В то же время фосфор и сера, несколько снижая механические свойства сталей, улучшают обрабатываемость их резанием. Стали с повышенным содержанием S и P называются автоматными.

Углеродистые стали являются наиболее широко используемыми в промышленности железоуглеродистыми сплавами. По содержанию углерода они подразделяются на:

- низкоуглеродистые (до 0,25 % C); такие стали дешевы, недефицитны, пластичны, хорошо свариваются, имеют удовлетворительные литейные свойства и коррозионную стойкость;
- среднеуглеродистые (0,3—0,7 %C) — более прочные, хуже свариваются и обрабатываются давлением; улучшение механических свойств достигается термообработкой;
- высокоуглеродистые (0,8—1,4 %C) — непластичны, хрупки, имеют высокую твердость.

По назначению углеродистые стали делятся на конструкционные и инструментальные.

Конструкционные стали (до 0,6 %C) образуют две группы: строительные (до 0,25 % C) имеют невысокую прочность и хорошую пластичность; машиностроительные (0,3—0,6 % C) имеют более высокую прочность, по сравнению со строительными сталями.

Инструментальные стали (0,6—1,4 % C) применяются для изготовления, например, режущего инструмента, штампов и др.

По качеству стали подразделяются на стали обыкновенного качества и качественные. Стали обыкновенного качества составляют три группы:

- группа А — сталь поставляется потребителю только по механическим характеристикам; химический состав не гарантирован, поэтому ее нельзя подвергать горячей обработке. Маркируется Ст0, 1, 2,... Чем больше цифра, тем выше прочность;
- группа Б — сталь поставляется потребителю по химическому составу, ее можно подвергать горячей обработке. Маркируется БСт0, 1, 2,... Чем больше цифра, тем выше содержание углерода;
- группа В — сталь применяется для сварных изделий с гарантированным химическим составом и механическими свойствами. Имеет механические свойства, аналогичные стали той же марки группы А, а химические свойства — стали той же марки группы Б.

Стали обыкновенного качества содержат до 0,05 % S и до 0,045 % P. Сталь качественная поставляется потребителю после термообработки или после горячей обработки давлением (прокат); имеет лучшее сочетание прочности и пластичности, чем сталь обыкновенного качества. Стали качественные содержат до 0,04 % S и до 0,035 % P; маркируются по содержанию углерода. Например, сталь 45 содержит 0,45 % C.

Высококачественная сталь содержит не более 0,025% S и 0,025 % P, а особовысококачественная — соответственно до 0,015 % S и до 0,025 % P.

Термическая обработка стали

Термообработка (ТО) любого сплава заключается в его нагреве до заданной температуры (T_{\max}), выдержке при этой температуре в течение определенного времени (τ_B) и охлаждении с определенной скоростью ($v_{\text{охл}}$).

Целью термообработки является получение заданного сочетания свойств, которые определяются структурой сплава. Для правильного выбора и проведения ТО необходимо знать, какие превращения претерпевают сплавы при изменении температуры и как на эти превращения влияют T_{\max} , τ_B , $v_{\text{охл}}$.

При выборе режима ТО стали пользуются диаграммой железо — углерод. Участок этой диаграммы с общепринятыми обозначениями («стальной» угол) приведен на рис. 13.7.

Значения температуры, при которых происходят изменения в структуре стали, называются критическими точками. Критиче-

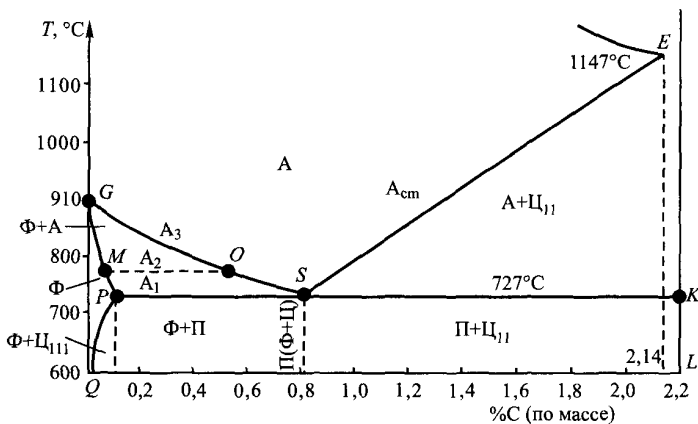


Рис. 13.7. Нижняя левая часть диаграммы состояния железо — углерод с обозначением критических точек

ские точки обозначаются буквами А с индексами «с» — при нагревании и «г» — при охлаждении. Индексы 1, 2, 3 обозначают порядковый номер превращения. Температуры превращений при нагревании и охлаждении одного и того же сплава не совпадают из-за инерционности диффузионных процессов (гистерезис), кроме A_{c_2} и A_{r_2} (магнитное превращение). Превращения, происходящие в критических точках:

A_1 — критические точки, лежащие на линии PSK , $T = 727^\circ\text{C}$.

При нагреве (A_{c_1}) перлит превращается в аустенит ($\Pi \rightarrow A$), при охлаждении (A_{r_1}) — аустенит превращается в перлит ($A \rightarrow \Pi$);

A_2 — критические точки, лежащие на линии магнитного превращения MO ;

A_3 — критические точки, лежащие на линии GOS . При нагреве (A_{c_3}) — критические точки соответствуют концу превращения феррита в аустенит ($\Phi \rightarrow A$), при охлаждении (A_{r_3}) — началу выделения феррита из аустенита ($A \rightarrow \Phi$);

A_{cm} — критические точки, лежащие на линии SE , соответствуют концу растворения (или началу выделения) избыточного цементита. Выше температуры A_{cm} будет только аустенит, содержание углерода в котором соответствует его содержанию в стали.

Основные виды термообработки стали. К основным видам относятся: отжиг, нормализация, гомогенизация, закалка, отпуск.

Отжиг, нормализация и гомогенизация заключаются в нагревании стали выше A_{c3} , применяются для устранения дефектов структуры, образованных в результате литья,ковки и других операций, а гомогенизация — для выравнивания состава по объему зерна. При этом в случае отжига производится медленное охлаждение вместе с печью, при нормализации — охлаждение на воздухе, при гомогенизации — выдержка в течение очень длительного времени ($\tau_v \sim$ несколько недель). Все эти виды обработки обычно являются промежуточными технологическими операциями для последующих обработок, хотя иногда бывают и финишными. В результате отжига сталь имеет высокую пластичность и низкую твердость. В доэвтектоидной стали образуется мелкозернистая феррито-перлитная структура. После нормализации пластичность ниже, чем после отжига.

Закалка — нагревание стали выше A_{c3} с резким охлаждением в закалочных средах (вода, масло, растворы солей и т. д.). Целью закалки является получение высокой прочности и твердости сплава. Пластичность после закалки очень низка.

Отпуск — нагревание закаленной стали ниже A_{c1} , выдержка и охлаждение проводятся после закалки для устранения внутренних напряжений и повышения пластичности.

Для подробного рассмотрения видов термообработки проанализируем в качестве примера диаграмму изотермического превращения аустенита в доэвтектоидной стали, или так назы-

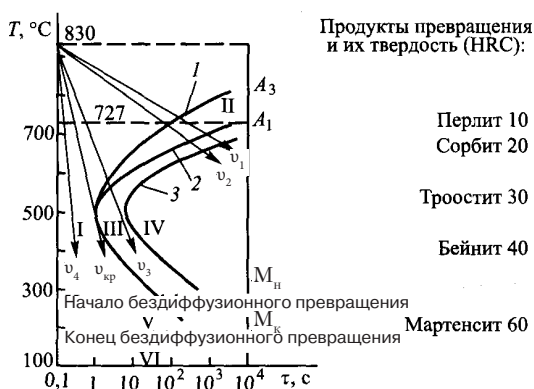


Рис. 13.8. Диаграмма изотермического превращения аустенита в доэвтектоидной стали:

1 — начало выделения феррита; 2 — начало превращения $A \rightarrow П$; 3 — окончание превращения $A \rightarrow П$

ваемые C-образные кривые (рис. 13.8). Горизонтальные линии на диаграмме соответствуют следующим критическим точкам: A_1 — температура 727 °С; A_3 — температура образования избыточного феррита; M_n и M_k — соответственно температуры начала и конца бездиффузионного превращения аустенита в мартенсит.

Кривые 2 и 3 на диаграмме соответственно определяют начало и окончание диффузионного превращения аустенита в перлит.

Структурные области: I — переохлажденный аустенит; II — переохлажденный аустенит + избыточная фаза (Ф или C_{II}); III — переохлажденный аустенит + продукты его превращения (феррито-цементитные смеси); IV — продукты превращения аустенита; V — переохлажденный аустенит + мартенсит; VI — мартенсит + остаточный аустенит.

Выше изгиба C-образной кривой происходит перлитное превращение переохлажденного аустенита, которое имеет кристаллизационный характер, и по своему механизму является диффузионным. При этом практически однородный по содержанию углерода аустенит распадается с образованием феррита (почти чистое железо) и цементита, содержащего 6,67 % С, т. е. состоит из фаз, имеющих различную концентрацию углерода. Ведущей, в первую очередь возникающей, фазой является цементит. Вследствие роста частиц цементита прилегающий к нему объем аустенита обедняется диффундирующим углеродом, снижает свою устойчивость и испытывает полиморфное $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение. При этом кристаллы феррита зарождаются на границе с цементитом, который облегчает этот процесс. В результате этого диффузионного превращения образуются пластинчатые структуры эвтектоидного типа, которые часто называют перлитом, сорбитом и трооститом (или соответственно грубо-, средне- и тонкодифференцированным перлитом). Они представляют собой феррито-цементитные смеси, состоящие из пластинок феррита и пластинок цементита, отличающиеся дисперсностью частиц цементита. Дисперсность зависит главным образом от степени переохлаждения (ΔT) — разности между теоретической и фактической температурами кристаллизации. Увеличение степени переохлаждения ведет к уменьшению скорости диффузии углерода и измельчению феррито-цементитной структуры. Чем тоньше получаемая феррито-цементитная структура, т.е. чем меньше Δ_0 (усредненная сумма толщин двух пластинок феррита и цементита), тем выше твердость (табл. 13.3).

Влияние степени переохлаждения аустенита на величину дисперсности и твердость феррито-цементитной структуры

| Температура, °С | 700–650 | 650–600 | 600–450 |
|------------------|---------|----------|----------|
| Структура | Перлит | Сорбит | Троостит |
| Δ_0 , мкм | 0,6–1,0 | 0,25–0,3 | 0,1–0,15 |
| Твердость, HRC | 10 | 20 | 30 |

В перлите более крупные пластинки или зерна цементита хорошо видны в оптическом микроскопе. В сорбите они мельче и едва различимы с помощью обычного металлографического микроскопа. Цементитные частицы в троостите можно обнаружить только при большом увеличении с помощью электронного микроскопа.

При значительном переохлаждении аустенита ниже M_n происходит бездиффузионное превращение аустенита в мартенсит. В интервале 450–300 °С происходит смешанное превращение (бездиффузионное + диффузионное), в результате которого образуется структура бейнит. Бейнит углеродистой стали представляет собой еще более мелкодисперсную смесь феррита и цементита по сравнению с трооститом, однако в бейните феррит пересыщен углеродом; этим бейнит отличается от перлита и других структур, образующихся в верхней части диаграммы.

Наклонные линии на рис. 13.8 соответствуют различным скоростям охлаждения, при этом чем выше скорость охлаждения, тем больше наклон. При скорости охлаждения v_1 из аустенита сначала выделяется феррит, затем остаток аустенита распадается на феррито-цементитную смесь в интервале температур, близких к равновесной температуре A_1 . Это самая низкая скорость охлаждения (соответствующая охлаждению вместе с печью), которая приводит к образованию крупнозернистой структуры феррита и перлита. Такая термообработка соответствует отжигу.

Скорость охлаждения v_2 соответствует охлаждению на воздухе. Распад аустенита происходит в более низком интервале температур, что приводит к образованию более мелкозернистой структуры феррита и сорбитообразного перлита. Такая термообработка соответствует нормализации.

Скорость охлаждения v_3 соответствует закалке в масле. При этом происходит частичный распад аустенита на феррито-цементитную смесь (троостит), так как пересекается только линия начала распада аустенита. Остаток аустенита переохлаждается до

температур мартенситного превращения с образованием мартенсита. Структура стали после окончательного охлаждения состоит из троостита и мартенсита.

Дальнейшее увеличение скорости охлаждения приводит только к образованию мартенсита. Минимальная скорость, при которой образуется мартенситная структура, называется критической — $v_{кр}$ (линия, касательная к выступу С-образной кривой).

Скорость охлаждения v_4 (больше $v_{кр}$) соответствует закалке в воде с образованием структуры мартенсита.

Мартенсит (М) — структурная составляющая, которая образуется из аустенита $A = Fe_\gamma(C)$ при высокой скорости охлаждения. Диффузия углерода при низкой температуре не происходит, поэтому образуется пересыщенный твердый раствор углерода в α -железе — мартенсит. Мартенситное превращение является бездиффузионным. Вследствие большого пересыщения углеродом кристаллическая решетка искажается, переходя из кубической в тетрагональную. Таким образом, мартенсит имеет тетрагонально-искаженную кристаллическую решетку α -железа, при этом один период решетки больше другого, $c > a$ (рис. 13.9).

Мартенситное превращение, так же как и любое фазовое превращение, подчиняется термодинамическим закономерностям. Из термодинамики следует, что наиболее устойчивой (стабильной) является фаза с меньшей свободной энергией.

Из рис. 13.10 видно, что мартенсит при всех температурах имеет большую свободную энергию, чем перлит. При этом перлит является *равновесной* структурой, образующейся при *медленном охлаждении* аустенита, а мартенсит — *неравновесной* (метастабильной). Отметим, что именно поэтому на фазовой диаграмме равновесия железо — углерод мартенсит отсутствует

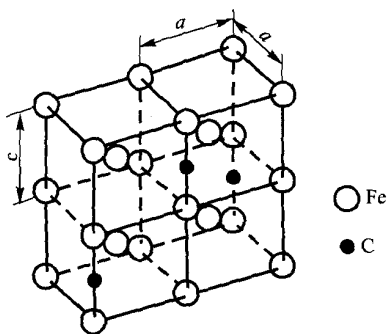


Рис. 13.9. Кристаллическая структура мартенсита

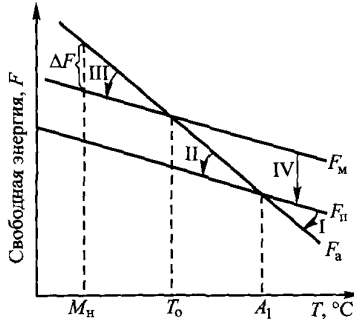


Рис. 13.10. Температурные зависимости свободной энергии структур аустенита (F_a), мартенсита (F_m) и перлита (F_p)

(см. рис. 13.1). Мартенсит образуется только при закалке — *резком охлаждении* (когда диффузионный распад аустенита подавлен) до температур $T < T_0$, т. е. когда $F_m < F_a$ (T_0 — температура термодинамического равновесия двух фаз — аустенита и мартенсита). Таким образом, для образования мартенсита необходимо переохлаждение $\Delta T = T_0 - M_n$ ($\Delta T \approx 200$ $^{\circ}\text{C}$). Это переохлаждение также обуславливает и накопление внутренних напряжений.

Мартенсит имеет очень высокую прочность и твердость и низкую пластичность из-за наличия больших остаточных напряжений и искажений решетки, которые возникают из-за избыточного растворения углерода в решетке α -железа.

Степень тетрагональности мартенсита (отношение периодов решетки c/a) немногим больше единицы, линейно увеличивается с повышением концентрации растворенного углерода, при этом повышается и твердость стали.

Мартенсит является основной структурой закаленной стали. Сталь, закаленная на мартенсит, обладает высокой твердостью, но отличается низкими значениями пластичности и ударной вязкости.

После закалки сталь имеет неустойчивую структуру мартенсита и остаточного аустенита, поэтому сталь будет стремиться перейти в более устойчивое состояние с минимальным уровнем свободной энергии.

Оба твердых раствора — мартенсит и остаточный аустенит — распадаются на феррито-цементитную смесь. Процесс перехода стали в более устойчивое состояние, при котором происходит распад мартенсита и остаточного аустенита с образованием феррито-цементитной смеси, называется *отпуском*.

Химико-термическая обработка

Химико-термическая обработка (ХТО) заключается в насыщении поверхностных слоев готовых изделий различными элементами для придания им тех или иных свойств без дорогостоящего легирования всего материала и имеет диффузионный характер. Для повышения твердости и износостойкости применяются следующие виды ХТО: цементация, азотирование, цианирование (соответственно насыщение углеродом, азотом и комплексное насыщение углеродом и азотом). Для повышения коррозионной стойкости и поверхностного упрочнения применяется хромирование (насыщение хромом). Для придания жаропрочности применяют алитирование (насыщение алюминием). Используют комбинированные виды ХТО с одновременным насыщением изделий: хромоалитирование, хромовольфрамирование и др.

Холодная пластическая деформация

Холодную пластическую деформацию применяют для придания изделиям вида листов, фольги, прутков, проволоки и т. д. с помощью штамповки, прокатки и других операций. При холодной пластической деформации меняется не только форма изделий, но и структура материала, растет плотность дислокаций, следствием этого является и изменение свойств: увеличиваются твердость, прочность, упругость, уменьшается пластичность. Такое явление называется *наклепом*, или *нагартовкой*. При высокой степени пластической деформации материал приобретает преимущественную ориентацию зерен — текстуру, в результате чего становится анизотропным. Изменяются и другие свойства, например, увеличиваются удельное электросопротивление, коэрцитивная сила и т. д.

Изменения структуры и свойств, приобретенные материалом при холодной пластической деформации, можно устранить отжигом.

Легированные стали

Легирующие элементы — это элементы, специально вводимые в сплав для придания ему требуемой структуры и свойств. Легирование сталей преследует следующие цели:

— повышение прочности без термообработки путем упрочнения феррита при растворении в нем легирующих элементов

(ферритные стали). Легирующие элементы (Cr, Ti, Si, V, W, Mo, Al) расширяют область устойчивого феррита. Легированные ими стали от комнатной температуры до температуры солидуса имеют структуру феррита;

— повышение прочности и твердости стали в результате повышения устойчивости аустенита (аустенитные стали). Легирующие элементы (Ni, Cu, Mn, Co) расширяют область устойчивого аустенита. Такие стали от комнатной температуры до температуры солидуса имеют структуру аустенита. В отличие от ферритных аустенитные стали являются немагнитными, кроме того, они, имея ГЦК решетку, более пластичны и лучше обрабатываются;

— придание сталям специальных свойств (жаростойкость и жаропрочность, коррозионная стойкость, упругость, немагнитность и др.) с помощью различных легирующих элементов.

Легирующие элементы, расположенные в периодической системе левее железа, образуют более стойкие карбиды, чем цементит. Поэтому применение таких карбидообразующих элементов, как V, W, Mo, Ti, Nb, приводит к существенному упрочнению стали.

Классификация легированных сталей. Легированные стали классифицируют по содержанию легирующих элементов, по назначению и структуре.

По содержанию легирующих элементов их подразделяют на: низколегированные; среднелегированные; высоколегированные.

При этом суммарное содержание легирующих элементов в данных сталях составляет: до 2,5 % — в низколегированных, 2,5—10 % — в среднелегированных; > 10 % — в высоколегированных.

По назначению легированные стали подразделяют на: конструкционные; инструментальные; специальные (стали нержавеющей, жаропрочные, износостойкие, немагнитные, магнитно-мягкие и магнитно-твердые, с высоким удельным электросопротивлением и т. д.).

С учетом особенностей структуры сталей в отожженном и нормализованном состояниях их классифицируют:

- по структуре в отожженном (равновесном) состоянии стали подразделяются на доэвтектоидные (содержат в структуре избыточный феррит), эвтектоидные (структура состоит из перлита), аустенитные, ферритные;

- по структуре после нормализации стали подразделяются на перлитные, мартенситные, аустенитные, ферритные.

Маркировка легированных сталей. Для маркировки принята буквенно-цифровая система. Легирующий элемент обозначается первой буквой русского алфавита: никель — Н, хром — Х, кобальт — К, молибден — М, медь — Д, марганец — Г, ванадий — Ф, алюминий — Ю, ниобий — Б, бор — Р, цирконий — Ц, кремний — С, фосфор — П, вольфрам — В, титан — Т, азот — А, редкоземельные металлы — Ч. Цифра, следующая за буквой, указывает процентное содержание в стали легирующего элемента. Если его содержится $< 1\%$, то цифра не ставится. Первые цифры в начале маркировки обозначают содержание углерода в сотых долях процента. Например, 03Х11Н10М2Т содержит 0,03 % углерода, 11 % хрома, 10 % Ni, 2 % Mo и около 1 % Ti.

Электротехнические стали имеют в начале марки букву Э, автоматные — А, стали для подшипников — Ш, быстрорежущие стали — Р, для постоянных магнитов — Е.

Сплавы цветных металлов

Сплавы меди. Медь — металл, имеющий ГЦК решетку, плотность $8,86 \text{ г/см}^3$, мягкий, пластичный, с очень высокой тепло- и электропроводностью ($\rho = 1,6 \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{м}$). Полиморфных превращений не имеет, легко поддается пластической деформации (прокатывается в лист, фольгу, проволоку, трубки), но плохо режется и поддается литью, имеет высокую стоимость. Механические свойства меди низки: $\sigma_b \approx 160\text{--}200 \text{ МПа}$, поэтому в чистом виде она практически не применяется в качестве конструкционного материала. Основными конструкционными сплавами меди являются латуни и бронзы.

Л а т у н и — сплавы меди с цинком (до 45 % Zn). На практике применяют латуни двойные и специальные (легированные).

Д в о й н ы е л а т у н и подразделяются на однофазные (α -латуни) и двухфазные ($\alpha + \beta$ -латуни, где α — твердый раствор цинка в меди Cu (Zn), β — химическое соединение CuZn).

Однофазные латуни — сплавы с содержанием Zn до 39 %. При этом образуется α -твердый раствор цинка в меди с решеткой ГЦК. Эти латуни пластичны и легко поддаются обработке давлением (штамповка, прокатка и т. д.). Максимальная пла-

стичность наблюдается при содержании 30 % Zn. Латунни с низким содержанием Zn (до 20 %) называются томпаками.

Механические свойства однофазных латуней: $\sigma_b \sim 300$ МПа, $\delta \approx 40$ %.

Двухфазные латунни образуются при содержании цинка больше 39 %. При этом в структуре появляется хрупкая и твердая β -фаза. При переходе из однофазной в двухфазную область резко снижается пластичность и увеличиваются прочность, твердость и износостойкость. Двухфазные латунни имеют $\sigma_b \sim 350$ МПа, $\delta \sim 20$ %.

Буква Л в маркировке обозначает латунь, а следующая за ней цифра — процентное содержание Cu. Например, Л62, Л80.

С п е ц и а л ь н ы е л а т у н и. Для получения требуемых свойств двойные латунни легируют: свинцом — для улучшения обрабатываемости; оловом — для повышения коррозионной стойкости; никелем и алюминием — для улучшения механических свойств и т. д.

В маркировке специальных латуней после буквы Л следуют буквы легирующих элементов (О — олово, Мц — марганец, Ж — железо, Ф — фосфор, К — кремний, А — алюминий, Х — хром, Н — никель, Б — бериллий). Первая цифра за ними показывает процентное содержание Cu, последующие — содержание легирующих добавок. Например, ЛЖМц 59-1-1 содержит 59 % Cu, 1 % Fe, 1 % Mn, остальное — содержание в латунни цинка.

Из латуней производят листы, прутки и другие заготовки, из которых последующей механической обработкой получают детали (винты, гайки, шайбы, подшипники, втулки, пружины и другие упругие элементы). Весьма важной областью применения латуней является их использование в качестве проводниковых материалов (токопроводящие винты, клеммы и др.).

Б р о н з ы — сплавы меди со многими другими элементами, кроме цинка. Следует отметить, что хотя цинк и не входит в бронзы как основной легирующий элемент, тем не менее существуют марки бронз, содержащие незначительное количество цинка, например, БрХЦ — сплав, применяемый для изготовления электродов роликовой сварки. Маркируются бронзы буквами Бр, после чего следуют буквы, соответствующие названию основного и легирующих элементов, и цифры, указывающие их процентное содержание. Например, БрОФ6,5-0,25 содержит 6,5 % олова и 0,25 % фосфора. Основной способ получения изделий из бронз — литье. Обработка давлением применяется реже. Они

должны иметь в первую очередь высокие литейные свойства: значительную жидкотекучесть расплава и малую усадку.

Со времен бронзового века известны оловянистые бронзы (Cu—Sn). Олово в них действует аналогично цинку в латунях, увеличивая прочность и уменьшая пластичность. При содержании олова до 6 % бронза состоит из α -твердого раствора олова в меди Cu(Sn). Выше 6 % — появляются включения второй хрупкой и твердой δ -фазы, наличием которой обусловлены антифрикционные свойства. Благодаря им эти бронзы используют для изготовления подшипников.

Безоловянные бронзы — двойные сплавы меди с алюминием, никелем, кремнием, железом, хромом, бериллием, кадмием и другие — дешевле оловянистых бронз (кроме бериллиевых и кадмиевых) и превосходят их по прочности (алюминиевые и кремнистые бронзы), химической стойкости (алюминиевые, кремнистые и бериллиевые бронзы), упругим свойствам и свариваемости (бериллиевые бронзы), теплопроводности (бериллиевые и свинцовистые бронзы).

Свойства безоловянных бронз определяют и области их применения. Они используются для изготовления подшипников, шестерен, пружин, мембран, фасонного и художественного литья.

Сплавы алюминия. Алюминий — серебристый металл, широко распространенный в земной коре, имеет ГЦК решетку, низкую плотность ($2,7 \text{ г/см}^3$) и низкое удельное электросопротивление ($\rho = 2,7 \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{м}$), легко поддается пластической деформации (прокатка, штамповка), полиморфных превращений не имеет, на поверхности алюминия и его сплавов образуется оксидная пленка из Al_2O_3 , защищающая их от коррозии в некоторых агрессивных средах. Пленка Al_2O_3 имеет также электроизоляционные свойства. Из-за низкой плотности алюминия на его основе создано много сплавов для легких конструкций.

Алюминиевые сплавы подразделяются на деформируемые и литейные. В свою очередь деформируемые сплавы делятся на упрочняемые и не упрочняемые термической обработкой. Пределы концентраций для этих групп сплавов представлены на рис. 13.11. В

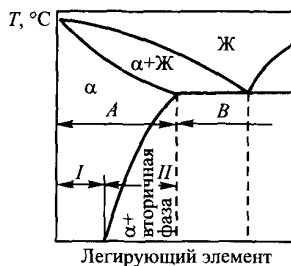


Рис. 13.11. Диаграмма состояния алюминий — легирующий элемент:

A — деформируемые сплавы; B — литейные сплавы; I, II — сплавы, неупрочняемые и упрочняемые термообработкой соответственно

качестве легирующих элементов могут быть, например, медь, цинк, литий, которые образуют с алюминием ограниченные твердые растворы и промежуточные фазы (такие, как CuAl_2 и др.). Это дает возможность подвергать сплавы упрочняющей термической обработке. Она состоит из закалки на пересыщенный твердый раствор и естественного или искусственного старения.

Деформируемые алюминиевые сплавы

Деформируемые алюминиевые сплавы, упрочняемые термообработкой. Из деформируемых алюминиевых сплавов, упрочняемых термической обработкой, наиболее распространены дуралюмины — сплавы алюминия и меди, с содержанием меди до 5,7 %. Кроме меди, в дуралюминах могут присутствовать также марганец, кремний, железо, магний. Фазовые превращения в дуралюминах можно рассмотреть, используя часть диаграммы состояния алюминий — медь (рис. 13.12). Медь ограниченно растворяется в алюминии (от 0,3 до 5,7 % при 548 °С) и образует химическое соединение CuAl_2 , содержащее 54 % меди.

Дуралюмины относятся к сплавам на основе металла — алюминия, не имеющего полиморфных превращений. Маркируют эти сплавы буквой Д, обозначающей дуралюмин, за которой следует условный номер, отвечающий сплаву определенного химического состава. В конце марки ставится одна или несколько букв, указывающих на характер обработки. Например, М (мягкий) — отожженный (сплав Д16М), Т — (термически обработанный) — после закалки и естественного старения (сплав Д16Т), Т1 — после закалки и искусственного старения. Для таких сплавов применяют три вида термической обработки: отжиг, закалку и старение.

В целях снижения твердости и повышения пластичности (например, перед обработкой давлением) дуралюмины подвергают отжигу, состоящему в длительной выдержке при

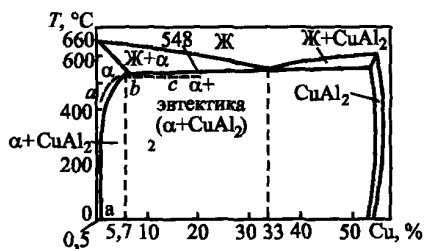


Рис. 13.12. Диаграмма состояния сплавов алюминий — медь

350—370 °С и последующем медленном охлаждении. При этом его структура будет отвечать равновесной диаграмме состояния, т.е. структура состоит в основном из зерен твердого раствора меди в алюминии и включений химического соединения CuAl_2 (рис. 13.12). Отожженный дуралюмин является термодинамически стабильным и не способен поэтому упрочняться старением.

Упрочняющая термообработка дуралюминов состоит в закалке и последующем старении. Целью за к а л к и является получение пересыщенного метастабильного твердого раствора, способного к последующему старению. Сплавы, содержащие менее 0,2 % меди (см. рис. 13.12), не могут закаливаться, так как после резкого охлаждения твердый раствор остается ненасыщенным и потому стабильным, не способным к старению. Сплавы, содержащие от 0,2 до 5,7 % меди (см. рис. 13.12), способны закаливаться (причем эффект закалки возрастает с увеличением содержания меди), так как твердый раствор становится все более пересыщенным и менее стабильным.

Например, для промышленного сплава — дуралюмина Д16 (содержащего 3,8—4,9 % Cu , 1,2—1,8 % Mg , 0,3—0,9 % Mn , остальное Al) оптимальная температура закалки $T_{\text{зак}}$ составляет примерно 500 °С, т.е. выше линии предельной растворимости. При этом после закалки структура сплава представляет собой твердый раствор, т.е. при быстром охлаждении фаза CuAl_2 не выделяется. Нагрев выше $T_{\text{зак}}$ ведет к пережогу, состоящему во вредных явлениях окисления, интенсивного роста зерен, а в некоторых случаях — полному разрушению изделий вследствие сильного окисления и начинающегося плавления легкоплавких составляющих, расположенных по границам зерен. После закалки дуралюмин имеет следующие механические свойства: $\sigma_{\text{в}} = 300\text{—}310$ МПа, $\delta = 20\text{—}22$ %, НВ 60—80. Закалка сплавов медь — алюминий приводит к образованию неустойчивого пересыщенного α -твердого раствора.

Для повышения прочности закаленного дуралюмина применяют старение. Различают естественное старение, происходящее при комнатной температуре, и искусственное старение, проводимое при нагревании. Получающийся после закалки твердый раствор сильно пересыщен медью и легирующими элементами (магнием, марганцем и др.), поэтому такой твердый раствор термодинамически неустойчив и с течением времени в нем происходят определенные превращения; эти процессы основаны на диффузии меди (а также других элементов) в твердом растворе и ускоряются при повышении температуры. Сущность процесса

старения заключается в том, что при длительной выдержке при комнатной температуре (естественное старение) или при низкотемпературном (ниже 150 °С) нагреве (искусственное старение) атомы меди диффузионным путем перемещаются на небольшие расстояния и концентрируются в неупорядоченные пластинчатые образования диаметром 3—6 нм и толщиной 1—2 атомных слоя (0,5—1 нм). Эти образования называют зонами Гинье—Престона ГП-1 (рис. 13.13, а).

При длительном старении или повышении температуры до 150—200 °С зоны ГП укрупняются, т.е. возникают более крупные пластинки диаметром 20—30 нм и толщиной 1—4 нм — зоны ГП-2 (рис. 13.13, б), с повышенным содержанием меди (близким, но пока еще не соответствующим формуле CuAl_2).

В целом зоны Гинье—Престона представляют собой отдельные наноразмерные области твердого раствора с повышенной концентрацией растворенного компонента в кристаллической решетке растворителя. Процесс старения, связанный с образованием зон ГП, называется *зонным старением*. При зонном старении не происходит выделения фаз из твердого раствора. Этим зонное старение отличается от *фазового старения*, связанного с образованием Θ' - и Θ -фаз.

После образования зон ГП-2 повышение температуры или увеличение выдержки при повышенных температурах, например при 100 °С, приводит к образованию в местах, где располагались зоны ГП-2 дисперсных (тонкопластинчатых) частиц промежуточной Θ' -фазы (рис. 13.13, в), не отличающейся по химическому составу от стабильной фазы Θ (CuAl_2), но обладающей искаженной тетрагональной кристаллической решеткой. Эта промежуточная фаза сохраняет когерентную связь с решеткой твердого раствора (когерентная связь состоит в том, что смежные фазы или зоны, в данном случае зоны ГП и твердый раствор на алюминиевой основе, хорошо сопрягаются между собой общими кристаллографическими плоскостями). При этом прочность и твердость сплава повышаются. Стадия выделения из твердого раствора промежуточной Θ' -фазы по существу является началом распада твердого раствора.

При дальнейшем повышении температуры до 200—250 °С происходит нарушение когерентности решеток и превращение метастабильной промежуточной Θ' -фазы в стабильную Θ -фазу CuAl_2 в виде мелкодисперсных пластинок (рис. 13.13, г), имеющую собственную неискаженную тетрагональную решетку. При

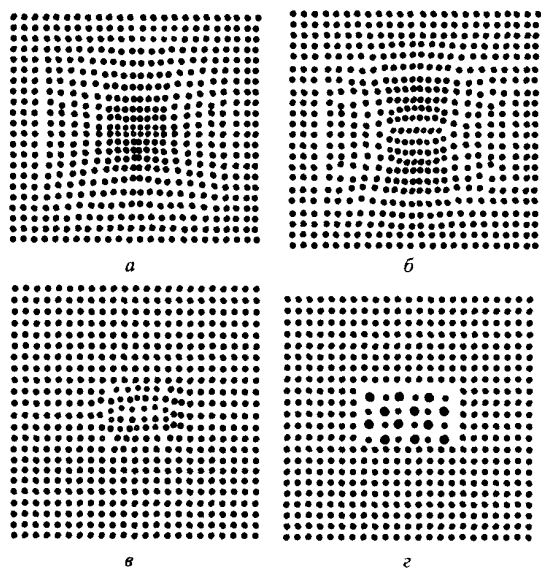


Рис. 13.13. Схема выделения избыточных фаз из твердого раствора при старении:
 а — зоны ГП-1; б — зоны ГП-2; в — Θ' -фаза; г — Θ -фаза (CuAl_2)

этом вследствие некогерентности новой Θ -фазы и твердого раствора прочность и твердость сплава уменьшаются, однако возрастает его пластичность. Выдержка при повышенной температуре приводит к коагуляции (росту) стабильных частиц CuAl_2 .

Влияние температуры старения и времени выдержки на изменение предела прочности закаленного дуралюмина марки Д1, отличающегося от Д16 вдвое меньшим содержанием магния, показано на рис. 13.14.

Снижение прочности в условиях искусственного старения по достижении определенного времени старения получило название перестарения. Прочность сплава при перестарении снижается из-за того, что дислокации могут огибать крупные, сравнительно далеко расположенные друг от друга частицы, тогда как в случае когерентных мелких частиц, близко расположенных друг от друга, дислокации должны перерезать их, что требует более высоких напряжений.

Таким образом, при старении алюминиевых сплавов могут происходить следующие процессы: 1) образование зон ГП-1 и ГП-2; 2) зарождение частиц промежуточной Θ' -фазы, ее переход в стабильную Θ -фазу CuAl_2 и дальнейшая коагуляция частиц Θ -фазы.

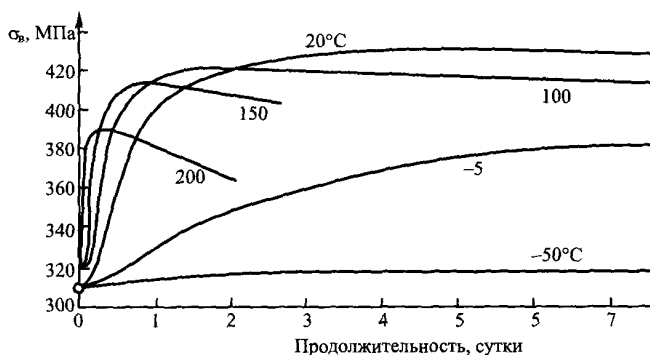


Рис. 13.14. Кривые старения дуралюмина

При низких температурах (естественное старение) реализуется только 1-й процесс. При нагревании (искусственное старение) наряду с 1-м процессом происходит и 2-й процесс. В условиях достаточно высоких температур старения может происходить образование только Θ' - и Θ -фаз, и даже только Θ -фазы.

Термически обработанный дуралюмин может быть еще больше упрочнен путем нагартовки (холодная обработка давлением). Однако пластичность его при этом понижается (рис. 13.15).

Дуралюмины широко применяются в самолетостроении, так как сочетают малую плотность, хорошую обрабатываемость дав-

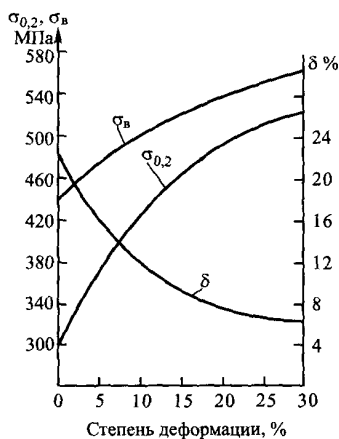


Рис. 13.15. Влияние нагартовки на механические свойства термически обработанного дуралюмина

лением и высокие механические свойства, достигаемые при упрочнении путем термической обработки и нагартовки.

Наряду с дуралюминами в авиастроении применяются *высокопрочные алюминиевые сплавы*, принадлежащие к системе Al—Mg—Cu—Zn и содержащие добавки марганца и хрома или циркония; их маркируют буквой В. Наиболее распространенными являются сплав В95 ($\sigma_B = 500\text{--}600$ МПа), содержащий 5—7 % Zn, 1,8—2,8 % Mg, 1,4—2 % Cu, 0,1—0,25 % Cr, и более прочный В96 ($\sigma_B = 700$ МПа), содержащий 8—9 % Zn, 2,3—3 % Mg, 2—2,6 % Cu, 0,1—0,2 % Zr. Высокая прочность этих сплавов объясняется тем, что цинк, магний и медь образуют упрочняющие фазы при искусственном старении сплава после закалки. Применяются такие сплавы для изготовления высоконагруженных деталей и конструкций в самолетостроении (обшивка, стрингеры, шпангоут, лонжероны самолетов).

Весьма перспективными, в частности, для авиастроения являются сплавы *алюминия с добавками лития* (системы Al—Mg—Li). Например, сплав 01420, содержащий 5,5 % Mg, 2,1 % Li, 0,12 % Zr, остальное Al, является самым легким алюминиевым сплавом с повышенным модулем упругости. Его плотность 2,5 г/см³, меньше плотности чистого алюминия (2,7 г/см³), что очень важно для авиационных материалов.

Некоторые детали из алюминиевых сплавов изготавливают ковкой, например лопасти вертолетного винта. *Ковочные алюминиевые сплавы*, по составу близкие дуралюминам, но отличающиеся повышенным содержанием кремния, маркируют буквами АК. Сплавы этого типа обладают хорошей пластичностью и удовлетворительными литейными свойствами. Легирование никелем, титаном и железом повышает их жаропрочность. Из *жаропрочных алюминиевых сплавов* изготавливают крыльчатки, лопатки и диски осевых компрессоров турбореактивных двигателей, работающих при 300—350 °С.

Деформируемые алюминиевые сплавы, не упрочняемые термообработкой. К деформируемым сплавам, не упрочняемым термической обработкой, относятся сплавы *алюминия с марганцем*, с содержанием марганца 1—1,6 % (группа АМц) и *алюминия с магнием* (группа АМг), например АМг2, АМг3, АМг5, АМг6 с содержанием магния соответственно 2, 3, 5, 6%.

В равновесном состоянии после охлаждения структура сплавов типа АМг состоит из твердого раствора магния в алюминии и фазы Al₃Mg₂. При повышении температуры концентрация

α -твердого раствора увеличивается за счет растворения фазы Al_3Mg_2 . При этом скорость диффузии магния в алюминии мала.

Структура сплава АМц состоит из твердого раствора марганца в алюминии и вторичных выделений фазы Al_6Mn , переходящих в твердый раствор при повышении температуры. В присутствии железа (неизбежное загрязнение) вместо Al_6Mn образуется сложная тройная фаза $Al_6(Mn, Fe)$, нерастворимая в алюминии.

Таким образом, сплавы АМц и АМг не упрочняются термической обработкой. Однако прочность этих сплавов может быть повышена путем нагартовки. Упрочнение при этом объясняется повышением плотности дислокаций в сплавах от 10^8 до $10^{10} - 10^{11}$ см⁻². Эти сплавы хорошо обрабатываются давлением, свариваются и имеют высокую коррозионную стойкость; применяются для изготовления строительных конструкций, сварных баков, трубопроводов для бензина и масла, заклепок для соединения деталей авиаконструкций из алюминиевых сплавов.

Литейные алюминиевые сплавы

Для литейных алюминиевых сплавов характерны следующие технологические свойства:

- жидкотекучесть, т.е. способность сплава хорошо заполнять литейную форму;
- отсутствие склонности к образованию трещин при кристаллизации («горячих трещин»);
- герметичность, т.е. способность плотных беспористых отливок выдерживать без течи высокие давления жидкостей или газов;
- малая усадка — небольшое сокращение объема сплава при переходе его из жидкого состояния в твердое и последующем охлаждении до нормальной температуры;
- малая ликвация (зональная, дендритная), т.е. получение однородного по составу сплава в пределах всего слитка и по сечению отдельных дендритов.

Лучшими литейными свойствами обладают эвтектические сплавы, кристаллизующиеся при постоянной температуре, а худшими — сплавы со структурой твердых растворов, затвердевающих в широком интервале температур. Механические свойства литейных сплавов по сравнению с деформируемыми хуже; особенно низки показатели пластичности и ударной вязкости.

Среди алюминиевых литейных сплавов наиболее распространены *силумины* — сплавы алюминия с кремнием эвтектического состава (~12 % Si), содержащие кристаллы кремния и твердого раствора кремния в алюминии (рис. 13.16). При литье в обычных условиях эти сплавы имеют неудовлетворительную структуру, так как эвтектика получается грубопластинчатой, с крупными включениями хрупкого кремния, в результате чего сплавы имеют низкие механические свойства. Для измельчения структуры и улучшения механических свойств применяют не термообработку, а *модифицирование* — добавление в жидкий сплав специальных флюсов, содержащих хлористые и фтористые соли натрия в количестве 2—3 % от массы сплава. При взаимодействии этих солей с жидким алюминием образуется металлический натрий, оказывающий модифицирующее действие.

Введение натрия в сплав приводит к смещению линий диаграммы состояния в сторону повышения концентрации кремния в эвтектике (до значения ~14% Si, пунктирные линии на рис. 13.16). Это приводит к понижению температуры кристаллизации эвтектики. При этом при кристаллизации образуются мелкокристаллическая эвтектика и первичные кристаллы мягкой пластичной фазы — твердого раствора. В результате материал становится более прочным и пластичным (рис. 13.17). Для улучшения механических свойств и жидкотекучести силумины легируют медью, марганцем, магнием.

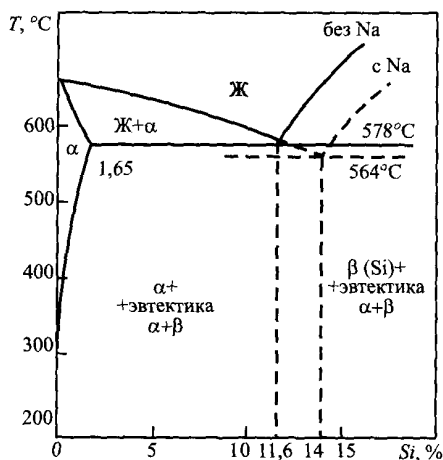


Рис. 13.16. Диаграмма состояния Al—Si:

— до модифицирования; - - - - - после модифицирования

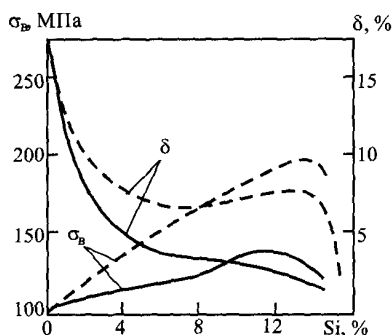


Рис. 13.17. Зависимость механических свойств немодифицированного (—) и модифицированного (- - -) силумина от концентрации кремния

Литейные алюминиевые сплавы маркируют буквами АЛ (А — алюминиевый сплав, Л — литейный), за которыми следует цифра, указывающая номер по ГОСТу.

Наиболее распространенный силумин АЛ2, содержащий 10—13 % Si, применяют для фасонного литья изделий, от которых не требуется высокой прочности. При более высоких требованиях к прочностным свойствам используют специальные — доэвтектические силумины с 4—10 % Si с добавками меди, магния и марганца (сплавы АЛ3, АЛ4, АЛ5, АЛ6, АЛ9). Эти сплавы обладают худшими литейными, но лучшими механическими свойствами, чем нормальный силумин АЛ2. Для изготовления особо сложных отливок применяют цинковистый силумин АЛ11. Добавка цинка улучшает литейные свойства.

Кроме силуминов в качестве литейных сплавов используют сплавы алюминия с магнием (магналии) АЛ8 и с медью АЛ12, АЛ7. Сплав АЛ8 обладает высокими антикоррозионными свойствами, но низкой технологичностью. Сплав АЛ7 (4—5 % Cu) имеет высокие механические, но плохие литейные свойства. Из него изготавливают небольшие отливки, подверженные значительным механическим воздействиям. Сплав АЛ12 (9—11 % Cu) имеет высокие литейные, но низкие механические свойства. По показателям он уступает нормальному силумину и используется мало.

Сплавы магния. Магний — самый легкий из промышленных металлов: его плотность $1,7 \text{ г/см}^3$, благодаря чему его сплавы применяются в авиационной и космической технике, имеет гексагональную решетку. Оксидная пленка MgO не защищает металл и его сплавы от коррозии. Склонен к самовозгоранию, осо-

бенно стружка и порошок, поэтому используется в пиротехнике. При выплавке и литье магниевых сплавов необходимо соблюдать специальные меры предосторожности для предотвращения возгорания сплавов.

Для магниевых сплавов характерны малая плотность, невысокая коррозионная стойкость без защитных покрытий, низкий модуль нормальной упругости, низкая сопротивляемость ударному нагружению, низкая пластичность в холодном состоянии, хорошая обрабатываемость резанием.

Сплавы магния, так же как и сплавы алюминия, подразделяются на деформируемые (маркируются МА, например МА1, МА5, МА9) и литейные (маркируются МЛ, например МЛ3, МЛ5, МЛ6, МЛ10, МЛ12).

Магниевые сплавы, имеющие гексагональную решетку, при нормальной температуре малопластичны, так как сдвиг происходит только по плоскостям базиса (0001). При нагреве появляются дополнительные плоскости скольжения, поэтому пластичность деформируемых сплавов повышается при горячей обработке давлением. Вследствие удовлетворительной свариваемости эти сплавы применяют в машиностроении для изготовления различных сварных конструкций. Кроме того, они используются для изготовления штампованных деталей сложной формы, причем штамповку следует проводить при 300—400 °С.

Литейные магниевые сплавы из-за грубозернистой литой структуры имеют более низкие механические свойства, особенно пластичность. Для улучшения механических свойств применяют модифицирование (например, цирконием), гомогенизацию (при которой происходит растворение охрупчивающих интерметаллидных фаз). Из модифицированных литейных сплавов изготавливают детали приборов, аппаратуры, двигателей, кронштейны и др.

Титан и его сплавы. Титан — серебристый металл, его плотность 4,5 г/см³, имеет полиморфные превращения: α -Тi имеет гексагональную плотноупакованную решетку, существует до температуры 882 °С, β -Тi имеет решетку ОЦК и существует при температурах выше 882 °С ($T_{\alpha\leftrightarrow\beta} = 882$ °С). Титан хорошо обрабатывается давлением и сваривается, по коррозионной стойкости превосходит нержавеющую сталь из-за образования защитной пленки TiO₂. В металлургической промышленности изготавливают так называемую титановую губку. Далее ее переплавляют, получая технический титан (ВТ1-0, ВТ1-00), или легируют разными элементами, получая тот или иной титановый сплав.

Аналогично сталям, титан легируют для улучшения свойств. Легирующие элементы делятся на две группы:

повышающие $T_{\alpha\rightleftharpoons\beta}$, т.е. расширяющие область существования α -модификации; типичный α -стабилизатор — алюминий;
понижающие $T_{\alpha\rightleftharpoons\beta}$, т.е. расширяющие область существования β -модификации (V, Cr, Fe, Ni, Cu, Mo и др.).

В зависимости от структуры, получаемой при охлаждении на воздухе, различают следующие титановые сплавы:

α -сплавы (BT4, BT5, BT18) — имеют структуру твердого раствора легирующих элементов в α -Ti; основной легирующий элемент — алюминий;

β -сплавы (BT6, BT8, BT14) более пластичны, но менее прочны, имеют структуру твердого раствора легирующих элементов в β -Ti, содержат большое количество β -стабилизаторов;

$\alpha + \beta$ -сплавы (BT3, BT15, BT22) — это основные конструкционные сплавы титана. Они обладают улучшенными механическими характеристиками по сравнению с однофазными сплавами (например, сплав BT22 имеет $\sigma_b \approx 1100\text{—}1250$ МПа, $\delta \approx 10\text{—}15$ %), хорошо поддаются пластической деформации и термообработке. Их структура состоит из α - и β -твердых растворов (кроме алюминия они содержат 2—4 % β -стабилизаторов).

Основной способ упрочнения титановых сплавов — легирование. При этом практически все титановые сплавы имеют в своем составе алюминий. Алюминий эффективно упрочняет α -, β - и $\alpha + \beta$ -сплавы, повышает их жаростойкость. Кроме того, поскольку алюминий имеет малую плотность, при легировании им титановых сплавов повышается их удельная прочность. В титановых сплавах алюминий играет такую же роль, как углерод в сплавах железа.

Титан и его сплавы используют там, где необходимы такие свойства, как высокая удельная прочность и хорошая сопротивляемость коррозии. Их применяют в авиационной технике (обшивка сверхзвуковых самолетов, детали конструкций реактивных двигателей — дисков и лопаток компрессоров), ракетно-космической технике (корпуса двигателей второй и третьей ступеней), судостроении (гребные винты, обшивка морских судов и подводных лодок), криогенной технике (из-за высокой пластичности при низких температурах) — при изготовлении баллонов для сжиженных газов и др.

Припой

Припои представляют собой сплавы, применяемые при пайке, которую производят для создания механически прочного, часто герметичного, шва или для получения электрического контакта с низким сопротивлением между металлами.

Для получения прочного соединения припой должен иметь более низкую температуру плавления, чем металл, подвергающийся пайке; в расплавленном состоянии припой должен хорошо смачивать паяемые поверхности. Этим требованиям отвечают эвтектические сплавы. Температурные коэффициенты линейного расширения металла и припоя должны быть близки.

При пайке места соединения и припой нагревают. Поскольку припой имеет более низкую $T_{пл}$, чем соединяемые металлы, то он плавится, а основной металл остается твердым. Расплавленный припой смачивает металл, растекается по нему и заполняет зазоры между соединяемыми деталями. При этом компоненты припоя диффундируют в основной металл, а основной металл растворяется в припое, в результате чего образуется промежуточная прослойка, которая после затвердевания соединяет детали в одно целое.

Различают припои двух типов — мягкие припои для низкотемпературной пайки, имеющие $T_{пл} < 400$ °С, и твердые припои для высокотемпературной пайки с более высокой $T_{пл}$. Мягкие припои имеют $\sigma_v = 16$ —100 МПа, твердые — 100—500 МПа.

Мягкие припои изготавливают на основе олова ($T_{пл} = 232$ °С), которое со свинцом, кадмием, сурьмой, цинком образует легкоплавкие эвтектики. При этом чаще всего используются сплавы олова и свинца (ПОС) с содержанием олова от 18 до 90 %.

Помимо олова в сплав припоя в ряде случаев добавляют сурьму, кадмий, а в припой для пайки алюминия добавляют цинк. С повышением содержания олова в припое понижается температура пайки. Ее можно также понизить, добавляя в припой висмут и кадмий; это, однако, приводит к понижению механической прочности припоев. Особо легкоплавкий припой, например сплав Вуда, состоящий из олова, свинца, висмута и кадмия, плавится при 60 °С. Составы, свойства и применение некоторых мягких припоев приведены в табл. 13.4.

Составы, свойства и применение мягких припоев

| Марка припоя | Основные компоненты, % | $T_{пл}$, °C | Предел прочности, МПа | Применение |
|--------------|--|---------------|-----------------------|--|
| ПОС-18 | Sn — 18 Sb — 2,5 Pb — 79,5 | 277 | 28 | Пайка латуни, луженого и оцинкованного железа |
| ПОС-30 | Sn — 30 Sb — 2 Pb — 68 | 256 | 33 | Пайка латуни, луженого и оцинкованного железа и меди |
| ПОС-40 | Sn — 40 Sb — 2 Pb — 31 | 235 | 32 | Пайка меди, латуни, серебра |
| ПОС-61 | Sn — 61 Sb — 0,8 Pb — 31 | 190 | 60—70 | Пайка меди, латуни, серебра в наиболее ответственных местах |
| ПОСК-47 | Sn — 47 Cd — 17 Pb — 36 | 180 | | Пайка металлических и керамических посеребренных деталей |
| Сплав Вуда | Sn — 12,5 Cd — 20 Pb — 25 Bi — 50 | 60 | | Применяется там, где необходима особо низкая температура пайки |
| ПОЦ-90 | Sn — 90 Zn — 10 | 199 | | Пайка алюминия и его сплавов |

Для получения качественной пайки мягкими припоями применяют флюсы — вещества, растворяющие оксиды, защищающие металл от окисления, улучшающие смачиваемость и увеличивающие адгезию. Используют следующие флюсы:

- кислотные — на основе соляной кислоты HCl (дает более чистую пайку и позволяет паять сталь);
- бескислотные — канифоль, глицерин и их смеси (не содержат кислот и не вызывают коррозии);
- активированные — канифоль с добавкой салициловой кислоты или солянокислого (или фосфорнокислого) анилина (позволяют производить пайку без предварительного удаления оксидов после обезжиривания).

Твердые припои применяются для получения особо прочной пайки. Наиболее широко применяются медно-цинковые (ПМЦ) и серебряные (ПСр). Медно-цинковые припои дешевы, но хрупки и малотекучи, применяются для пайки меди и ее сплавов, если паяное соединение не подвергается изгибу. Серебря-

ные припой дороги, используются для получения пластичных вакуум-плотных соединений. Этими припоями паяют медь и ее сплавы, нержавеющую сталь, серебро, платину и вольфрам.

В качестве флюсов при пайке твердыми припоями применяют буру в смеси с борной кислотой и хлоридом калия.

Неметаллические конструкционные материалы

К неметаллическим материалам относятся вещества, атомы которых связаны ковалентной или ионной связью. Различают неорганические, элементоорганические, органические и композиционные материалы.

Неорганические материалы представлены в основном оксидами и другими химическими соединениями, имеют высокую прочность, коррозионную стойкость, негорючи. К ним относятся стекла, ситаллы, керамика.

Органические (полимерные) материалы получают на основе соединений атомов углерода, водорода, азота и кислорода, которые образуют макромолекулы. Прочность их существенно ниже, чем неорганических материалов. К ним относятся пластмассы, эластомеры и др.

Элементоорганические материалы также относятся к полимерным, но кроме указанных атомов в состав главной цепи макромолекулы входят атомы других элементов, например кремний, фосфор, хлор, некоторые металлы. По свойствам являются промежуточными между органическими и неорганическими.

Композиционные материалы — гетерогенные (многофазные) материалы, сочетающие в себе свойства разных групп материалов.

Поскольку неметаллические материалы имеют большее применение как диэлектрики, они подробно рассмотрены в разделе «Диэлектрические материалы».

Контрольные вопросы

1. Какие материалы относятся к металлическим конструкционным материалам?
2. Охарактеризуйте компоненты фазовой диаграммы Fe—C.
3. Дайте характеристику структурным составляющим и фазам системы Fe—C.
4. Каковы основные точки, линии и области фазовой диаграммы Fe—C?
5. Чем стали отличаются от чугунов?

6. Опишите процессы, происходящие при кристаллизации доэвтектоидной стали.
7. Охарактеризуйте процессы, происходящие при кристаллизации заэвтектоидной стали.
8. Какие процессы происходят при кристаллизации доэвтектического чугуна?
9. Какие примеси в сталях являются постоянными?
10. Приведите общепринятые классификации углеродистых сталей и области их применения.
11. Что собой представляют критические точки?
12. Какие существуют виды термической обработки стали и для каких целей они применяются?
13. Охарактеризуйте диаграмму изотермического превращения аустенита доэвтектоидной стали.
14. Как скорость охлаждения влияет на режим термообработки стали?
15. Дайте характеристику аустенитному и мартенситному превращениям в сталях.
16. В чем сущность процессов химико-термической обработки стали?
17. Какова цель холодной пластической деформации стали?
18. Какова цель легирования сталей? Приведите общепринятые классификации легированных сталей.
19. В каких областях применяются легированные стали? Каков принцип маркировки легированных сталей?
20. Чем латуни отличаются от бронз?
21. Охарактеризуйте двойные и специальные латуни, области их применения и принцип маркировки.
22. Охарактеризуйте бронзы, области их применения и принцип маркировки.
23. Что собой представляют деформируемые алюминиевые сплавы, упрочняемые термообработкой? В чем сущность их термообработки? Приведите примеры деформируемых алюминиевых сплавов.
24. Перечислите деформируемые алюминиевые сплавы, не упрочняемые термообработкой.
25. В чем особенность литейных алюминиевых сплавов? Какие сплавы принадлежат к этой группе?
26. В чем особенность сплавов магния как конструкционных материалов?
27. Охарактеризуйте титан и основные группы его сплавов.
28. Каковы основные требования, предъявляемые к припоям? Охарактеризуйте наиболее распространенные материалы, относящиеся к мягким и твердым припоям.

ГЛАВА 14. НАНОРАЗМЕРНЫЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Материалы, основные структурные элементы которых имеют характеристические размеры, лежащие в нанометровом диапазоне, рассматриваются в настоящее время как источник технологической революции XXI века. Аналогично тому как в XX веке революционными стали радиоактивные и полупроводниковые материалы. Следует отметить, что далеко не все материалы с такими структурными элементами обладают уникальными свойствами.

Далее под *наноразмерными материалами* будем подразумевать лишь удовлетворяющие следующему требованию: при уменьшении объема вещества по одной, двум или трем координатам до размеров нанометрового масштаба материал должен проявлять качественно новое свойство, или качественно новое свойство возникает в композиции из таких объектов. Технологии получения наноматериалов и дальнейшей их переработки будем относить к *нанотехнологиям*.

Из всего обилия известных на сегодняшний день наноразмерных материалов основное внимание уделим углеродсодержащим. Такой приоритет обусловлен двумя обстоятельствами. Во-первых, основной объем предложений по практическому использованию наноматериалов относится именно к углеродсодержащим. Во-вторых, благодаря тому, что человек является углеродной формой жизни, именно эта группа материалов имеет наиболее ясные и обоснованные перспективы применения в столь важных областях цивилизационного уровня, как медицина (протезирование, нанохирurgia, интроскопия на клеточном уровне и др.), геновая инженерия, информационные технологии и проч.

В середине 60-х годов прошлого столетия было установлено, что углерод может находиться в более чем двух аллотропных модификациях. К уже известным — графиту и алмазу добавилась третья модификация — *карбин*. Структура карбина представляет собой упаковку одномерных линейных цепочек, состоящих из атомов углерода. В дальнейшем было открыто существование

углерода в виде объемных замкнутых структур, содержащих n атомов углерода. Такие структуры обозначают как C_n . Причем число образующих структуру атомов теоретически может достигать $n = 400$.

Наиболее легко были получены структуры, содержащие 60 и 70 атомов (C_{60} и C_{70} соответственно). Замкнутые соединения атомов углерода, имеющие близкую к сферической или сфероидальной форму, получили название *фуллерены*. Внешний вид фуллеренов C_{60} и C_{70} представлен на рис. 14.1. Фуллерены напоминают ажурные конструкции, в узлах которых располагаются атомы углерода. Использованный для их обозначения термин является производным от фамилии американского архитектора Б. Фуллера, проектировавшего и строившего похожие по форме здания. Поверхность фуллеренов образована пяти- и шестиугольниками, в углах которых находится по одному атому. Атомы в молекулах фуллеренов располагаются по замкнутой поверхности. Из-за этого взаимодействие между атомами разных фуллеренов слабее, чем взаимодействие между ближайшими атомами, принадлежащими одному фуллерену. Это означает, что взаимодействие двух и более молекул фуллерена не приведет к их объединению с потерей индивидуальных свойств. При этом образуется система слабосвязанных молекул фуллерена, где каждая молекула сохраняет свою индивидуальность.

Модификацией фуллеренов являются *металлокарбоны*. Металлокарбон — фуллерен, в молекуле которого часть атомов углерода заменена на атомы металла. Обозначаются металлокарбоны M_iC_{n-i} . Такое обозначение говорит о том, что рассматриваемая молекула представляет собой исходный фуллерен C_n , в котором i атомов углерода замещены атомами металла M . Примерами таких металлокарбонов являются V_8C_{12} и Ti_8C_{12} .

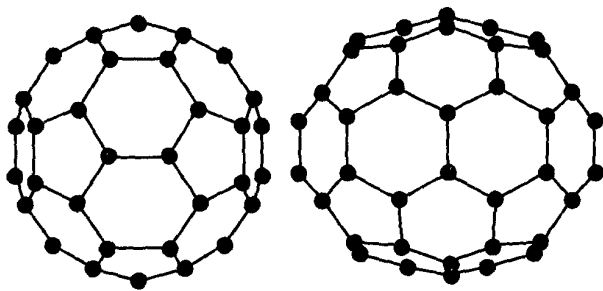


Рис. 14.1. Структура молекул фуллеренов C_{60} и C_{70}

В молекуле фуллерена в свободном пространстве внутри «сферы» может содержаться атом иной природы (т. е. не углерод). Такая молекула называется *эндоэдральным комплексом*, или *эндоэдралом*.

В процессе образования фуллеренов из графита формируются также и другие структуры, составленные, как и фуллерены, из шести- и пятиугольных колец углерода. Среди них выделяются наночастицы и нанотрубки.

Наночастицы — замкнутые структуры, подобные фуллеренам, но значительно превышающие их по размерам. В отличие от фуллереновых молекул они содержат не один, а несколько слоев. По аналогии строения с луковицей их называют также *онионы* (onion).

Наряду со сфероидальными структурами — фуллеренами и онионами, графитовой (иногда используют термин «графеновый») слой может образовывать также и протяженные структуры в виде полого цилиндра. Подобные структуры, называемые *нанотрубками* (или нанотубами), также отличаются широким разнообразием физико-химических свойств.

Нанотрубки представляют собой свернутые в однослойную или многослойную трубку графитовые слои. Длина таких образований может достигать десятков микрометров и на несколько порядков превышать их диаметр, составляющий обычно от одного до нескольких нанометров. На рис. 14.2 приведены варианты структуры нанотрубок.

Совершенствование технологии получения углеродсодержащих наноструктур позволило начиная с 1990 г. производить фуллерены в конденсированном состоянии, например в виде кристаллов. В узлах решетки кристаллов располагаются молекулы фуллеренов. Такие конденсированные (твердотельные) материалы получили название *фуллеритов*. Фуллериты и пленки на их основе проявляют свойства полупроводников с шириной запрещенной зоны 1,2—1,9 эВ. Они обладают фотопроводимостью под действием оптического излучения.

Для обозначения фуллеритов также применяют символ C_n . Но если применительно к фуллерену это обозначение говорит о том, что идет речь о молекуле фуллерена, состоящей из n атомов углерода, то применительно к фуллериту данное обозначение говорит о твердотельном объекте, состоящем из молекул фуллерена C_n .

Фуллериты могут быть легированы другими элементами, например металлами. Фуллериты, содержащие введенные присад-

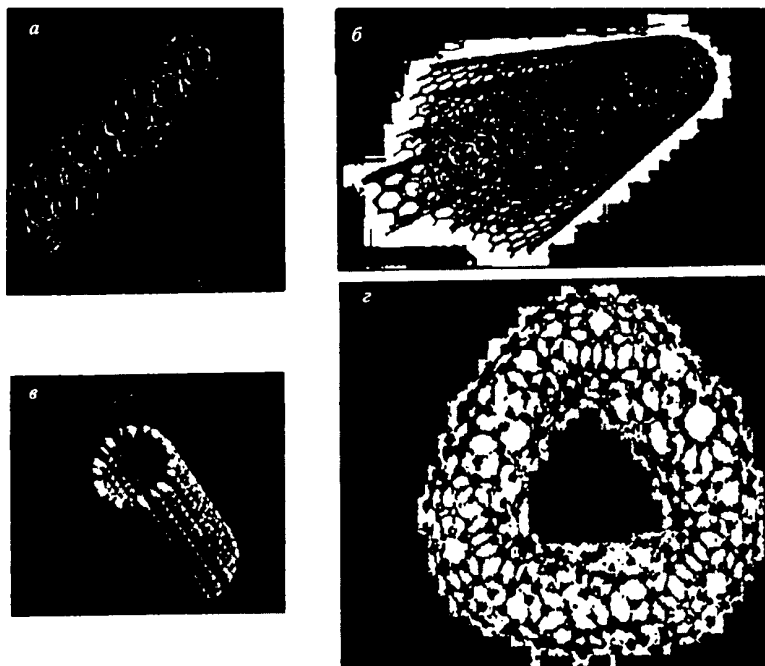


Рис. 14.2. Структура нанотрубок (НТ):

a — однослойная; *b* — многослойная трубка с вложенными слоями; *в* — многослойная свиткообразная; *г* — торообразная замкнутая

ки (примеси), называются *фуллеридами*. К таким образованиям применяют объединяющий термин *фуллероиды*.

Обозначаются фуллериды как $X_m(C_n)_z$. Такая запись указывает на то, что мы имеем дело с фуллеридом, в котором на z молекул фуллерена C_n приходится m атомов вещества X .

Фуллериды представляют собой отдельный класс материалов со свойствами, определяющими широкие перспективы их применения. Например, кристаллы C_{60} , легированные атомами щелочных металлов, обладают металлической проводимостью. Более того, при температурах 20—33 К эти фуллериды становятся сверхпроводниками. Присоединение к фуллериту C_{60} металлов платиновой группы образует фуллерид с ферромагнитными свойствами.

В конце 90-х годов в Санкт-Петербурге группой исследователей под руководством А.Н.Пономарева был открыт новый тип наноразмерных углеродных структур — *астралены*. На рис. 14.3



Рис. 14.3. Изображение агломерата одноптипных астраленов, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии

приведено изображение агломерата одноптипных астраленов, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии. Астралены весьма разнообразны по внешнему виду. Например, в частном случае они могут напоминать морских ежей — из центральной пористой части, представляющей собой структуру, близкую к ониону, выступают, как иглы, нанотрубки. Размер этих наночастиц лежит в диапазоне от 80 до 150 нм. Размер пор может достигать 20—30 нм.

Еще один тип наноразмерных углеродных материалов — так называемые *пиподы* (от англ. *pearods* — горошины в стручках), или эндоэдральные нанотрубки. Это гибридные системы, представляющие собой нанотрубки, внутреннее пространство кото-

рых заполнено фуллеренами. При этом фуллереновые молекулы могут быть разного типа C_{60} , C_{70} , эндоэдраны, а сами нанотрубки могут быть не только углеродными, но, например, бор-азотные (состоящие из атомов бора и азота).

Для обозначения пиподов используют следующую систему: углеродная нанотрубка, содержащая молекулы C_{60} , обозначается как $C_{60}@C\text{-НТ}$ ¹. Соответственно такая же нанотрубка с молекулами C_{70} будет обозначаться как $C_{70}@C\text{-НТ}$. В случае если молекулы C_{60} будут заполнять бор-азотную нанотрубку, обозначение такой системы выглядит как $C_{60}@BN\text{-НТ}$. И наконец, если нанотрубка, например углеродная, во внутренней полости содержит эндоэдрал $La@C_{60}$, обозначение такой структуры будет $La@C_{60}@C\text{-НТ}$.

На рис. 14.4 приведены электронно-микроскопические фотографии пиподов: фуллерены C_{60} внутри одно- и двухслойной углеродных трубок.



a



b

Рис. 14.4. Микрофотографии пиподов: фуллерены C_{60} внутри одно- (*a*) и двухслойной (*b*) углеродных трубок

¹ Знак @, размещенный между двумя знаками, обозначающими наноструктурные элементы (например, фуллероидные частицы, нанотрубки или отдельные атомы), указывает на то, что эти элементы образуют общее соединение (наноконструкцию).

Следует отметить, что наряду с пиподами (эндоэдральными структурами, т. е. структурами, в которых объединенные с нанотрубками молекулы содержатся внутри этих трубок), рассматривают как новые наноструктуры недавно полученные экзоэдральные комплексы. В этих комплексах фуллерены располагаются с внешней стороны нанотрубки.

Уникальные свойства наноматериалов определяют перспективы их использования в микроэлектронике, машиностроении, энергетике, медицине, в области средств обработки и передачи информации. Их необычные свойства проявляются в тех случаях, когда размеры структурной единицы (молекулы, кластера, зерна или домена) становятся сравнимыми со специфическими масштабами характерных физических величин (длина свободного пробега электронов, размеры доменов в ферромагнетиках и сегнетоэлектриках, эффективные размеры экситонов в полупроводниках и др.). Это достигается в нанодиапазоне линейных размеров. Поэтому, в противоположность микромасштабу, наномасштаб не является только другой количественной ступенью в сторону миниатюризации, но является качественно новым масштабом. Здесь физические явления проявляются либо только на квантовом уровне, либо в определенной «смеси» квантовой и классической компонент. В основе функционирования наносистем лежат квантовые проявления материи, а квантовые подходы становятся необходимой основой развития нанотехнологии.

Строение и свойства фуллеренов

Рассмотрение структуры фуллеренов C_n начнем с краткого описания структуры ранее известных и наиболее распространенных аллотропных форм углерода — графита и алмаза.

Углерод относится к IVA-подгруппе Периодической системы, атомная масса — 12. Электронная оболочка атома углерода содержит четыре валентных электрона. Ее конфигурация — s^2p^2 , что позволяет атому углерода проявлять валентность: -4 ; $+2$; $+4$.

Расположение атомов углерода в кристаллической структуре графита может быть определено как двумерное (рис. 14.5). Графит состоит из слоев, которые выложены правильными шестиугольниками с длиной сторон 0,142 нм. Сами слои разделены расстоянием 0,355 нм. Атомы в пределах шестиугольников образуют весьма прочную ковалентную связь (σ -связь). На образование этой связи идет по три валентных электрона каждого из

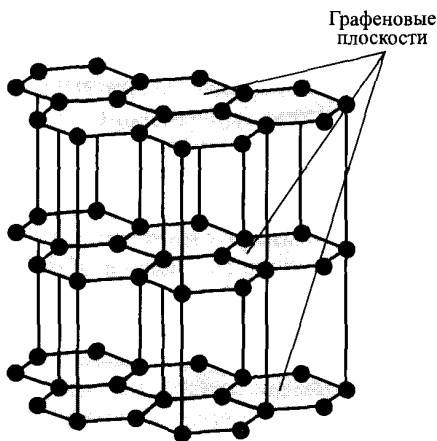


Рис. 14.5. Структура графита

атомов. В то же время слои между собой связаны слабым Ван-дер-Ваальсовским взаимодействием (так называемая π -связь). На образование этой связи затрачивается по одному оставшемуся валентному электрону каждого из атомов.

Слабая связь между собой слоев, состоящих из шестиугольников в графите, позволяет предположить, что при термическом разрушении графита именно эти отделяемые друг от друга слои и их фрагменты образуют поверхности фуллеренов и нанотрубок. А размеры шестиугольников графита должны быть близки по размерам к шестиугольникам, составляющим поверхности новых аллотропных форм углерода. Последнее обстоятельство подтверждается экспериментально.

Второй известной модификацией существования углерода является алмаз. В кристалле алмаза каждый атом углерода окружен четырьмя другими (рис. 14.6). Причем они связаны между собой сильной ковалентной связью, что обуславливает высокую твердость алмаза.

Фуллерены в отличие от алмаза и графита имеют принципиально иную структуру. В основе их строения лежит не периодическое расположение атомов в решетке, а молекула. Именно она является основным элементом структуры фуллеренов.

Фуллерены составляют целый класс молекул углерода, атомы которых располагаются на замкнутой «поверхности».

Молекула C_{60} имеет структуру усеченного икосаэдра. В молекуле C_{60} присутствует два вида связей. Одна — двойная, являет-

ся общей стороной двух соседних шестиугольников. Другая — одинарная, является общей стороной шестиугольника и пятиугольника. Длины этих связей 0,139 нм (двойная) и 0,144 нм (одинарная). Поэтому шестиугольники, составляющие C_{60} , несколько отличаются от правильных. Значение радиуса молекулы C_{60} измерено методом рентгено-структурного анализа и составляет 0,357 нм.

Все атомы углерода в молекуле C_{60} находятся в равнозначном положении, так как каждый атом принадлежит одновременно двум шестиугольникам и одному пятиугольнику.

Координационное число атома углерода в фуллере равно 3.

Каждый атом связан с соседними одной двойной связью и двумя одинарными, т. е., как и в графите, в фуллеренах имеет место гибридизация электронных атомных орбиталей типа sp^2 .

Общие элементы структуры графита и фуллеренов по всей вероятности определяют характер процесса образования фуллера при разложении графита. На сегодняшний день нет четкого и ясного представления о том, как формируются наноразмерные структуры. Однако схематичное представление процесса «сборки» молекулы фуллера может быть сведено к следующему: при умеренном нагреве графита разрываются более слабые межплоскостные π -связи и материал начинает «расслаиваться». Далее, в результате радиационного взаимодействия частиц плазмы и фотонов испаряемый слой разбивается на отдельные фрагменты (разрыв ряда σ -связей). Эти фрагменты состоят из разного числа шестиугольников и из них далее идет построение молекул фуллеренов (и нанотрубок). Поверхность фуллера формируется из фрагментов, которые содержат два и более шести-

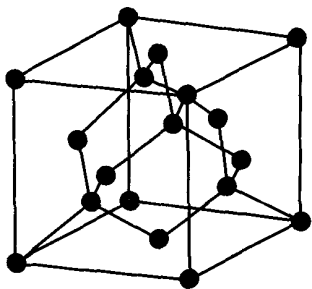


Рис. 14.6. Структура алмаза

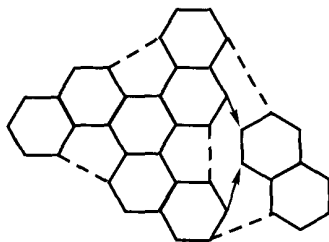


Рис. 14.7. Схема этапа образования поверхности фуллера из фрагментов графитовой плоскости

угольников. При этом происходит частичная деформация этих фрагментов с разрывом части межатомных связей.

На рис. 14.7 приведена схема одного из этапов образования поверхности фуллерена из фрагментов графитовой плоскости. Большой фрагмент, состоящий из семи шестиугольников (30 атомов), сворачивается в объемную структуру. Это приводит к тому, что из трех разорванных шестиугольников образуются три пятиугольника (на рис. 14.7 замыкаются пунктиром). Второй фрагмент, состоящий из двух шестиугольников (10 атомов), образует с большим фрагментом один шестиугольник (на рис. 14.7 замыкается стрелками) и два пятиугольника (на рис. 14.7 замыкается пунктиром). Из полученного суммарного фрагмента создается часть молекулы фуллерена C_{60} , содержащая 40 атомов, шесть замкнутых пятиугольников и десять замкнутых шестиугольников. Для завершения строительства молекулы C_{60} достаточно к построенной структуре присоединить два фрагмента, которые представляют собой двойные шестиугольники.

Молекула фуллерена C_{70} (рис. 14.8) получается из молекулы C_{60} введением пояса из 10 атомов углерода в экваториальную область сферы и соответствующим ее растяжением. Общее число связей между атомами в этой молекуле равно 105. Среди них выделяются восемь групп отличающихся друг от друга связей. Длины этих связей приведены в табл. 14.1.

Т а б л и ц а 14.1

Характеристика типов С—С-связей в молекуле C_{70}

| Номер связи | Число связей | Категория связи | Длина связи, нм |
|-------------|--------------|-----------------------------|-----------------|
| 1 | 5 | Шестиугольник-шестиугольник | 0,141 |
| 2 | 20 | » | 0,139 |
| 3 | 10 | Шестиугольник-пятиугольник | 0,147 |
| 4 | 20 | » | 0,146 |
| 5 | 10 | Шестиугольник-шестиугольник | 0,137 |
| 6 | 20 | Шестиугольник-пятиугольник | 0,147 |
| 7 | 10 | Шестиугольник-шестиугольник | 0,137 |
| 8 | 10 | Шестиугольник-пятиугольник | 0,146 |

Связи 1 и 2 находятся на границе двух шестиугольников и соединяют шестиугольники попарно. Связи 3, 4, 6 и 8 расположены на границе шестиугольника и пятиугольника и соединяют два шестиугольника. Связи 5 и 7 расположены на двух шестиугольниках и соединяют два пятиугольника.

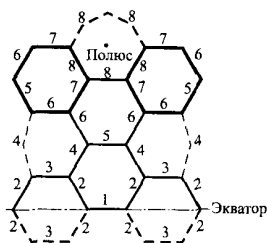


Рис. 14.8. Структура и связи молекулы C_{70}

Оптические свойства фуллеренов определяются особенно структурой электронной оболочки молекулы фуллерена. Три валентных электрона каждого атома углерода образуют межатомные связи в молекуле, а один оставшийся приобретает состояние, близкое к делокализованному, и входит в состав «облака», окружающего молекулу.

Эти (будем их условно называть делокализованными) электроны имеют малую энергию связи с молекулой, активно участвуют в поглощении энергии падающих квантов оптического диапазона и их можно рассматривать, как коллективизированный, в пределах молекулы, электронный газ.

Благодаря своей электронной структуре фуллерены обладают уникальными оптическими свойствами. В частности, фуллерен-содержащие среды проявляют нелинейные характеристики. При пропускании потока квантов через объект, содержащий фуллерены, коэффициент пропускания такого объекта будет зависеть от интенсивности падающего на него потока.

В основе этого эффекта лежит явление насыщения поглощения света с возбуждением электронно-колебательных уровней молекулы фуллерена. Данное явление получило название *обратное насыщаемое поглощение* (от англ. Revers Saturable Absorbtion, RSA). Высокая плотность облака делокализованных электронов обеспечивает высокую вероятность электрон-квантового взаимодействия с поглощением энергии кванта. Причем чем более интенсивный поток квантов, тем выше концентрация возбужденных состояний электронной системы, а следовательно, тем выше эффективность поглощения энергии оптического потока. В возбужденном (так называемом триплетном) состоянии молекула фуллерена имеет намного большую вероятность поглотить квант света, чем в нормальном, невозбужденном, состоянии.

На рис. 14.9 приведены схема эксперимента и результаты исследования процесса поглощения энергии оптического излучения в среде, содержащей фуллерены.

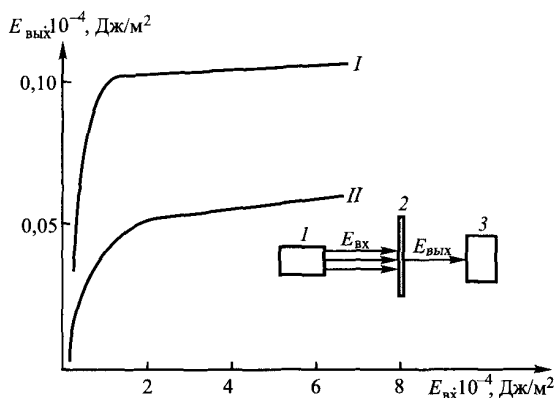


Рис. 14.9. Зависимость энергии выхода оптического потока $E_{\text{вых}}$, прошедшего сквозь раствор фуллерена C_{60} в ортоксилоле, от энергии входа $E_{\text{вх}}$ падающего потока:

I — концентрация раствора 0,6 мМ; *II* — концентрация раствора 1,5 мМ; 1 — источник оптического излучения (неодимовый лазер 532 нм); 2 — кювета с исследуемым раствором; 3 — измеритель энергии оптического потока

Эффект нелинейного увеличения коэффициента поглощения света наблюдается в фуллеренсодержащих средах с C_{60} , C_{70} , C_{76} и C_{84} на длинах волн 400—1600 нм. При этом в качестве фуллеренсодержащих сред могут использоваться не только растворы. Получены результаты по практическому применению оптических фильтров, выполненных на основе стеклянных матриц, полимерных и жидкокристаллических пленок, в которые были введены фуллерены.

Фуллереновые фильтры позволяют создать устройства защиты приборов и глаз от поражения импульсным оптическим излучением. Они эффективно поглощают свет в широком диапазоне длин волн. Быстродействие (время, в течение которого происходит изменение оптической плотности) такого фильтра достигает нано- и пикосекунд. В столь короткие промежутки времени коэффициент поглощения фуллеренового фильтра может меняться на несколько порядков.

Строение и свойства твердофазных фуллеренсодержащих материалов

В начале 90-х годов было обнаружено, что фуллерены, в частности молекулы C_{60} , могут образовывать кристаллы. Решетка таких кристаллов при температуре свыше 260 К и нормальном

давлении — гранецентрированная кубическая (ГЦК). Постоянная решетки $a = 1,417$ нм. Координационное число молекул фуллерена в ГЦК фазе равно 12. Решетка формируется в результате Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия между молекулами. Фуллерит представляет собой молекулярный кристалл, в котором сила взаимодействия между атомами внутри молекулы (фуллерена) намного больше, чем взаимодействие между атомами, принадлежащими соседним молекулам.

Молекулы в узлах решетки при температуре выше 260 К испытывают вращение. Это является результатом того, что молекулы C_{60} в ГЦК решетке находятся в четырех неэквивалентных положениях (A, B, C, D, рис. 14.10).

Локализация молекул в решетке происходит за счет C=C-связи, которая примыкает к центру пятиугольника соседней молекулы. При этом концентрация электронов, а следовательно, плотность электроотрицательного заряда в области C=C-связи выше, чем в центре пятиугольника, лежащего на поверхности соседней молекулы. То есть мы имеем две области пространства, принадлежащие соседним молекулам, отличающиеся плотностью заряда и из-за этого испытывающие слабое кулоновское взаимодействие.

При снижении температуры до 250 К фуллериты C_{60} испытывают полиморфное превращение. При этом ГЦК решетка трансформируется в примитивную кубическую. Постоянная решетки при фазовом переходе остается практически неизменной. Сам фазовый переход проходит в узком интервале температур около 10 К.

Переход к примитивной кубической решетке сопровождается «замораживанием» молекул — они перестают вращаться и фиксируются в пространстве, т. е. происходит переход к более упорядоченной структуре вещества. Перестройка ГЦК решетки в примитивную кубическую сопровождается увеличением модуля Юнга кристаллов фуллерита на 7—10 %.

Сравнительные исследования показали, что фуллерит является самой «мягкой» и легкой из известных твердотельных фаз углерода (табл. 14.2).

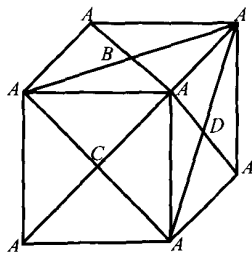


Рис. 14.10. Расположение молекул C_{60} в ГЦК решетке фуллерита (одинаковыми буквами обозначены эквивалентные положения молекул в решетке кристалла)

Сравнительные характеристики твердотельных фаз углерода при $T = 300 \text{ K}$

| Параметр | Фаза | | |
|--|-------------------|--------|----------------------|
| | фуллерит C_{60} | графит | алмаз |
| Изотермическая объемная сжимаемость, $\text{м}^2/\text{Н}$ | 69 | 27 | $1,8 \cdot 10^{-12}$ |
| Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$ | 1697 | 2300 | 3500 |

В отличие от фуллерита C_{60} фуллерит C_{70} кристаллизуется в ГП решетку с параметрами $a = 1,063 \text{ нм}$ и $c = 1,739 \text{ нм}$. Несферическая форма молекул C_{70} препятствует их вращению при образовании кристаллической структуры. Фуллерит C_{70} характеризуется двумя температурами фазовых переходов 276 и 337 К. При этих температурах фуллерит превращается в смесь различных фаз.

Фуллериты C_{60} и C_{70} являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны, соответственно 1,5–1,95 и 1,91 эВ. С возрастанием давления их омическое сопротивление уменьшается. Данный эффект связан с «рыхлой» структурой кристаллов фуллеритов и вызван уменьшением межмолекулярных расстояний в кристалле под действием сжимающих сил. На рис. 14.11 представлена зависимость сопротивления фуллерита от температуры и давления.

Сжимаемость кристалла C_{60} примерно в 50 раз выше, чем для отдельно взятой молекулы, что связано со слабым взаимодействием молекул в кристалле. При нормальных условиях молекулы C_{60} имеют средний диаметр около 0,7 нм, а ближайшие точки соседних молекул находятся на расстоянии 0,3 нм друг от друга, что сравнимо с межплоскостными расстояниями в графите.

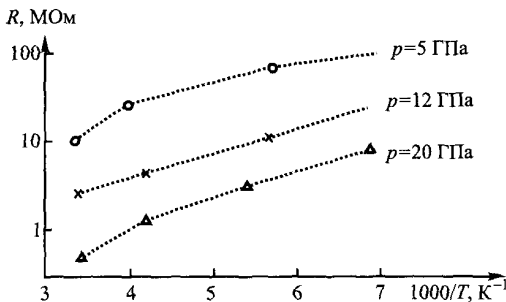


Рис. 14.11. Зависимость электросопротивления фуллерита C_{60} от температуры и давления

те. В то же время расстояния между атомами углерода в молекуле C_{60} составляют 0,144 и 0,139 нм.

Под давлением молекулы C_{60} могут сближаться настолько, что между ними возникает взаимодействие более сильное, чем Ван-дер-Ваальсовское.

Наличие такого взаимодействия приводит к появлению плотных фаз углерода, отличающихся от алмаза и графита.

При достаточном сближении молекул фуллерена между ними может образовываться ковалентная связь, которая ограничивает их дальнейшее сближение под действием давления. При давлении 10—15 ГПа могут образовываться полимеризованные фазы из C_{60} . Плотность таких фаз составляет 2500—2800 кг/м³.

Увеличение давления до 18—20 ГПа сопровождается появлением аморфной фазы. Эта фаза полностью состоит из атомов углерода, находящихся в sp^3 -состоянии. Ее плотность составляет 3000—3400 кг/м³. За высокую твердость она получила название «аморфного алмаза».

Дальнейшее возрастание давления вплоть до 25 ГПа и температуры до 500—900 °С приводит к превращению исходного вещества в смесь фаз алмаза и графита.

Строение и свойства нанотрубок (НТ)

Нанотрубки по своей структуре занимают пограничное положение между графитом и фуллеренами. Однако многие свойства углеродных нанотрубок не имеют ничего общего ни с графитом, ни с фуллеренами. Это позволяет рассматривать нанотрубки как самостоятельную форму существования углерода, обладающую особыми физико-химическими характеристиками.

Большинство нанотрубок состоит из нескольких графитовых слоев, либо вложенных один в другой, либо «навитых» на общую ось. Это так называемые многослойные трубки. Расстояние между слоями в них практически всегда составляет 0,34 нм, что соответствует расстоянию между слоями в кристаллическом графите. В то же время при производстве нанотрубок и фуллеренов могут формироваться и однослойные нанотрубки.

Торцы нанотрубок обычно закрыты полусферической «заглушкой», структура которой включает в себя наряду с шестиугольниками также правильные пятиугольники и напоминает половину молекулы фуллерена. Такие трубки называются закрытыми. Открытые нанотрубки естественным образом практи-

чески не возникают. Для получения открытых нанотрубок используют специальные технологии, с помощью которых вскрывают их торцы.

Нанотрубки постоянного состава могут существовать как в металлическом состоянии, так и в полупроводниковом. Причем проявляет нанотрубка свойства полупроводника или металла, зависит лишь от геометрии ее стенок. Рассмотрим последнюю внимательнее. Для простоты остановимся на случае однослойной нанотрубки.

Идеальная нанотрубка представляет собой свернутую в цилиндр графитовую плоскость, т. е. поверхность, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода. Результат такой операции зависит от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки.

Угол ориентации задает *хиральность* нанотрубки, которая определяет, в частности, ее электрические характеристики. Этот параметр нанотрубок иллюстрирует рис. 14.12, где показана часть графитовой плоскости и отмечены возможные направления ее сворачивания.

Хиральность нанотрубок обозначается парой целых чисел (m , n), указывающих координаты (порядковые номера) шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости дол-

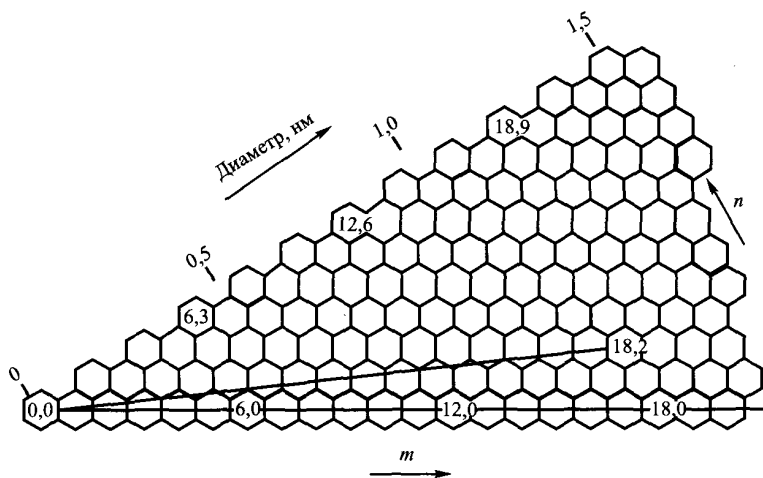


Рис. 14.12. Определение хиральности нанотрубки при «сворачивании» графитовой плоскости

жен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Например, хиральность (5, 9) соответствует ситуации, когда при сворачивании графитовой плоскости с начальной (нулевой) ячейкой совместится ячейка, являющаяся пятой в ряду при отсчете ячеек вдоль оси x и девятой при отсчете вдоль оси y .

Некоторые из шестиугольников, соответствующих различным хиральностям, вместе с соответствующими обозначениями отмечены на рис. 14.12. Другой способ обозначения хиральности состоит в указании угла α между направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону. Среди различных возможных направлений сворачивания нанотрубок выделяются направления, для которых совмещение шестиугольника (m, n) с началом координат не требует искажения в его структуре. Этим направлениям соответствуют угол $\alpha = 0$ (armchair-конфигурация) и $\alpha = 30^\circ$ (zigzag-конфигурация). При $\alpha = 0$ трубки имеют хиральность ($m, 0$), а при $\alpha = 30^\circ$ — ($2n, n$).

Индексы хиральности однослойной нанотрубки (m, n) однозначным образом связаны с ее диаметром D :

$$D = L/\pi = [(n^2 + m^2 + nm)^{0,5}]a/\pi,$$

где $a = d_0 3^{0,5}$ — модуль единичного вектора; $d_0 = 0,142$ нм — расстояние между соседними атомами углерода в графитовой плоскости; $L = a(n^2 + m^2 + nm)^{0,5}$ — периметр поперечного сечения нанотрубки.

Связь между индексами хиральности (m, n) и углом α дается соотношением

$$\sin\alpha = 3^{0,5}/2(n^2 + m^2 + nm)^{0,5}.$$

Разрешающая способность современных электронных микроскопов недостаточна для непосредственного различения нанотрубок с разной хиральностью, поэтому данный параметр определяют косвенным путем, измеряя диаметр НТ.

На рис. 14.13 представлены модели однослойных нанотрубок. Такая трубка не образует швов при сворачивании и заканчивается полусферическими вершинами, содержащими наряду с правильными шестиугольниками также по шесть правильных пятиугольников. Наличие пятиугольников на концах трубок позволяет рассматривать их как предельный случай молекул фуллеренов, длина продольной оси которых значительно превышает диаметр.

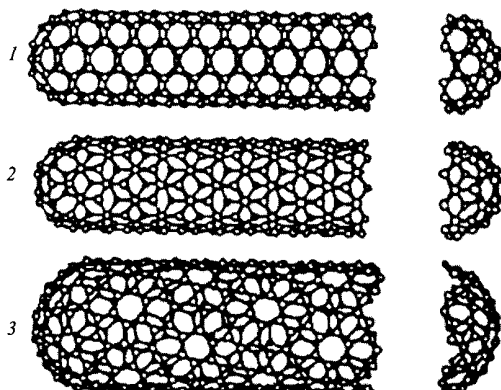


Рис. 14.13. Примеры атомной структуры замкнутых однослойных нанотрубок

Структура однослойных нанотрубок, наблюдаемых экспериментально, в некоторых случаях несколько отличается от представленной выше идеализированной картины. Например, вершины нанотрубки могут не совпадать с идеальной полусферой.

Особое место среди однослойных нанотрубок занимают так называемые armchair-нанотрубки, или нанотрубки с хиральностью $(10, 10)$. В нанотрубках такого типа две из $C=C$ -связей, входящих в состав каждого шестиугольного кольца, ориентированы параллельно продольной оси трубки. Нанотрубки с подобной структурой обладают металлической проводимостью. Кроме того, такие трубки отличаются повышенной устойчивостью к внешним воздействиям (химически агрессивные среды, механические воздействия).

Многослойные нанотрубки с большей вероятностью возникают в процессе производства наноструктур, чем однослойные. По сравнению с последними они отличаются большим разнообразием форм и типов.

Возможные разновидности поперечной структуры многослойных нанотрубок см. рис. 14.2. Структура типа «русской матрешки» (см. рис. 14.2, *a, б*) представляет собой совокупность соосно вложенных друг в друга однослойных осесимметричных цилиндров или призм. Другая из приведенных структур (см. рис. 14.2, *в*) напоминает свиток. Реализация той или иной структуры в конкретной экспериментальной ситуации зависит от условий синтеза нанотрубок.

Расстояния между слоями нанотрубок могут меняться от стандартной величины 0,34 нм до удвоенного значения 0,68 нм. Такие изменения межслойных расстояний связывают с частичным отсутствием или разрушением одного из слоев.

Другой тип дефектов связан с размещением атомов углерода в слоях нанотрубки. Поверхность последней состоит в основном из правильных шестиугольников. В то же время нередко на графитовой поверхности многослойных нанотрубок присутствует некоторое количество пятиугольников или семиугольников. Наличие таких дефектов в структуре нанотрубок приводит не только к нарушению их цилиндрической формы и вызывает изгиб поверхности нанотрубки, но также может изменять тип и величину их электропроводимости.

Таким образом, подобные дефекты вызывают появление изогнутых и спиралевидных нанотрубок, причем наличие спиралей с постоянным шагом свидетельствует о более или менее регулярном расположении дефектов на поверхности нанотрубки.

Нанотрубки проявляют замечательную способность, несмотря на малые размеры внутренних каналов, заполняться различными веществами. Нанотрубку, заполненную проводящим, полупроводящим или сверхпроводящим материалом, можно рассматривать как наиболее миниатюрный из всех известных к настоящему времени элементов микроэлектроники.

Известно, что втягивание жидкости, смачивающей стенки капиллярного канала, происходит под действием поляризационных сил. Эксперименты по заполнению расплавленным свинцом нанотрубок показали, что природа этих сил сохраняется и в том случае, если диаметр канала лежит в нанометровом диапазоне. Диаметр самого тонкого свинцового провода, который был получен в результате «заливки» свинца в нанотрубку, составлял 1,5 нм.

В табл. 14.3 приведены результаты экспериментальных исследований по заполнению предварительно вскрытых нанотрубок металлами.

Таблица 14.3

Результаты экспериментов по заполнению нанотрубок металлами

| Элемент | Ti | Cr | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Mo |
|------------------------------------|----|------|-----|-----|------|----|----|----|
| Размер зерна металла, мкм | 10 | 5 | 1 | 2 | 10 | 40 | 10 | 10 |
| Заполнение нанотрубок | — | + | + | + | — | — | — | — |
| Незаполненные оболочки | — | + | + | + | + | — | — | — |
| Длина заполненной части трубки, нм | — | 3000 | 200 | 200 | 1000 | — | — | — |

| Элемент | Pb | Sn | Ta | W | Gd | Dy | Yb | Sm |
|------------------------------------|------|------|-----|-----|------|-----|-----|----|
| Размер зерна металла, мкм | 1 | 20 | 40 | 5 | 400 | 400 | 400 | — |
| Заполнение нанотрубок | — | + | + | + | + | — | — | + |
| Незаполненные оболочки | — | + | + | + | + | — | — | + |
| Длина заполненной части трубки, нм | 1000 | 3000 | 200 | 200 | 1200 | 600 | 200 | 10 |

Большое практическое значение будет иметь способность нанотрубок заполняться и надежно удерживать в себе газы. В частности, особый интерес представляют результаты исследований заполнения однослойных углеродных нанотрубок молекулярным водородом. Такое использование нанотрубок открывает возможность решения важной задачи безопасного хранения водорода, используемого в качестве топлива в перспективных экологически чистых автомобильных двигателях.

Оцениваемая удельная емкость нанотрубок как сорбента-хранилища водорода не имеет себе равных и многократно превосходит аналогичные показатели активированных углей и сорбентов на основе титановых микропористых структур.

Электропроводность углеродных нанотрубок является одним из важнейших параметров этих объектов, от которого зависят перспективы их использования в целях дальнейшей миниатюризации электронных устройств. Минимальное значение удельного сопротивления нанотрубок $5,1 \cdot 10^{-8}$ Ом · м на порядок ниже значения $3,8 \cdot 10^{-7}$ Ом · м, измеренного для кристаллического графита вдоль плоскости графитовых слоев. В то же время сопротивление нанотрубок может изменяться в значительных пределах — от $5 \cdot 10^{-8}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ Ом · м. Различия в значениях проводимости нанотрубок обусловлены вариациями в электронной структуре образцов, разницей в характере проводимости — от полупроводниковой до металлической — в разных нанотрубках.

Нанотрубки, обладающие металлическим типом проводимости, могут проявлять при низких температурах свойство сверхпроводимости. Теоретические расчеты показывают, что критическая температура сверхпроводимости нанотрубок должна монотонно возрастать при уменьшении их радиуса. При этом сверхпроводниками могут быть лишь нанотрубки, легированные щелочными металлами. В этом проявляется аналогия с фуллеридами M_3C_{60} .

Нанотрубки рассматриваются в качестве перспективного источника автоэлектронной (полевой) эмиссии. Благодаря чрезвычайно малым поперечным размерам нанотрубки в области, прилегающей к ее вершине, напряженность электрического поля во много раз увеличивается. Это обстоятельство позволяет даже при небольших значениях разности потенциалов (единицы и десятки вольт) между катодом-трубкой и анодом создавать у торцов нанотрубок напряженность поля порядка 10^3 – 10^5 В/м. Например, исследовались эмиссионные характеристики катодов, представляющих собой металлическую подложку, на поверхность которой был осажден слой нанотрубок. При суммарной площади катода 1 мм^2 и напряжении между анодом и катодом около 500 В получен ток эмиссии порядка 0,5 мА. Эти данные находятся в хорошем соответствии с зависимостью Фаулера — Нордгейма:

$$J = (K(E^*)^2/\phi)\exp[-C\phi/(E^*)],$$

где C и K — постоянные; ϕ — работа выхода электрона; E^* — напряженность электрического поля в точке, из которой происходит эмиссия электронов (эта точка находится вблизи заостренной вершины нанотрубки).

Максимально достижимое значение плотности тока автоэлектронной эмиссии сопоставимо с лучшими результатами, полученными для алмазоподобных пленок, и составляет 3 кА/м^2 . Автоэлектронная эмиссия многослойных нанотрубок (НТ) возможна при более высоких значениях напряженности поля, однако при этом достигаются примерно такие же значения плотности тока, как и в случае однослойных нанотрубок.

Установленная по вольт-амперным характеристикам автоэлектронной эмиссии работа выхода электрона с поверхности НТ-катодов оказалась равной 1 эВ, что позволяет отнести нанотрубки к лучшим материалам, используемым в качестве холодных катодов. Для сравнения, у вольфрама, наиболее широко используемого в качестве автоэммиттеров материала, работа выхода составляет около 4,5 эВ.

Строение и свойства пиподов

В настоящее время синтезировано большое число пиподов с участием различных фуллеренов (C_{36} – C_{90}) и ряда эндоэдралов. Свойства пиподов в основном зависят от следующих факторов: диаметра, элементного состава и хиральности нанотрубки; типа

молекул, введенных в трубку; ориентации молекул относительно оси трубки; степени заполнения трубки.

Между инкапсулированными фуллеренами и трубкой возникает Ван-дер-Ваальсовское взаимодействие. Теоретические расчеты показывают, что возникновение между ними ковалентной связи маловероятно.

Соотношение диаметра нанотрубки и размеров фуллереновых молекул определяет возможность инкапсулирования последних, а также их расположение внутри трубки.

Для пиподов с несферическими изомерами высших фуллеренов (C_{70} , C_{80}) могут быть реализованы различные типы ориентации молекул. Так, на рис. 14.14 приведена схема пиподов $C_{70}@C\text{-НТ}$ с различной взаимной ориентацией фуллеренов относительно оси трубки и расстояниями между центрами молекул C_{70} . Их рассматривают как самостоятельные фазы. Для $C_{80}@НТ$ обнаружен случай смешанной (анизотропной) ориентации молекул. Предполагается, что взаимное расположение несферических фуллеренов (т. е. период решетки соответствующих одномерных кристаллов) можно контролировать за счет диаметров трубок. Их минимальные размеры, позволяющие инкапсулировать различные фуллерены, составляют 1,37 (C_{60}), 1,45 (C_{76} , C_{78}) и 1,54 нм (C_{84}).

Для тонких трубок более предпочтительна ориентация по типу 1 (рис. 14.14) и, наоборот, по мере роста диаметра НТ молекулы C_{70} располагаются поперек трубки (тип 2, рис. 14.14).

Если возможность взаимодействия между трубками и молекулами определяется величиной минимального диаметра трубки, при котором происходит инкапсуляция фуллеренов, то динамику молекулярного транспорта C_n внутри трубки регулируют взаимодействия между молекулами C_n-C_n . Энергия активации изолированных C_n -молекул в трубках очень низка, т. е. изолированный фуллерен может двигаться (и вращаться) в трубке практически свободно. Среди возможных существуют энергетически предпочтительные типы взаимной ориентации фуллеренов в НТ.

Для значительных по сравнению с размерами C_n -молекул диаметров нанотрубок фуллерены в них могут быть упакованы одним из нескольких вариантов. При росте диаметра трубки молекулы могут выстраиваться не в линию, совпадающую с осью трубки, а в зигзагообразную цепочку. Для нанотрубок с еще большим диаметром (более 2 нм) упаковка может представлять собой хиральные (спиралевидные) структуры. Причем шаг такой спирали, называемый периодом трансляции, напрямую связан с диаметром нанот-

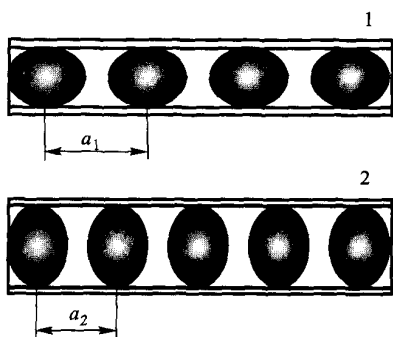


Рис. 14.14. Схема пиподов $C_{70}@C$ -НТ с различной взаимной ориентацией и расстояниями между центрами молекул C_{70} :

$a - a_1 = 1,10$ нм; $b - a_2 = 1,0$ нм

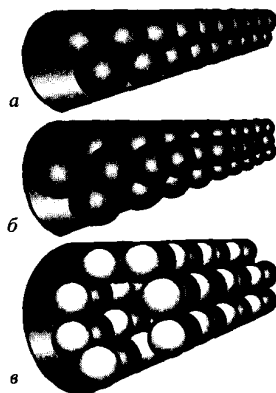


Рис. 14.15. Типы упаковки молекул C_{60} в бор-азотных нанотрубках:

a — линейный ($D = 2$ нм); b — треугольный ($D = 2,8$ нм); v — двойная спираль с внутренним полым каналом ($D = 3,3$ нм)

рубки. На рис. 14.15 приведено схематическое представление типов упаковки молекул C_{60} в бор-азотных нанотрубках.

При этом на конфигурацию упаковки молекул, кроме геометрических параметров, оказывают влияние степень заполнения нанотрубки (выраженное в процентах число инкапсулированных фуллеренов к максимальному числу молекул, которые могут поместиться в трубке при данном типе упаковки), а также энергия взаимодействия молекул между собой и со стенками трубки. В случае если степень заполнения невысока (менее 85—90 %), упорядочение в расположении фуллеренов друг относительно друга отсутствует, и внутри трубки они образуют хаотичную массу.

Накачка пиподов энергией (нагрев, облучение квантами видимого диапазона, электронно-лучевая бомбардировка) инициирует протекание процессов взаимодействия молекул фуллеренов друг с другом. А нанотрубка в данном случае выступает в качестве реактора, в котором протекают инициированные реакции. Например, в результате термической полимеризации фуллеренов они могут образовывать в трубках нанокapsулы длиной до 2—3 нм.

Полимеризация фуллеренов в нанотрубках начинается при 800 °С и прогрессирует с ростом температуры: образуются нанокapsулы и трубчатые фрагменты цилиндрической формы. При

1200 °С отдельные C_{60} практически исчезают и пиподы превращаются в две углеродные трубки, «вложенные» одна в другую. На образование внутренних трубок идут фрагменты поверхности разложившихся фуллеренов. Диаметр этих вновь сформированных НТ лежит в диапазоне 0,4—1 нм и зависит, кроме всего прочего, от диаметра исходной НТ.

Внутренние нанотрубки экстремально малых диаметров (0,4—0,7 нм) представляют самостоятельный интерес: для подобных НТ, полученных в порах цеолитов, обнаружена сверхпроводимость при 15—20 К.

Механизм стимулированного преобразования (коалесценции) молекул фуллеренов пиподов может быть представлен следующим образом: структура пиподов трансформируется в результате повреждения инкапсулированных фуллеренов. Их поверхности под действием внешнего энергетического воздействия реконструируются (возникают вакансии, разрывается часть межатомных связей). Далее происходит слияние этих поврежденных фуллеренов в цепочечные структуры. Общая структурная релаксация таких полимерных молекул заканчивается формированием трубок 0,5—0,7 нм в диаметре с рифленным профилем, стенки которых содержат топологические дефекты — 5-, 7- или 8-угольные кольца (C_5 , C_7 , C_8). Стабильность, электронные свойства и проводимость (металлическая или полупроводниковая) таких трубок может значительно меняться в зависимости от исходной геометрии поврежденных фуллеренов, их взаимной ориентации и последовательности полимеризации. Коалесценция C_{60} и образование внутренней трубки сопровождаются структурными искажениями «реактора» — внешней трубки.

Электронные свойства пиподов существенно отличаются от исходных компонентов — трубок и фуллеренов. Энергетические зоны углеродных нанотрубок при инкапсулировании фуллеренов заметно модифицируются, и пиподы становятся системами со смешанным типом носителей заряда, распределенных как по НТ, так и по цепи фуллеренов. На рис. 14.16 показано относительное расположение потолка валентной зоны E_v и дна зоны проводимости E_c вдоль оси пипода, образованного молекулами металлокарбона $Gd_M C_{82-M}$, инкапсулированными в углеродную НТ с хиральностью (11,9). Кроме характерного пространственного распределения краев энергетических зон, комбинация фуллеренов и НТ в пиподах вызывает появление в запрещенной зоне трубки разрешенных энергетических уровней. Для полупроводниковых НТ с различными фуллеренами (C_{60} , C_{82} , $La_M C_{60-M}$ и

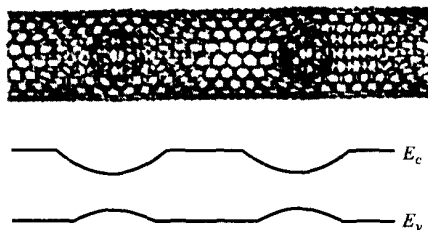


Рис. 14.16. Относительное расположение потолка валентной зоны E_v и дна зоны проводимости E_c вдоль оси пипода, образованного молекулами металлокарбона $Gd_M C_{82-M}$, инкапсулированными в углеродную НТ с хиральностью (11,9)

$La_M C_{82-M}$) найдено, что в запрещенной зоне пиподов находятся примесные уровни, составленные разрешенными состояниями фуллеренов. Положение этих уровней зависит от степени переноса заряда «фуллерен — трубка»

Получение углеродных наноматериалов

Существует несколько технологий получения углеродных наноматериалов. Например, широко распространен п л а з м е н н ы й м е т о д получения углеродных наночастиц, основанный на термическом распылении графитового электрода в плазме дугового разряда в атмосфере гелия. На сегодняшний день этот метод обеспечивает самую высокую производительность и является основой промышленного производства наноструктур, в том числе и фуллеренов.

В дуговом разряде постоянного тока с графитовыми электродами при напряжении 15–25 В, токе в несколько десятков ампер, межэлектродном расстоянии в несколько миллиметров и давлении гелия в несколько Па происходит интенсивное термическое распыление материала анода. Продукты распыления (сажа) содержат до 12–14 % фуллеренов и осаждаются на охлаждаемых стенках разрядной камеры, а также на поверхности катода, более холодного по сравнению с анодом, причем катодный осадок (депозит) содержит преимущественно нанотрубки.

В образующейся при горении дуги саже содержатся самые разнообразные наноразмерные структуры углерода. Для дальнейшего практического использования фуллеренов их необходимо разделить и извлечь каждый тип наноструктур отдельно от других. Для этой цели фуллеренсодержащая сажа проходит несколько этапов обработки с помощью растворителей и сорбен-

тов. Сначала сажу смешивают с растворителем, в качестве которого применяют бензол, толуол и другие неполярные органические жидкости. Фуллерены растворяются в такой жидкости, а другие углеродные фракции остаются нерастворенными. Нерастворившиеся фракции отфильтровывают, а раствор, содержащий фуллерены, выпаривают. В результате получают порошок, состоящий из фуллеренов разных типов. Обычно в таком порошке содержится 70—80 % C_{60} , 10—15 % C_{70} и остальное — высшие фуллерены и другие наночастицы. Для разделения фуллеренов используют метод жидкостной хроматографии. Полученную смесь фуллеренов вновь растворяют в органическом растворителе и пропускают через сорбент (активированный уголь, силикагель и др.). Далее сорбент, содержащий фуллерены, извлекают и промывают чистым растворителем. Сочетание «тип сорбента — тип растворителя» обеспечивает разную скорость вымывания разных типов фуллеренов из сорбента. Это позволяет, промывая сорбент, вымывать из него в раствор поочередно фуллерены разных типов. Таким образом получают растворы, содержащие только один интересующий тип фуллерена. При выпаривании этих растворов получают однородный по составу порошок, содержащий до 99,99 % заданного типа фуллерена.

В электрической дуге с графитовыми электродами образуются преимущественно многослойные нанотрубки, диаметр которых изменяется в диапазоне от одного до нескольких десятков нанометров.

Методы очистки и обработки нанотрубок с помощью окислителей основаны на том, что окисление боковых стенок нанотрубок идет значительно медленнее, чем их торцов, закрытых сфероидальными «шапками». При температуре 700—850 К в среде кислорода смесь нанотрубок подвергают окислению в течение нескольких десятков минут. В результате до 70 % нанотрубок оказываются вскрытыми. Наряду с окислением торцов происходит также удаление внешних слоев нанотрубок, которое начинается с приторцевой области и имеет место даже в случаях не полностью удаленных вершин.

Углеродные наночастицы, имеющие обычно форму неправильных многогранников, также характеризуются значительно более высокой реакционной способностью, чем нанотрубки. Это позволяет использовать процесс окисления углерода при высокой температуре для превращения катодного осадка, содержащего наряду с многослойными нанотрубками также многооб-

разные наночастицы, в материал, состоящий преимущественно из однослойных нанотрубок.

Еще один метод получения углеродных наноструктур — электролитический синтез. Данный процесс пока не получил широкого распространения в промышленном производстве наноструктур, однако с успехом может применяться в лабораторной практике. Нанотрубки эффективно образуются не только в условиях приповерхностной низкотемпературной плазмы, но также при электролизе, когда все компоненты процесса находятся в конденсированном состоянии. При получении нанотрубок электролитическим путем в качестве анода используется графитовый кубик размером $50 \times 50 \times 50$ мм с отверстием диаметром 2,5 и глубиной 3 мм, заполненным 1 г соли LiCl. Расплавленная соль, нагретая до 600°C , служит электролитом. Графитовый катод погружается в расплав; в результате пропускания через электролит тока на поверхности катода происходит образование нанотрубок и других наночастиц углерода.

Другим способом получения наноразмерных графитовых структур является лазерное распыление.

В данном случае источником высококонцентрированной энергии служит импульсное излучение лазера. Графитовый стержень (мишень) диаметром 10–20 мм находится внутри кварцевой трубки диаметром 25–40 мм.

Сама трубка помещается в ИК-печи. Мишень находится в атмосфере аргона при давлении 70 кПа и облучается импульсами длительностью в десятки или сотни нс и энергией в доли Дж. При этом частота следования импульсов не превышает нескольких десятков Гц.

Продукт лазерного распыления, содержащий наноматериалы, частично оседает на стенках кварцевой трубки, а частично уносится потоком аргона на водоохлаждаемый сборник.

Метод позволяет получать многослойные нанотрубки с числом слоев от 4 до 24 и длиной до 300 нм. По мере уменьшения температуры печи качество нанотрубок падает от бездефектных при 1200°C до богатых дефектами при 900°C . При температуре ниже 200°C нанотрубки не образуются. Аналогичная температурная зависимость выхода имеет место при синтезе фуллеренов методом лазерного испарения. Предполагается, что нанотрубки растут в газовой фазе.

Метод лазерного распыления графита имеет большие перспективы в промышленности как основа технологии селективного получения наноструктур с заданными характеристиками. В

рамках данного метода из графитовой мишени с примесью никелевого катализатора можно получить выход одностенных нанотрубок до 90 %.

Кроме того, этот метод позволяет формировать пиподы. Впервые пиподы $C_{60}@C$ -НТ были получены в продуктах импульсного лазерного испарения графитовой мишени, содержащей примеси металлических катализаторов. Как известно, при этом процессе одновременно возникают как нанотрубки, так и определенное количество молекул C_{60} . Получаемые при лазерном испарении пиподы обычно имеют малую (5–40 %) степень заполнения нанотрубок фуллеренами.

Более эффективным для синтеза пиподов с воспроизводимыми свойствами является газофазный способ, где в качестве реагентов используют уже готовые трубки и фуллерены. Образец, поверхность которого покрыта смесью из нанотрубок и фуллеренов, помещают в ампулу, уплотняют и отжигают (обычно при температуре около 650 °С в течение нескольких часов). Далее продукт очищают от продуктов разложения части фуллеренов и от фуллеренов, адсорбированных на поверхности НТ.

Аналогичные приемы используют при получении пиподов с участием эндофуллеренов. Так, при получении пиподов на основе бор-азотных трубок $C_{60}@BN$ -НТ на первом этапе синтезируют BN-трубки, которые затем смешивают с фуллереновым порошком и проводят отжиг (при 550 и 630 °С в течение 24–48 ч).

Во всех упомянутых способах заполнение трубок достигается при относительно высоких температурах (> 400 °С). При таких температурах стабильность молекул фуллеренов снижается и значительная их часть разлагается. Из-за этого поддержание заданной температуры является критичным для данной технологии.

В то же время существует низкотемпературный (не выше 70–80 °С) способ получения пиподов за счет заполнения НТ фуллеренами в растворе. Например, используют раствор фуллеренов в гексане или этаноле.

Взаимодействия фуллеренов C_{60} и нанотрубок можно достичь и в результате простой физико-механической обработки: смесь фуллеренов и НТ помещали в вибрационную мельницу и обрабатывали в атмосфере азота в течение 50 мин. В этом случае проникновения фуллеренов во внутренние полости НТ не достигли, но образуются экзоэдральные комплексы, которые представляют собой нанотрубки с поверхностно-связанными кластерами фуллеренов C_{60} . Предположительно реакция протекает в два

этапа: на первом происходит взаимодействие трубки с изолированными фуллеренами. Далее последние выступают в роли центра адсорбции следующих C_{60} . В результате на поверхности трубок образуются формы $[C_{60}]_n$, средний диаметр которых достигает 5 нм.

Области применения углеродных наноматериалов

Диапазон перспективных областей применения наноматериалов весьма велик. Отметим лишь некоторые из них.

1. **Промышленность и транспорт.** Материалы на основе наноструктур могут быть в десятки раз более прочными, чем конструкционные металлические материалы, поэтому они весьма перспективны для использования в промышленности и транспорте.

2. **Наноэлектроника и оптоэлектроника.** Создание наномасштабных устройств для сверхминиатюрных транзисторов и элементов памяти, которые повысят быстродействие и эффективность компьютеров в миллионы раз; расширение массива компьютерной памяти до терабит (10^{12} бит); создание более совершенных средств коммуникации за счет увеличения в сотни раз ширины полосы пропускания сигналов.

3. **Медицина и здравоохранение.** Дистанционная и непосредственная диагностика и терапия с использованием быстрого определения последовательности геномов (анализа генетического кода) и применения внутриклеточных сенсоров; доставка лекарств к органам и раковым клеткам в человеческом теле; более раннее определение рака с помощью наномашинных агрегатов, концентрирующихся в опухолях; использование сверхминиатюрных медицинских приборов, позволяющих существенно уменьшить побочные повреждения живых тканей.

4. **Защита окружающей среды.** Удаление мельчайших частиц (менее 100 нм) загрязняющих веществ из окружающей среды и воздуха. Непрерывный мониторинг среды на больших площадях; очистка и обессоливание морской воды с затратами энергии в десять раз меньшими, чем в случае применяемого в настоящее время обратного осмоса.

5. **Энергетика.** Существенное улучшение преобразования и аккумуляции энергии, удвоение эффективности солнечных элементов.

6. **Национальная безопасность.** Поддержание военного паритета за счет создания принципиально новых видов оружия на базе наноэлектроники, многофункциональных

материалов и бионаноустройств спецназначения. Эффективное и быстрое детектирование применения химического и бактериологического оружия, появления опасных вирусных инфекций.

Рассмотрим несколько конкретных примеров возможного применения наноматериалов.

Применение фуллеренов в триботехнике позволяет оптимизировать характеристики смазок и продлить срок службы узлов, содержащих пары трения. Установлено, что добавки фуллеренов даже в незначительных количествах в смазочные масла заметно улучшают условия работы узлов трения механизмов. Снижение трения в присутствии фуллеренов объясняется следующим образом. Молекула фуллерена имеет шаровидную форму и выполняет роль, аналогичную шароик в шарикоподшипнике. Другими словами, молекулы фуллеренов обеспечивают, в первом приближении, частичный переход от трения скольжения к трению качения и препятствуют массопереносу вещества под действием сил трения. Высокая механическая прочность молекул снижает вероятность возникновения задиrow и уменьшает так называемую выработку контактирующих поверхностей. На рис. 14.17 приведена зависимость коэффициента трения $k_{тр}$ от удельного давления для пары трения «Ст.45 — 18Х2Н4Т».

Использование фуллеренов в смазочных маслах позволяет увеличить давление на трущиеся поверхности в 1,5–2 раза, снизить работу сил трения в 2–2,5 раза, более чем вдвое уменьшить объемный износ трущихся поверхностей.

Применение фуллеренсодержащих присадок к твердым смазкам приводит к еще более ощутимым положительным ре-

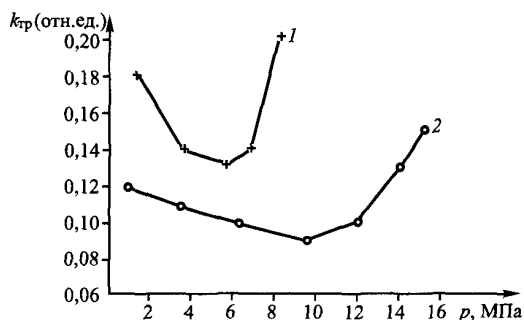


Рис. 14.17. Зависимость коэффициента трения от удельного давления для пары трения «Ст.45 — 18Х2Н4Т»:

1 — работающей с индустриальным смазочным маслом И-40Л; 2 — то же самое, но с добавлением в масло 3 масс. % фуллерена C_{60}

зультатам. Так, например, добавление фуллеренсодержащей сажи в твердую смазку тяжело нагруженных подшипников полусей электропоездов метрополитена увеличивает срок эксплуатации подшипников с 3–6 месяцев до 1,5–2 лет.

Нелинейные оптические свойства фуллеренов, введенных в жидкое или твердофазное вещество (матрицу), позволяют создать высокоэффективные устройства для защиты глаз и приборов от поражения оптическим излучением.

Оптические фильтры применяются, например, для изготовления защитных очков для сварщиков и водителей, управляющих автомобилем в ночное время; защиты кабины летчика боевого самолета; защитных шлемов, предохраняющих солдат от воздействия лазерного оружия; а также защитных пленок, наносимых на окна домов в субтропиках и тропиках.

Высокая удельная поверхность нанотрубок открывает широкие перспективы по их промышленному применению. Нанотрубки могут, переплетаясь между собой, образовывать спиралевидные структуры. Они имеют огромное число полостей нанометрового размера, доступных для проникновения извне жидкостей и газов. В результате удельная поверхность материала, составленного из нанотрубок, оказывается близкой к соответствующей величине для индивидуальной нанотрубки. Это значение для однослойной нанотрубки составляет около $600 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Столь высокое значение удельной поверхности нанотрубок открывает возможность их использования, например, в качестве сорбентов в фильтрах.

Весьма обнадеживающими представляются перспективы использования нанотрубок в химической технологии, что связано, с одной стороны, с их высокой удельной поверхностью и химической стабильностью, а с другой стороны — с возможностью присоединения к поверхности нанотрубок разнообразных радикалов, которые могут служить в дальнейшем либо каталитическими центрами, либо зародышами для осуществления разнообразных химических превращений.

Весьма разнообразны направления использования нанотрубок в электронике. Такие свойства нанотрубки, как малые размеры, меняющаяся в значительных пределах в зависимости от условий синтеза электропроводность, механическая прочность и химическая стабильность, позволяют рассматривать нанотрубку в качестве основы будущих элементов наноэлектроники.

Возможная схема одного из таких элементов связана с программируемым введением дефектов в структуру нанотрубки. На-

пример, внедрение в идеальную структуру однослойной нанотрубки в качестве дефекта пары пятиугольник — семиугольник меняет ее хиральность, а следовательно, и ее электронные свойства (рис. 14.18).

Моделирование свойств нанотрубок со структурой хиральностей $(8,0)/(7,1)$ показало следующее: трубка с хиральностью $(8,0)$ представляет собой полупроводник с шириной запрещенной зоны 1,2 эВ, в то время как трубка с хиральностью $(7,1)$ является полуметаллом, для которого ширина запрещенной зоны равна нулю. Такая нанотрубка представляет собой аналог барьера Шоттки (металл — полупроводник). Аналогичным образом в результате внедрения дефекта могут быть получены гетеропереходы полупроводник — полупроводник с различными значениями ширины запрещенной зоны. Тем самым нанотрубка с внедренными в нее дефектами может рассматриваться как вентиляльный элемент рекордно малых размеров.

Среди известных материалов нанотрубки отличаются максимальным соотношением прочность/размер. Нанотрубки могут служить основой тончайших измерительных инструментов, используемых для контроля неоднородностей поверхности. Модуль Юнга нанотрубки в аксиальном направлении составляет порядка 7000 ГПа, в то время как для стали и иридия значение этого параметра составляет 200 и 520 ГПа соответственно.

Применение нанотрубок в качестве острых зондов в сканирующих силовых и туннельных микроскопах позволяет повысить достоверность получаемой информации из-за большого отношения диаметр/длина трубки.

Другой пример применения нанотрубок — сверхминиатюрные механические устройства и создание на их основе элементов наноробототехники. Адсорбированные на поверхности нанотрубок частицы могут играть роль молекулярных зубцов, превращая нанотрубку в зубчатую передачу. На рис. 14.19 представлены схематические изображения таких узлов. С помощью та-

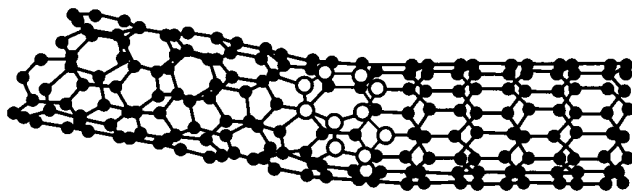


Рис. 14.18. Структура гетероперехода на основе однослойной НТ с изменяющейся хиральностью

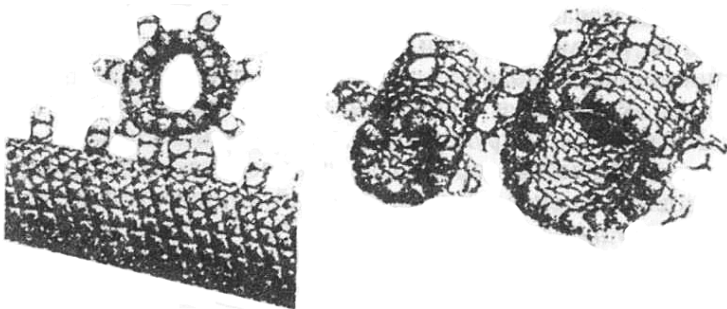


Рис. 14.19. Зубчатые передачи на базе нанотрубок

ких устройств, в принципе, может быть достигнута скорость передачи углового момента вплоть до 100 ГГц.

В настоящее время на основе молекулярных узлов идет разработка наномеханических устройств широкого применения. Например, использование таких манипуляторов, проникающих в тело человека сквозь поры, позволит очищать сосуды, реставрировать ткани внутренних органов, проводить операции без хирургического вмешательства и без боли.

Созданный и испытанный образец шасси-транспортировщика, имеющий ширину всего четыре нанометра, представлен на рис. 14.20. Шасси состоит из рамы и четырех колес, каждое из которых представляет собой фуллерен-60. Следует отметить, что

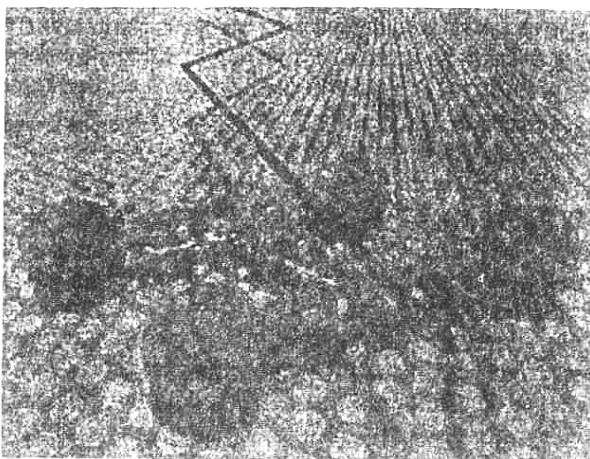


Рис. 14.20. Наноразмерный образец шасси-транспортировщика

ранее уже создавались объекты нанометрового размера, напоминающие по форме автомобили. Однако ни один из них не мог функционировать подобно настоящему автомобилю, т. е. катиться на «колесах» в направлении, перпендикулярном своим осям. В данной конструкции удалось решить эту задачу. Наномашина, фактически состоящая из одной сложной молекулы, передвигалась за счет термофлуктуаций по поверхности золотого кристалла при температуре около 200 °С. Причем изображения, полученные при помощи туннельного микроскопа, подтверждают, что «колеса» шасси действительно вращались, а не просто скользили. Не исключено, что в перспективе наномшины будут использоваться для транспортировки «строительных материалов», необходимых для возведения тех или иных молекулярных конструкций и нанообъектов.

Возможности других разнообразных применений нанотрубок связаны с развитием и реализацией методов заполнения нанотрубок различными материалами. При этом нанотрубка может использоваться в качестве носителя заполняющего ее материала, так и изолирующей оболочки, предохраняющей данный материал от электрического контакта либо от химического взаимодействия с окружающими объектами. Один из примеров использования нанотрубок — хранилище для газообразного водорода. Практическая реализация этой разработки может способствовать созданию высокоэффективного экологически безопасного автомобильного транспорта на водородном топливе.

Перспективно применение углеродных нанотрубок для изоляции и хранения радиоактивных отходов. Преимущества такого способа хранения связаны с тем, что радиоактивный материал, капсулированный внутри нанотрубки, в химическом отношении инертен и не должен вымываться подземными водами из хранилища. Тем самым можно рассчитывать на повышенную безопасность такого способа хранения материала по сравнению с традиционными, сопровождаемыми значительными утечками радиоактивных материалов.

Большие надежды возлагаются на создание технологии получения нанопроводников, заключенных внутрь однослойных нанотрубок. Решение этой проблемы, а также родственных ей задач создания на основе таких проводников электронных схем может привести к уменьшению минимальных размеров элементов микроэлектронных устройств на один-два порядка и в конечном счете к прорыву в технологиях обработки и передачи информации.

Коалесценцию внедренных молекул можно использовать для изготовления из пиподов уникальных гетероструктур, например для производства нанокабеля. Последний представляет собой проводник внутри изолирующей оболочки. В качестве оболочки можно использовать нанотрубки нитрида бора (BN), которые являются изоляторами с шириной запрещенной зоны около 5 эВ. Идея состоит в заполнении BN трубок углеродными фуллеренами, т. е. в синтезе пиподов $C_n@BN$ -НТ с их последующим отжигом или электронно-лучевым облучением. Эта идея недавно реализована: облучение пиподы $C_n@BN$ -НТ пучком высокоэнергетических электронов привело к образованию углеродных высокопроводящих НТ внутри диэлектрической оболочки — BN трубки.

Способность фуллеренов на порядки повышать адгезию и устойчивость к внешним воздействиям полимеров и пластмасс может быть эффективно использована при создании новых материалов с высокими эксплуатационными характеристиками, например электроизоляционными покрытиями, мастик и герметиков, лакокрасочных покрытий; материалов с низкой токсичностью, повышенной климатической стойкостью, композиционных материалов на основе стекла и керамики, плакирующих материалов для трубопроводов.

Прочие наноразмерные структуры

Используя методы зонной инженерии и инженерии волновых функций, можно сконструировать структуры с заданным электронным спектром и требуемыми оптическими, электрическими и другими свойствами, т. е. создавать оригинальные приборы различного применения.

Укладывая атомы с точностью до одного-двух слоев, можно создавать искусственные кристаллы, молекулы и даже атомы с заданными свойствами. Такие по большей части полупроводниковые структуры имеют размеры в несколько нанометров или несколько десятков ангстрем. Хотя указанные размеры еще превышают размеры настоящих атомов, электроны в этих структурах ведут себя как квантовые объекты. Можно выделить три основных типа квантовых объектов (структур): квантовые ямы; квантовые нити (или проволоки); квантовые точки (или искусственные атомы).

Все эти структуры характеризуются тем, что наличие потенциального барьера (или порога) ограничивает движение электронов. В том случае, когда движение происходит в ограничен-

ной области, его энергия имеет строго определенные, дискретные значения, т. е. спектр энергий квантован.

В соответствии с представлениями квантовой механики электрон не перемещается в ограниченной области, как классическая частица. Если он заперт в потенциальной яме, его волновая функция Ψ представляет собой стоячую волну. В прямоугольной потенциальной яме, которая изображена на рис. 14.21, по своей форме волна будет такой же, как и в случае натянутой струны, однако, во-первых, природа волны здесь иная, а во-вторых, дискретным в этом случае будет не спектр частот, а спектр энергий. Стоячие волны, описывающие электронные состояния в яме, — это синусоиды, обращающиеся в точках $x = 0$ и $x = a$ в нуль:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} n,$$

где n — номер квантового состояния; a — размер ямы.

На рис. 14.21 изображены три такие функции, соответствующие $n = 1, 2, 3, \dots$ Видно, что электронная плотность в яме распределяется неравномерно, есть максимумы и минимумы плотности вероятности.

Из формулы для Ψ следует также, что длины волн Ψ -функций, описывающих электронные состояния с различными n , удовлетворяют условиям:

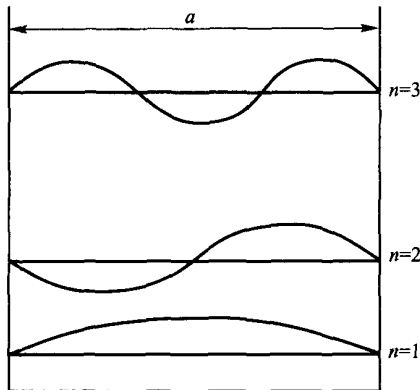


Рис. 14.21. Волновые функции и уровни энергии частицы, находящейся в бесконечно глубокой потенциальной яме. Показаны три нижних энергетических уровня и три волновые функции

$$\lambda_n/2 = a/n,$$

т. е. в яме укладывается целое число полуволен.

Теперь найдем разрешенные уровни энергии электрона, находящегося в потенциальной яме. Согласно постулату Бора, в потенциальной яме разрешены лишь те траектории, для которых импульс частицы p_n и ширина ямы a связаны соотношением: $p_n a = \pi \hbar n$. Отсюда разрешенные значения (уровни) энергии в яме:

$$E_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2.$$

Если ширина ямы равна 5 нм, то $E_1 = 0,02$ эВ. Нужно, однако, учитывать, что электронная масса в кристалле может существенно отличаться от массы свободного электрона $m = 10^{-27}$ г. В типичной ситуации эффективная масса в квантовой яме в десять раз отличается от массы свободного электрона. Тогда при той же ширине ямы получим $E_1 = 0,2$ эВ. Эта величина и определяет характерный масштаб электронных энергий в квантовых структурах.

Квантовые ямы — это системы, в которых имеется размерное квантование движения носителей заряда в одном направлении. Простейшая квантовая структура, в которой движение электрона ограничено в одном направлении, — это тонкая пленка или просто достаточно тонкий слой полупроводника. Именно на тонких пленках полуметалла висмута и полупроводника InSb впервые наблюдались эффекты размерного квантования.

В настоящее время квантовые ямы изготавливают с использованием полупроводниковых гетероструктур, характеризующихся градиентом ширины запрещенной зоны. Рассмотрим структуру энергетического спектра полупроводников. Этот спектр состоит из разрешенных и запрещенных энергетических зон, которые сформированы из дискретных уровней атомов, образующих кристалл. Самая высокая энергетическая зона — зона проводимости. Ниже зоны проводимости расположена валентная зона, а между ними лежит зона запрещенных энергий. По величине ширины запрещенной зоны полупроводники условно делятся на узкозонные и широкозонные.

На 14.22 представлена граница, разделяющая узкозонный и широкозонный участки полупроводникового объекта. Для электронов, движущихся в узкозонном полупроводнике и имеющих энергию меньше E_2^c , граница будет играть роль потенциального

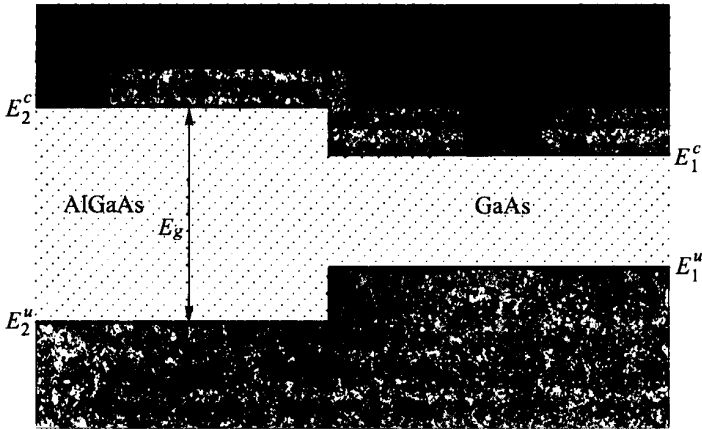


Рис. 14.22. Энергетические зоны на границе двух полупроводников — гетеро-структуре:

E^c и E^v — границы зоны проводимости и валентной зоны; E_g — ширина запрещенной зоны. Электрон с энергией меньше E_2^c может находиться только справа от границы

барьера. Два гетероперехода ограничивают движение электрона с двух сторон и как бы образуют потенциальную яму. Формируя тонкий слой полупроводника с узкой запрещенной зоной между двумя слоями материала с более широкой запрещенной зоной, создают квантовые ямы. В результате электрон оказывается запертым в одном направлении, что и приводит к квантованию энергии поперечного движения. В то же время в двух других направлениях движение электронов будет свободным, поэтому можно сказать, что электронный газ в квантовой яме становится двумерным. Таким же образом готовят структуру, содержащую квантовый барьер, для чего следует поместить тонкий слой полупроводника с широкой запрещенной зоной между двумя узкозонными полупроводниками.

В большинстве случаев квантовые ямы получают методом эпитаксии металлоорганических соединений из газовой фазы, а также с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии. Причем последний способ обеспечивает наилучшие результаты в приготовлении квантовых структур. При молекулярно-лучевой эпитаксии поток атомов или молекул направляют на тщательно очищенную подложку. Метод молекулярно-лучевой эпитаксии позволяет выращивать совершенные монокристаллические слои толщиной всего несколько периодов решетки.

Если периоды кристаллических решеток двух соседних слоев, имеющих различный химический состав, незначительно отличаются, тогда слои будут довольно точно воспроизводиться друг за другом и кристаллическая решетка будет содержать мало дефектов. С помощью метода молекулярно-лучевой эпитаксии можно получить резкую (с точностью до монослоя) границу между двумя соседними слоями, причем поверхность получается гладкой на атомном уровне. Наиболее удачной парой для выращивания квантовых ям являются химическое соединение GaAs и твердый раствор $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, в котором часть атомов галлия замещена атомами алюминия (x — это доля атомов галлия, замещенных атомами алюминия, обычно она изменяется в пределах от 0,15 до 0,35). Ширина запрещенной зоны в арсениде галлия составляет 1,5 эВ, а в твердом растворе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ она растет с ростом x . Так, при $x = 1$, т. е. в соединении AlAs, ширина запрещенной зоны равна 2,2 эВ. Энергетическая схема квантовой ямы представлена на рис. 14.23. Эта яма имеет конечную глубину (несколько десятых долей электрон-вольт). В ней находятся только два дискретных уровня, а волновые функции на границе ямы не обращаются в нуль. Последнее обстоятельство указывает на то, что электрон можно обнаружить и за пределами ямы, в области, где полная энергия меньше потенциальной.

Квантовые ямы позволяют изучать необычное поведение частиц, на чем могут быть основаны новые концепции построения различных устройств. В числе последних — высокоэкономичный квантовый лазер, светодиоды, ячейки солнечных батарей и одноэлектронные транзисторы.

Уже сейчас можно обозначить ряд примеров практического использования квантовых ям. Это создание высокочастотных полевых транзисторов с высокой подвижностью электронов; полупроводниковых гетеролазеров и светодиодов от ближнего ИК до

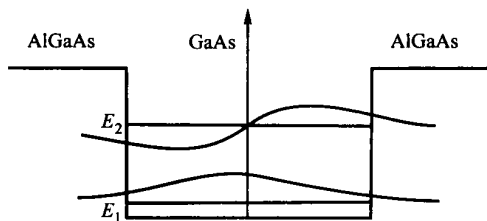


Рис. 14.23. Квантовая яма, сформированная в слое полупроводника с узкой запрещенной зоной, заключенном между двумя полупроводниками, обладающими более широкой запрещенной зоной

голубого света. На их основе могут быть созданы лазеры дальнего ИК-диапазона, параметрические источники света среднего ИК-диапазона, фотоприемники среднего и дальнего ИК-диапазона.

Квантовые проволоки и квантовые точки — это системы, в которых движение носителей заряда ограничено (квантовано) соответственно по двум и трем координатам.

Существует несколько способов получения квантовых точек и проволок. Эти структуры можно сформировать, например, на границе раздела двух полупроводников, где находится двумерный электронный газ. Для этого создают дополнительные барьеры, ограничивающие движение электронов еще в одном или двух направлениях. Квантовые проволоки формируются в нижней точке V-образной канавки, образованной на полупроводниковой подложке. Если в основании этой канавки посадить полупроводник с меньшей шириной запрещенной зоны, то электроны этого полупроводника будут заперты в двух направлениях.

На рис. 14.24 показаны квантовые точки, созданные на границе раздела арсенида галлия и арсенида алюминия-галлия. В процессе роста в полупроводник AlGaAs были введены дополнительные примесные атомы. Электроны с этих атомов уходят в полупроводник GaAs, т. е. в область с меньшей энергией. Но они не могут уйти слишком далеко, так как притягиваются к покинутым ими атомам примеси, получившим положительный заряд. Практически все электроны сосредоточиваются у самой гетерограницы со стороны GaAs и образуют двумерный газ.

В процессе изготовления квантовых точек на поверхность AlGaAs наносят ряд масок, каждая из которых имеет форму кру-

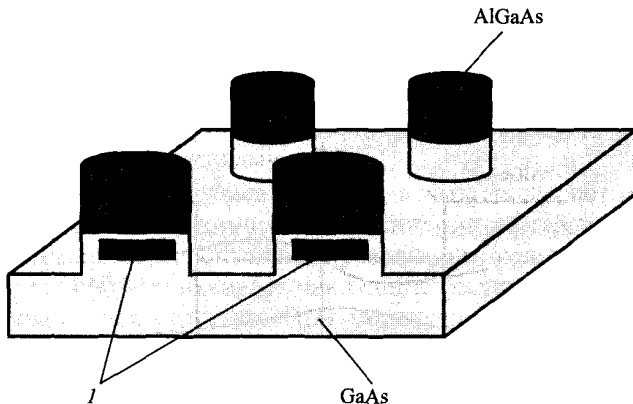


Рис. 14.24. Квантовые точки, сформированные на границе двух полупроводников

га. После этого производят глубокое травление, при котором удаляется весь слой AlGaAs и частично слой GaAs (см. рис. 14.24). В результате образуются цилиндры, в которых локализованы электроны (рис. 14.24, область I). Диаметры цилиндров имеют порядок 500 нм.

В квантовой точке движение ограничено в трех направлениях и энергетический спектр полностью дискретный, как в атоме. Поэтому квантовые точки называют еще искусственными атомами, хотя каждая такая точка состоит из тысяч или даже сотен тысяч настоящих атомов. Размеры квантовых точек порядка нескольких нанометров. Подобно настоящему атому, квантовая точка может содержать один или несколько свободных электронов. Если один электрон, то это как бы искусственный атом водорода, если два — атом гелия и т. д.

Кроме рассмотренных квантовых структур следует упомянуть *структуры с туннельно-прозрачными барьерами и фотонные кристаллы*. Первые представляют собой сверхрешетку квантовых ям, а вторые — полупроводниковые системы, в которых имеется зонный спектр для фотонов.

Структуры с туннельно-прозрачными барьерами могут найти применение для создания резонансно-туннельных диодов (генераторы и смесители в гигагерцовом и терагерцовом диапазонах); каскадных лазеров среднего и дальнего ИК-диапазонов.

Фотонные кристаллы станут основой для производства лазеров с низкими пороговыми токами и систем управления световыми потоками.

Контрольные вопросы

1. Опишите строение фуллерена C_n .
2. Какова структура металлокарбона M_nC_n ?
3. Охарактеризуйте типы химических связей в фуллеренах.
4. Что такое онион?
5. Какую структуру могут иметь астралены?
6. Дайте характеристику строения и типов нанотрубок.
7. Что характеризует хиральность нанотрубки?
8. Что такое Armchair-конфигурация?
9. Чем отличаются нанотрубки, имеющие Zigzag-конфигурацию?
10. Какой тип (или типы) электропроводимости характерен для нанотрубок?
11. Перечислите области применения наноразмерных материалов.
12. Дайте понятие о квантовых ямах, квантовых точках и квантовых проволоках (нитях).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Фомин В.Н.* Квалиметрия, управление качеством, сертификация. — М.: Ось-89, 2002.
2. *Гуляев А.П.* Металловедение. — М.: Metallurgy, 1986. 542 с.
3. *Лактин Ю.М., Леонтьева В.П.* Материаловедение. — М.: Машиностроение, 1990. 528 с.
4. *Захаров А.М.* Диаграммы состояния двойных и тройных систем. — М.: Metallurgy, 1990. 239 с.
5. *Акишин А.И., Бондаренко Г.Г., Быков Д.В.* и др. Физика воздействия концентрированных потоков энергии на материалы. — М.: УНЦ ДО МГУ, 2004. 418 с.
6. *Бондаренко Г.Г.* Специальное материаловедение. — М.: МИЭМ, 1987. 78 с.
7. *Новиков И.И., Розин К.М.* Кристаллография и дефекты кристаллической решетки. — М.: Metallurgy, 1990. 336 с.
8. *Паршин А.М., Тихонов А.Н., Бондаренко Г.Г.* и др. Хрестоматия и специальные вопросы металлостроения. — СПб.: Политехника, 1998. 304 с.
9. *Мишин Д.Д.* Магнитные материалы. — М.: Высшая школа, 1991. 354 с.
10. *Пасынков В.В.* Материалы электронной техники. — М.: Лань, 2004. 368 с.
11. *Богородицкий Н.П., Пасынков В.В., Тареев Б.М.* Электротехнические материалы. — Л.: Энергоатомиздат, 1985. 304 с.
12. *Горелик С.С., Дашевский М.Я.* Материаловедение полупроводников и металлостроение. — М.: МИСиС, 2003. 480 с.
13. *Кабанова Т.А.* Электрофизические свойства твердых диэлектрических материалов. — М.: МИЭМ, 1999. 40 с.
14. *Харрис П.* Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. — М.: Техносфера, 2003. 335 с.
15. *Рыбалко В.В.* Углеродсодержащие наноразмерные материалы. М.: МИЭМ, 2003. 55 с.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Инструкция к заданиям 1 — 48

Выберите *один* правильный ответ

1. АТОМ ВНЕДРЕНИЯ ПРЕДСТАВЛЯЕТ СОБОЙ:
 - 1) основной атом в междоузлии решетки
 - 2) вакансию
 - 3) чужеродный атом в узле решетки
 - 4) чужеродный атом в междоузлии решетки
2. ВАКАНСИЯ ПРЕДСТАВЛЯЕТ СОБОЙ:
 - 1) основной атом в междоузлии решетки
 - 2) отсутствие атома в узле решетки
 - 3) чужеродный атом в узле решетки
 - 4) чужеродный атом в междоузлии решетки
3. ФОРМА ЯМОК ТРАВЛЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛА ОПРЕДЕЛЯЕТ:
 - 1) степень совершенства монокристалла
 - 2) ориентацию кристаллографических плоскостей
 - 3) величину вектора Бюргерса
 - 4) вид дислокации
4. КОЛИЧЕСТВО ЯМОК ТРАВЛЕНИЯ, ПРИХОДЯЩИХСЯ НА ЕДИНИЦУ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛА, ОПРЕДЕЛЯЕТ:
 - 1) плотность дислокаций
 - 2) концентрацию вакансий
 - 3) концентрацию междоузельных атомов
 - 4) концентрацию примесных атомов
5. В КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ПЛОСКОСТЬ, ОТСЕКАЮЩАЯ НА ОСЯХ КООРДИНАТ ОТРЕЗКИ 1; 2; 3, ИМЕЕТ ИНДЕКСЫ:
 - 1) (236)
 - 2) (632)
 - 3) (123)
 - 4) (321)

6. В КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ПЛОСКОСТЬ, ПАРАЛЛЕЛЬНАЯ yz , ИМЕЕТ ИНДЕКСЫ:

- 1) (100)
- 2) (101)
- 3) (010)
- 4) (001)

7. ПРИ ПЕРЕХОДЕ ЧЕРЕЗ ГРАНИЦУ, ОТДЕЛЯЮЩУЮ ОДНУ ФАЗУ СПЛАВА ОТ ДРУГОЙ, СВОЙСТВА:

- 1) не изменяются
- 2) изменяются плавно
- 3) изменяются скачкообразно

8. ЭВТЕКТИКА В ДВУХКОМПОНЕНТНОМ СПЛАВЕ СОДЕРЖИТ ФАЗ:

- 1) одну;
- 2) две
- 3) одну или две
- 4) несколько

9. НЕОГРАНИЧЕННЫЙ ТВЕРДЫЙ РАСТВОР ДВУХ КОМПОНЕНТОВ СОДЕРЖИТ ФАЗ:

- 1) одну
- 2) одну или две
- 3) две
- 4) несколько

10. ОГРАНИЧЕННЫЙ ТВЕРДЫЙ РАСТВОР А(В), ПРИ УСЛОВИИ, ЧТО КОНЦЕНТРАЦИЯ КОМПОНЕНТА В БОЛЬШЕ, ЧЕМ ПРЕДЕЛ ЕЕ РАСТВОРИМОСТИ В КОМПОНЕНТЕ А, СОДЕРЖИТ ФАЗ:

- 1) две
- 2) одну или две
- 3) одну
- 4) несколько

11. ХИМИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ В ДВУХКОМПОНЕНТНОМ СПЛАВЕ СОДЕРЖИТ ФАЗ:

- 1) одну
- 2) две
- 3) одну или две
- 4) несколько

12. ФАЗОВУЮ ДИАГРАММУ РАВНОВЕСИЯ СТРОЯТ В КООРДИНАТАХ:

- 1) температура — концентрация
- 2) температура — время
- 3) скорость охлаждения — концентрация
- 4) концентрация — концентрация

13. КРИВЫЕ ОХЛАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ СТРОЯТ В КООРДИНАТАХ:

- 1) температура — концентрация
- 2) температура — время

- 3) время — концентрация
- 4) скорость охлаждения — концентрация

14. ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЧИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ НА КРИВОЙ ОХЛАЖДЕНИЯ ОБРАЗУЕТСЯ ПЛОЩАДКА:

- 1) вертикальная
- 2) с наклоном влево
- 3) с наклоном вправо
- 4) горизонтальная

15. ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЭВТЕКТИКИ НА КРИВОЙ ОХЛАЖДЕНИЯ ОБРАЗУЕТСЯ ПЛОЩАДКА:

- 1) вертикальная
- 2) с наклоном влево
- 3) с наклоном вправо
- 4) горизонтальная

16. ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ЭВТЕКТИКИ ОБРАЗУЮЩИЕ ЕЕ ВЕЩЕСТВА КРИСТАЛЛИЗУЮТСЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ:

- 1) общей
- 2) одного из них
- 3) каждое в своей

17. ВТОРИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ НАЗЫВАЕТСЯ ОБРАЗОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ФАЗЫ:

- 1) газовой
- 2) жидкой
- 3) твердой
- 4) жидкой и твердой

18. УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ ПРИ УВЕЛИЧЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ ФАЗЫ С БОЛЕЕ ВЫСОКИМ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕМ:

- 1) возрастает линейно
- 2) возрастает по экспоненте
- 3) возрастает до максимума и убывает
- 4) убывает до минимума и возрастает

19. УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ СПЛАВОВ — НЕОГРАНИЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПРИ УВЕЛИЧЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТА С БОЛЕЕ ВЫСОКИМ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕМ:

- 1) убывает до минимума и возрастает
- 2) возрастает до максимума и убывает
- 3) возрастает по экспоненте
- 4) возрастает линейно

20. УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК С УВЕЛИЧЕНИЕМ ИХ ТОЛЩИНЫ:

- 1) убывает, стремясь к $\rho_{\text{масс}}$
- 2) возрастает, стремясь к $\rho_{\text{масс}}$
- 3) убывает до минимума и возрастает
- 4) возрастает до максимума и убывает

21. УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВ С УВЕЛИЧЕНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ:

- 1) возрастает линейно
- 2) убывает линейно
- 3) возрастает по экспоненте
- 4) убывает до минимума и возрастает

22. В ИДЕАЛЬНОМ КРИСТАЛЛЕ СОБСТВЕННОГО ПОЛУПРОВОДНИКА КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ (n) ДЫРОК (p) НАХОДЯТСЯ В СООТНОШЕНИИ:

- 1) $n < p$
- 2) $n = p$
- 3) $n > p$
- 4) $n \approx p$

23. УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ДИЭЛЕКТРИКОВ С УВЕЛИЧЕНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ:

- 1) возрастает линейно
- 2) убывает линейно
- 3) возрастает по экспоненте
- 4) возрастает до максимума и убывает

24. ОРБИТАЛЬНОЕ ДВИЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ВОКРУТ ЯДРА ЯВЛЯЕТСЯ ПРИЧИНОЙ:

- 1) диамагнетизма
- 2) парамагнетизма
- 3) ферромагнетизма
- 4) ферримагнетизма

25. МАГНИТНЫЕ ДОМЕНЫ – ЭТО ОБЛАСТИ ФЕРРО- ИЛИ ФЕРРИМАГНЕТИКА, КОТОРЫЕ НАМАГНИЧЕНЫ ДО НАСЫЩЕНИЯ В НАПРАВЛЕНИИ:

- 1) легкого намагничивания
- 2) магнитной текстуры
- 3) трудного намагничивания
- 4) кристаллографической текстуры

26. ИНДУКЦИЯ НАСЫЩЕНИЯ (B_s) – ЭТО ИНДУКЦИЯ ПРИ НАМАГНИЧИВАНИИ, КОГДА ВЕКТОР НАМАГНИЧЕННОСТИ ОБРАЗЦА:

- 1) совпадает с направлением легкого намагничивания
- 2) совпадает с направлением трудного намагничивания
- 3) совпадает с направлением внешнего поля
- 4) противоположен направлению внешнего поля

27. МАГНИТНАЯ ТОЧКА КЮРИ — ЭТО ТЕМПЕРАТУРА, ВЫШЕ КОТОРОЙ ПРОИСХОДИТ ПЕРЕХОД ИЗ СОСТОЯНИЯ:

- 1) парамагнитного в ферромагнитное
- 2) диамагнитного в парамагнитное
- 3) парамагнитного в диамагнитное
- 4) ферромагнитного в парамагнитное

28. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ В ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ ОПРЕДЕЛЯЮТСЯ:

- 1) активной составляющей тока абсорбции
- 2) током сквозной проводимости
- 3) реактивной составляющей тока абсорбции
- 4) током смещения

29. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПОТЕРИ В ДИЭЛЕКТРИКАХ ПРИ УВЕЛИЧЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ:

- 1) убывают линейно
- 2) изменяются по кривой с минимумом
- 3) изменяются по кривой с максимумом
- 4) возрастают по экспоненте

30. ПРИ ДИПОЛЬНО-РЕЛАКСАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ДИЭЛЕКТРИКОВ С УВЕЛИЧЕНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ:

- 1) изменяется по кривой с максимумом
- 2) убывает по экспоненте
- 3) возрастает линейно
- 4) изменяется по кривой с минимумом

31. ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ОБУСЛОВЛЕНА:

- 1) диффузией примесных атомов
- 2) движением поверхностных дефектов
- 3) образованием вакансий
- 4) движением дислокаций

32. ОБРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ ДАВЛЕНИЕМ ОСНОВАНА НА СВОЙСТВЕ:

- 1) прочности
- 2) пластичности
- 3) упругости
- 4) твердости

33. НАИБОЛЬШУЮ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ИМЕЕТ:

- 1) алюминий
- 2) железо
- 3) никель
- 4) медь

34. БРОНЗЫ И ЛАТУНИ ПРЕВОСХОДЯТ ЧИСТУЮ МЕДЬ ПО:

- 1) электропроводности
- 2) стоимости

- 3) прочности
 - 4) пластичности
35. СТАЛЬ — ЭТО СПЛАВ ЖЕЛЕЗА:
- 1) с кремнием
 - 2) с углеродом
 - 3) с никелем
 - 4) с кобальтом
36. ВЕРХНИЙ ПРЕДЕЛ РАБОЧИХ ТЕМПЕРАТУР ПРИБОРОВ, ВЫПОЛНЕННЫХ ИЗ КРЕМНИЯ:
- 1) 300 °С
 - 2) 200 °С
 - 3) 100 °С
 - 4) 80 °С
37. ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ ПОЛИМЕРЫ ПРИ ПОВЫШЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ:
- 1) горят, обугливаются, разлагаются
 - 2) размягчаются, плавятся
 - 3) кристаллизуются
 - 4) переходят в стеклообразное состояние
38. ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ ПРИ ПОВЫШЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ:
- 1) горят, обугливаются, разлагаются
 - 2) размягчаются, плавятся
 - 3) кристаллизуются
 - 4) переходят в стеклообразное состояние
39. ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ УСТРОЙСТВ, РАБОТАЮЩИХ В ПОЛЯХ СВЕРХВЫСОКИХ ЧАСТОТ, ПРИМЕНЯЮТ:
- 1) текстолит
 - 2) фторопласт-3
 - 3) фторопласт-4
 - 4) асботекстолит
40. ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ГЕТИНАКСА ИСПОЛЬЗУЮТСЯ СМОЛЫ:
- 1) фенолоформальдегидные
 - 2) эпоксидные
 - 3) полиэфирные
 - 4) кремнийорганические
41. ВЫСОКАЯ НАГРЕВОСТОЙКОСТЬ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ОБЪЯСНЯЕТСЯ:
- 1) высокой температурой плавления Si
 - 2) прочностью связи Si—H
 - 3) образованием на их поверхности защитной пленки SiO₂
 - 4) прочностью связи Si—O

42. МЕТАЛЛОКАРБОН — ЭТО:

- 1) молекулярный кристалл, состоящий из фуллеренов
- 2) фуллерен, в котором часть атомов углерода замещена атомами металла
- 3) углеродная нанотрубка, заполненная металлом
- 4) онион

43. ХИРАЛЬНОСТЬ НАНОТРУБКИ ОПРЕДЕЛЯЕТ:

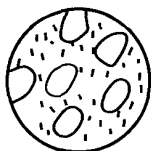
- 1) длину НТ
- 2) диаметр НТ
- 3) число слоев, образующих стенку НТ
- 4) угол разворота графеновой плоскости, образующей НТ, относительно оси последней

44. УКАЖИТЕ ФАЗЫ (а) И СТРУКТУРНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ (b) В СПЛАВЕ Cu—Ni:

- | | |
|---------------|-----------|
| 1) а) Cu(Ni), | б) Cu(Ni) |
| 2) а) Cu, Ni, | б) Cu(Ni) |
| 3) а) Cu(Ni), | б) Cu, Ni |
| 4) а) Cu, | б) Cu(Ni) |

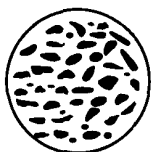


45. УКАЖИТЕ ФАЗЫ (а) И СТРУКТУРНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ (b) В СПЛАВЕ Al—Si:



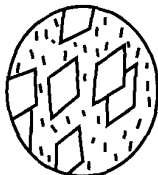
- | | |
|----------------------------------|------------------------------|
| 1) а) Si, Al, | б) Si, Al, эвт.(Al(Si) + Si) |
| 2) а) Al(Si), Si, | б) Al(Si), эвт.(Al(Si) + Si) |
| 3) а) Al(Si), Al, | б) Al(Si), эвт.(Al(Si) + Al) |
| 4) а) Al(Si), эвт.(Al(Si) + Si), | б) эвт.(Al(Si) + Si) |

46. УКАЖИТЕ ФАЗЫ (а) И СТРУКТУРНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ (b) В СПЛАВЕ Pb—Sb:



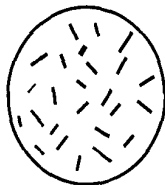
- | | |
|----------------------|------------------|
| 1) а) эвт.(Pb + Sb), | б) эвт.(Pb + Sb) |
| 2) а) Pb, Sb, | б) эвт.(Pb + Sb) |
| 3) а) Pb, Sb, | б) Pb, Sb |
| 4) а) эвт.(Pb + Sb), | б) Pb, Sb |

47. УКАЖИТЕ ФАЗЫ (а) И СТРУКТУРНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ (б) В СПЛАВЕ Al—Cu:



- | | |
|---|---|
| 1) а) Al(Cu), CuAl ₂ , | б) Al(Cu), CuAl ₂ |
| 2) а) Al(Cu), CuAl ₂ , | б) CuAl ₂ , эвт.(CuAl ₂ + Al(Cu)) |
| 3) а) эвт.(CuAl ₂ + Al(Cu)), | б) CuAl ₂ |
| 4) а) Cu, Al | б) CuAl ₂ , эвт.(CuAl ₂ + Al(Cu)) |

48. УКАЖИТЕ ФАЗЫ (а) И СТРУКТУРНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ (б) В СПЛАВЕ Al—Si:



- | | |
|--------------------------|----------------------|
| 1) а) Si, Al, | б) Al(Si), Si |
| 2) а) эвт.(Al(Si) + Si), | б) Al(Si), Si |
| 3) а) Al(Si), Si, | б) Al(Si) |
| 4) а) Al(Si), Si, | б) эвт.(Al(Si) + Si) |

Инструкция к заданиям 49—84

Выберите **все** правильные ответы.

49. ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА МАТЕРИАЛА КАК ПРОМЫШЛЕННОЙ ПРОДУКЦИИ ВКЛЮЧАЮТ ПОКАЗАТЕЛИ:

- 1) технического эффекта
- 2) безопасности
- 3) экономической эффективности

50. ЖИЗНЕННЫЙ ЦИКЛ ПРОДУКЦИИ – ИНТЕРВАЛ ВРЕМЕНИ, ВКЛЮЧАЮЩИЙ В СЕБЯ:

- 1) стадию производства продукции
- 2) предпроизводственную стадию
- 3) стадию эксплуатации и утилизации продукции

51. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА ХАРАКТЕРИЗУЕТСЯ:

- 1) ближним порядком в расположении атомов
- 2) дальним порядком в расположении атомов
- 3) анизотропией векторных свойств
- 4) наличием температуры плавления

52. ДИСЛОКАЦИИ ХАРАКТЕРИЗУЮТСЯ ТЕМ, ЧТО:

- 1) обрываются внутри кристалла
- 2) рассеивают электроны проводимости
- 3) образуются в процессе диффузии
- 4) образуются при деформации

53. ПОВЕРХНОСТНЫМ ДЕФЕКТОМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ЯВЛЯЕТСЯ:

- 1) граница между кристаллитами
- 2) граница раздела фаз
- 3) поверхность кристалла
- 4) дислокация

54. ИЗОМОРФНЫМИ ЯВЛЯЮТСЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА:

- 1) Au и Ag
- 2) Ge и Si
- 3) Cr_2O_3 и Al_2O_3
- 4) Si и C (алмаз)

55. В СИСТЕМАХ С НЕОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ ОБРАЗУЮТСЯ КРИСТАЛЛЫ:

- 1) химических соединений
- 2) компонентов
- 3) эвтектики
- 4) твердых растворов

56. НЕСКОМПЕНСИРОВАННЫЕ СПИНОВЫЕ МОМЕНТЫ ИМЕЮТ АТОМЫ:

- 1) ферромагнетиков
- 2) антиферромагнетиков
- 3) ферримагнетиков
- 4) диамагнетиков

57. ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ В МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ:

- 1) затрудняют сдвиг доменных стенок
- 2) увеличивают коэрцитивную силу

- 3) увеличивают потери на гистерезис
4) уменьшают магнитную проницаемость
58. ПРИ ПРИЛОЖЕНИИ К ОБРАЗЦУ ПЕРЕМЕННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ ПРОИСХОДИТ УВЕЛИЧЕНИЕ:
- 1) потерь на вихревые токи
 - 2) потерь на гистерезис
 - 3) отставания B от H
 - 4) магнитной проницаемости
59. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИКА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ СОСТОИТ В:
- 1) ориентации постоянных диполей
 - 2) образовании потока электронов
 - 3) смещении зарядов
 - 4) образовании потока ионов
60. В ОТСУТСТВИИ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ПРОИСХОДИТ ПОЛЯРИЗАЦИЯ:
- 1) электронная
 - 2) ионно-релаксационная
 - 3) дипольно-релаксационная
 - 4) спонтанная
61. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ МОГУТ СТАТЬ ПРИЧИНОЙ:
- 1) миграции примесных ионов
 - 2) миграции собственных ионов
 - 3) теплового пробоя
 - 4) ионизационного пробоя
62. ТАНГЕНС УГЛА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ОПРЕДЕЛЯЮТ ПО ФОРМУЛЕ:
- 1) I_p/I_r
 - 2) $(I_{ска} + I_{аб.а})/(I_{см} + I_{аб.р})$
 - 3) $\gamma_p/(\omega\epsilon\epsilon_p)$
 - 4) $1/(R\omega C)$
63. РЕАКТИВНАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ТОКА АБСОРБЦИИ, ТЕКУЩЕГО В ДИЭЛЕКТРИКЕ:
- 1) не вызывает диэлектрических потерь
 - 2) вызывает диэлектрические потери
 - 3) появляется при релаксационной поляризации
 - 4) появляется при упругой поляризации
64. ПРИ ПРОЧИХ РАВНЫХ УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ВЫШЕ:
- 1) в однородном поле
 - 2) в неоднородном поле
 - 3) в толстом слое
 - 4) в тонком слое

65. ПРИ ПРОЧИХ РАВНЫХ УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ВЫШЕ У ДИЭЛЕКТРИКА:

- 1) с высокой теплопроводностью
- 2) с низкой теплопроводностью
- 3) неполярного
- 4) полярного

66. ДЕФОРМАЦИЮ ВЫЗЫВАЕТ:

- 1) изгиб
- 2) растяжение
- 3) кручение
- 4) срез

67. ПРИ ХРУПКОМ РАЗРУШЕНИИ МАТЕРИАЛА:

- 1) трещина развивается без увеличения нагрузки
- 2) пластическая деформация велика
- 3) шейка не образуется
- 4) имеет место течение

68. ПРИ ВЯЗКОМ РАЗРУШЕНИИ МАТЕРИАЛА:

- 1) трещина развивается без увеличения нагрузки
- 2) пластическая деформация велика
- 3) шейка не образуется
- 4) происходит течение

69. К СОЕДИНЕНИЯМ A^3B^5 ОТНОСЯТСЯ:

- 1) арсениды
- 2) фосфиды
- 3) нитриды
- 4) антимониды

70. К СОЕДИНЕНИЯМ A^2B^6 ОТНОСЯТСЯ:

- 1) сульфиды
- 2) теллуриды
- 3) селениды
- 4) оксиды

71. КОНДЕНСАТОРНЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ ХАРАКТЕРИЗУЮТСЯ:

- 1) высоким ρ
- 2) низкой ϵ
- 3) низким $\operatorname{tg} \delta$
- 4) высоким ТКР

72. ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИМЕЮТ НИЗКИЕ ЗНАЧЕНИЯ:

- 1) γ
- 2) ϵ
- 3) $\operatorname{tg} \delta$
- 4) $E_{\text{пр}}$

73. ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ ПОЛИМЕРЫ ХАРАКТЕРИЗУЮТСЯ:

- 1) высокой пластичностью
- 2) сетчатым строением
- 3) низкой нагревостойкостью
- 4) высокой прочностью

74. ПРИ ПОВЫШЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ АМОРФНЫЕ ПОЛИМЕРЫ МОГУТ НАХОДИТЬСЯ В СОСТОЯНИЯХ:

- 1) стеклообразном
- 2) высокоэластичном
- 3) вязкотекучем
- 4) сверхтекучем

75. ПРИЧИНАМИ СТАРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ЯВЛЯЕТСЯ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА НИХ:

- 1) повышенной температуры
- 2) кислорода
- 3) излучения
- 4) химических реагентов

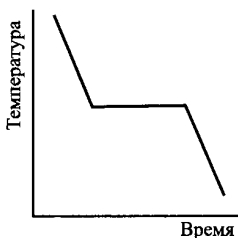
76. ДЛЯ УМЕНЬШЕНИЯ ПОТЕРЬ НА ВИХРЕВЫЕ ТОКИ В ПЕРЕМЕННЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ ПРИМЕНЯЮТ МАТЕРИАЛЫ:

- 1) с высоким удельным электросопротивлением
- 2) с низким удельным электросопротивлением
- 3) малой толщины
- 4) большой толщины

77. ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИЙ ПОЛУФАБРИКАТ ПОЛУЧАЮТ ИЗ ГРАФИТОВОЙ ЗАГОТОВКИ В РЕЗУЛЬТАТЕ:

- 1) токарной обработки
- 2) распыления в дуговом разряде
- 3) плавления в тигле
- 4) электролитического синтеза

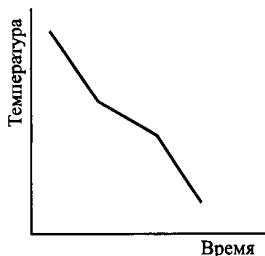
78. КРИВАЯ ОХЛАЖДЕНИЯ



ХАРАКТЕРНА ДЛЯ:

- 1) чистого металла
- 2) эвтектики
- 3) химического соединения
- 4) твердого раствора

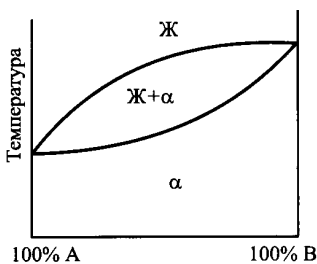
79. КРИВАЯ ОХЛАЖДЕНИЯ:



ХАРАКТЕРНА ДЛЯ:

- 1) чистого металла
- 2) эвтектики
- 3) химического соединения
- 4) твердого раствора

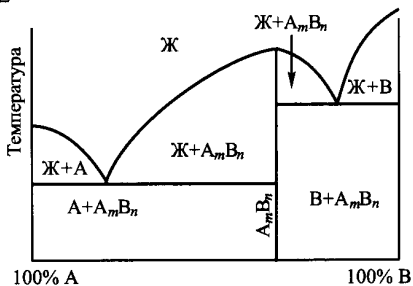
80. НА РИСУНКЕ



ИЗОБРАЖЕНА ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА:

- 1) с химическим соединением
- 2) эвтектического типа
- 3) с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии
- 4) с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

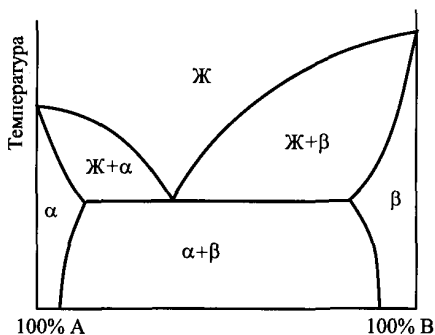
81. НА РИСУНКЕ



ИЗОБРАЖЕНА ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА

- 1) с химическим соединением
- 2) эвтектического типа
- 3) с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии
- 4) с отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии

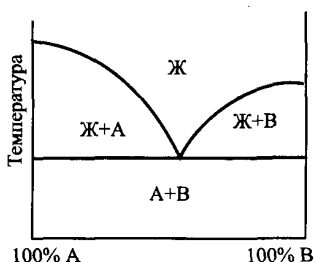
82. НА РИСУНКЕ



ИЗОБРАЖЕНА ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА:

- 1) с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии
- 2) эвтектического типа
- 3) с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии
- 4) с отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии

83. НА РИСУНКЕ



ИЗОБРАЖЕНА ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА

- 1) с химическим соединением
- 2) эвтектического типа
- 3) с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии
- 4) с отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии

84. ВНЕШНЕЙ ОБОЛОЧКОЙ ПИПОДОВ ЯВЛЯЮТСЯ:

- 1) углеродные нанотрубки
- 2) фуллерены
- 3) астралены

Инструкция к заданиям 85—94

Установите соответствие между элементами пронумерованного списка (слева) и элементами списка, обозначенного буквами (справа). Каждый ответ из правого списка может быть использован один раз, более одного раза или не использован совсем.

85.

| МАТЕРИАЛ | ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ОСУЩЕСТВЛЯЕТСЯ |
|---------------------------------|---|
| 1. Собственный полупроводник | А. Ионами донорной примеси |
| 2. Полупроводник <i>p</i> -типа | В. Электронами, образовавшимися при легировании донорной примесью |
| 3. Полупроводник <i>n</i> -типа | С. Дырками, образовавшимися при легировании акцепторной примесью |
| 4. Диэлектрик | Д. Ионами акцепторной примеси |
| | Е. Электронами и дырками, образовавшимися при разрыве ковалентной связи |
| | Ф. Примесными и собственными ионами |

86.

| ПАРАМЕТР | ОБОЗНАЧЕНИЕ |
|--|---------------|
| 1. Удельное поверхностное электросопротивление | А. ϵ |
| 2. Остаточная магнитная индукция | В. ρ_s |
| 3. Магнитная проницаемость | С. B_s |
| 4. Диэлектрическая проницаемость | Д. γ |
| 5. Удельная электропроводность | Е. μ |
| | Ф. B_r |
| | Г. θ_c |

87.

| ПАРАМЕТР | ОБОЗНАЧЕНИЕ |
|--|----------------|
| 1. Удельное объемное электросопротивление | А. α_p |
| 2. Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости | В. λ_r |
| 3. Магнитная коэрцитивная сила | С. ρ_b |

Окончание табл.

| ПАРАМЕТР | ОБОЗНАЧЕНИЕ |
|------------------------------|---------------|
| 4. Удельная теплопроводность | Д. H_c |
| 5. Точка Кюри | Е. α_c |
| | Ф. θ_c |
| | Г. μ |

88.

| ЯВЛЕНИЕ | СУЩНОСТЬ |
|----------------|---|
| 1. Ионизация | А. Электрон покидает атом |
| 2. Возбуждение | В. Электрон переходит на более низкий энергетический уровень |
| | С. Электрон переходит на более высокий энергетический уровень |
| | Д. Электрон остается на стационарном уровне |
| | Е. Электрон превращается в фотон |

89.

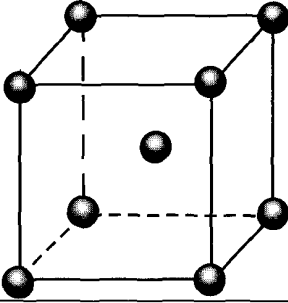
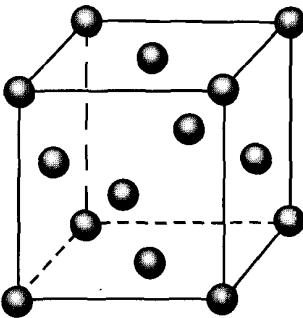
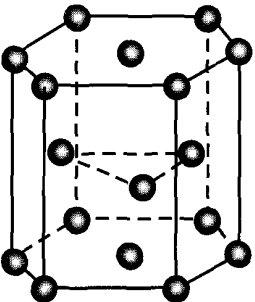
| ЯВЛЕНИЕ ПРИ НАМАГНИЧИВАНИИ | СУЩНОСТЬ |
|--------------------------------------|---|
| 1. Сдвиг доменных стенок | А. Увеличение объема доменов, направление вектора намагнитченности которых близко к направлению внешнего поля |
| 2. Вращение вектора намагнитченности | В. Поворот вектора намагнитченности до совпадения его направления с направлением легкого намагничивания |
| | С. Поворот вектора намагнитченности до совпадения его направления с направлением трудного намагничивания |
| | Д. Увеличение объема доменов, направление вектора намагнитченности которых противоположно направлению внешнего поля |
| | Е. Поворот вектора намагнитченности до совпадения его направления с направлением внешнего поля |

90.

| ПАРАМЕТР | ОБОЗНАЧЕНИЕ |
|----------------------------|---------------|
| 1. Механическое напряжение | А. σ_n |
| 2. Относительное удлинение | В. σ |
| 3. Предел упругости | С. a_n |

| ПАРАМЕТР | ОБОЗНАЧЕНИЕ |
|---------------------|---------------|
| 4. Предел прочности | D. ψ |
| 5. Предел текучести | E. σ_y |
| | F. ϵ |
| | G. σ_T |

91.

| ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ЯЧЕЙКА | ТИП КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ |
|--|--------------------------------------|
| 1.  | A. Гранецентрированная кубическая |
| 2.  | B. Тетрагональная |
| 3.  | C. Объемно-центрированная кубическая |

Окончание табл.

| | |
|--|--|
| | D. Гексагональная плотноупакованная |
| | E. Типа алмаза |

92.

| ЦЕЛЬ | ОПЕРАЦИЯ ПО ПОДГОТОВКЕ ОБРАЗЦА К МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ |
|---------------------------------------|--|
| 1. Выявление ямок травления | A. Изготовление среза |
| 2. Получение отражающей поверхности | B. Шлифование |
| 3. Выявление структурных составляющих | C. Полирование |
| | D. Травление |

93.

| НАЗВАНИЕ ЛИНИИ НА ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ | ОБОЗНАЧЕНИЕ ЛИНИИ НА ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ |
|---|--|
| | |
| 1. Ликвидус | A. CED |
| 2. Солидус | B. DK |
| 3. Линия предельной растворимости A в B | C. AEB |
| 4. Линия предельной растворимости B в A | D. ACEDB |
| 5. Линия эвтектического превращения | E. CF |
| | F. FCDK |

94.

| НАНОЧАСТИЦА | СОСТОИТ ИЗ |
|------------------|-------------------------------------|
| 1. Пипод | A. Углеродная нанотрубка |
| 2. Нанотрубка | B. Графеновая плоскость |
| 3. Астрален | C. Фуллерен |
| 4. Фуллерен | D. Атомы металлов |
| 5. Металлокарбон | E. Атомы углерода |
| | F. Нитрид-боровая нанотрубка |

ОТВЕТЫ К ТЕСТОВЫМ ЗАДАНИЯМ

1. 4. 2. 2. 3. 2. 4. 1. 5. 2. 6. 1. 7. 3. 8. 2. 9. 1. 10. 3. 11. 1. 12. 1. 13. 2. 14. 4.
15. 4. 16. 3. 17. 3. 18. 1. 19. 2. 20. 1. 21. 3. 22. 2. 23. 3. 24. 1. 25. 1. 26. 3. 27. 4.
28. 2. 29. 3. 30. 1. 31. 4. 32. 2. 33. 4. 35. 2. 36. 2. 37. 2. 38. 1. 39. 3. 40. 1. 41. 4.
42. 2. 43. 4. 44. 3. 45. 2. 46. 2. 47. 2. 48. 4. 49. 1, 2, 3. 50. 1, 2, 3. 51. 2, 3, 4.
52. 2, 4. 53. 1, 2, 3. 54. 1, 2, 3, 4. 55. 2, 4. 56. 1, 2, 3. 57. 1, 2, 3, 4. 58. 1, 2, 3.
59. 1, 3. 60. 4. 61. 1, 2, 3, 4. 62. 1, 2, 3, 4. 63. 2, 4. 64. 2, 4. 65. 1, 3. 66. 1, 2, 3,
4. 67. 1, 3. 68. 2, 4. 69. 1, 2, 3, 4. 70. 1, 2, 3, 4. 71. 1, 3. 72. 1, 2, 3. 73. 1, 3.
74. 1, 2, 3. 75. 1, 2, 3, 4. 76. 1, 3. 77. 2, 4. 78. 1, 2, 3. 79. 4. 80. 4. 81. 1, 2, 4.
82. 2, 3. 83. 2, 4. 84. 1. 85. 1 - E, 2 - C, 3 - B, 4 - F. 86. 1 - B, 2 - F,
3 - E, 4 - A, 5 - D. 87. 1 - C, 2 - E, 3 - D, 4 - B, 5 - F. 88. 1 - A,
2 - C. 89. 1 - A, 2 - E. 90. 1 - B, 2 - F, 3 - E, 4 - A, 5 - G.
91. 1 - C, 2 - A, 3 - D. 92. 1 - D, 2 - C, 3 - D. 93. 1 - C, 2 - D, 3 - B,
4 - E, 5 - A. 94. 1 - A, C, F; 2 - B; 3 - A, C, E; 4 - E; 5 - C, D.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----|
| ВВЕДЕНИЕ | 3 |
| Г Л А В А 1. Управление качеством промышленной продукции и материалы технического назначения | 4 |
| Г Л А В А 2. Атомно-кристаллическое строение материалов | 15 |
| Г Л А В А 3. Элементы теории сплавов | 46 |
| Г Л А В А 4. Электрические свойства твердых тел | 84 |
| Г Л А В А 5. Магнитные свойства твердых тел | 109 |
| Г Л А В А 6. Тепловые свойства твердых тел | 122 |
| Г Л А В А 7. Диэлектрические свойства материалов | 127 |
| Г Л А В А 8. Механические и технологические свойства твердых тел | 149 |
| Г Л А В А 9. Проводниковые и резистивные материалы | 159 |
| Г Л А В А 10. Полупроводниковые материалы | 172 |
| Г Л А В А 11. Диэлектрические материалы | 192 |
| Г Л А В А 12. Магнитные материалы | 243 |
| Г Л А В А 13. Конструкционные материалы | 262 |
| Г Л А В А 14. Наноразмерные углеродсодержащие материалы | 299 |
| Литература | 340 |
| Приложение | 341 |
| Ответы к тестовым заданиям | 359 |

Учебное издание

**Бондаренко Геннадий Германович,
Кабанова Татьяна Александровна,
Рыбалко Владимир Витальевич**

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Учебник для бакалавров

Под редакцией *Г. Г. Бондаренко*

Формат 60×90¹/₁₆.

Гарнитура «Petersburg». Печать офсетная.

Усл. печ. л. 22,43. Доп. тираж 750 экз. Заказ №

ООО «Издательство Юрайт»

111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4.

Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru