

## ГЛАВА 3. ПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

### 3.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящее время не существует общепринятой классификации проводниковых материалов. Одна из возможных схем классификации проводников по составу, свойствам и техническому назначению показана на рис. 3.1.

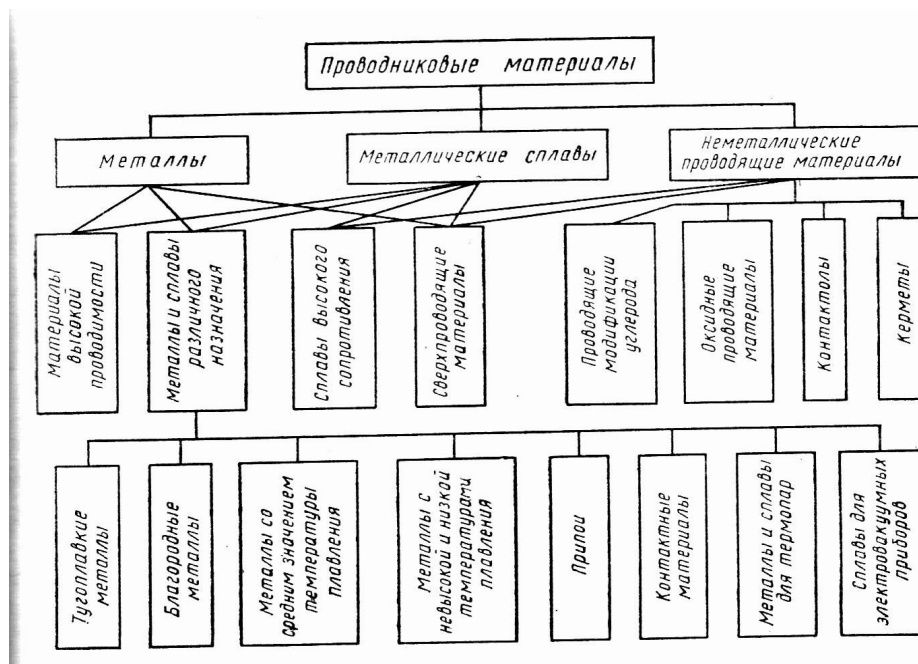


Рис. 3.1 – Классификация проводниковых материалов.

### 3.2. МАТЕРИАЛЫ ВЫСОКОЙ ПРОВОДИМОСТИ

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

#### 3.2.1. Медь

Преимущества меди, обеспечивающие ей широкое применение в качестве проводникового материала: 1) малое удельное сопротивление (из всех металлов только серебро имеет несколько меньшее удельное сопротивление, чем медь); 2) высокая механическая прочность; 3) стойкость к коррозии (даже в условиях высокой влажности медь окисляется на воздухе значительно медленнее, чем, например, железо; интенсивное окисление меди происходит только при повышенных температурах); 4) хорошая обрабатываемость – медь прокатывается в листы, ленты и протягивается в проволоку, толщина которой может быть доведена до тысячных долей миллиметра; 5) легкость пайки и сварки.

##### 3.2.1.1. Получение меди.

Медь получают путем переработки сульфидных руд, чаще других встречающихся в природе. После ряда плавок руды и обжигов с интенсивным дутьем медь, предназначенную для электротехнических целей, обязательно подвергают электролитической очистке. Полученные после электролиза катодные пластины меди переплавляют в болванки массой 80 – 90 кг, которые прокатывают и протягивают в изделия требуемого поперечного сечения. Методом холодной протяжки получают твердую медь (маркируется МТ), которая благодаря влиянию наклепа имеет высокий предел прочности при растяжении и малое относительное удлинение, также твердость и упругость изгибе; проволока из твердой меди несколько пружинит.

Если же медь подвергнуть отжигу, т.е. нагреву до нескольких сот градусов с последующим охлаждением, то получают мягкую медь (маркируется ММ), которая пластична, обладает малой твердостью и небольшой прочностью, но весьма большим относительным удлинением при разрыве и более высокой удельной проводимостью.

##### 3.2.1.2. Свойства меди.

Удельная проводимость меди весьма чувствительна к наличию примесей. Так, при содержании в меди 0,5% примеси цинк, кадмий и серебро удельная проводимость снижается на 5%. При том же содержании никеля, олово или алюминий удельная проводимость меди падает на 25 – 40%. Еще более сильное влияние оказывают примеси бериллия, мышьяка, железа, кремния или фосфора, снижающие удельную проводимость

на 55%. В то же время присадки металлов повышают механическую прочность и твердость меди.

Недостатком меди является ее подверженность атмосферной коррозии с образованием оксидных и сульфидных пленок. Вследствие окисления медь непригодна для слаботочных контактов. Металлическое отслаивание и термическое разложение оксидной пленки вызывает повышенный износ медных контактов при сильных токах.

Значительное влияние на механические свойства меди оказывает водород. Водород легко проникает в глубь металла при повышенных температурах. Давление образующегося в металле водяного пара из-за незначительной его скорости диффузии может достигать нескольких тысяч атмосфер. Это приводит к образованию микротрещин, нарушающих плотность материала и придающих ему хрупкость и ломкость. В производстве это явление называют водородной болезнью.

### **3.2.1.3. Применение меди.**

Медь применяют в электротехнике для изготовления проводов, кабелей, шин распределительных устройств, обмоток трансформаторов, электрических машин, токоведущих деталей приборов и аппаратов, анодов в гальванопластике. Медные ленты используют в качестве экранов кабелей.

Твердую медь используют в тех случаях, когда необходимо обеспечить высокую механическую прочность, твердость и сопротивляемость истиранию, например, для изготовления неизолированных проводов. Если необходимо хорошая гибкость и пластичность, а предел прочности на растяжение не имеет существенного значения, то предпочитают мягкую медь (например, для монтажных проводов). Из специальных электровакуумных сортов меди изготавливают детали клистронов, магнетронов, аноды мощных генераторных ламп, выводы энергии приборов СВЧ, некоторые типы волноводов и резонаторов. Кроме того, медь используют для изготовления фольгированного гетинакса и применяют в микроэлектронике в виде осажденных на подложки пленок, играющих роль проводящих соединений между функциональными элементами схемы.

Несмотря на большой коэффициент линейного расширения по сравнению с коэффициентом расширения стекол, медь применяют для спаев со стеклами, поскольку она обладает рядом замечательных свойств: низким пределом текучести, мягкостью и высокой теплопроводностью.

### **3.2.2. Алюминий**

**Сравнение свойств алюминия и меди.** Вторым по значению после меди проводниковым материалом является алюминий – металл серебристо-белого цвета. Удельное сопротивление алюминия в 1,6 раза больше удельного сопротивления меди, но алюминий в 3,5 раза легче меди. Благодаря малой плотности обеспечивается большая проводимость на единицу массы, т. е. при одинаковом сопротивлении и одинаковой длине алюминиевые провода в два раза легче медных, несмотря на большее поперечное сечение. К тому же по сравнению с медью алюминий намного более распространен в природе и имеет меньшую стоимость. Отмеченные обстоятельства обуславливают широкое применение алюминия в технике. Недостатком алюминия является его низкая механическая прочность.

Алюминий получают электролизом глинозема  $Al_2O_3$  в расплаве криолита  $Na_3AlF_6$  при температуре 950°C.

#### **3.2.2.1. Марки алюминия.**

Для электротехнических целей используют алюминий, содержащий не более 0,5% примесей. Алюминий высокой чистоты (не более 0,03% примесей) используют для изготовления алюминиевой фольги, электродов и корпусов электролитических конденсаторов.

Примеси в различной степени снижают удельную проводимость алюминия. Добавки таких примесей, как никель, кремний, цинк, железо, мышьяк, сурьма, свинец и висмут, в количестве 0,5% снижают удельную проводимость алюминия в отожженном состоянии не более чем на 2 – 3%. Более заметное действие оказывают примеси меди, серебра и магния, снижающие удельную проводимость алюминия на 5 – 10%. Значительно снижают удельную проводимость добавки ванадия, титана и марганца. Закалка увеличивает сопротивление алюминия в присутствии тех примесей, которые увеличивают свою растворимость при нагревании. В техническом алюминии главными примесями являются кремний и железо.

Прокатку, протяжку и отжиг алюминия производят аналогично соответствующим операциям для меди. Из алюминия путем прокатки получают тонкую (6 – 7 мкм) фольгу, применяемую в качестве обкладок в бумажных конденсаторах или пластины конденсаторов переменной емкости.

#### **3.2.2.2. Поверхность алюминия.**

Алюминий активно окисляется и покрывается тонкой пленкой оксида с большим электрическим сопротивлением. Такая пленка предохраняет алюминий от коррозии, но создает большое переходное сопротивление в местах контакта алюминиевых проводов, что делает невозможным пайку алюминия обычными методами. Поэтому для пайки алюминия применяют специальные пасты-припои или используют ультразвуковые паяльники. Более толстый слой оксида, который создает надежную электрическую изоляцию на сравнительно высокие напряжения, получают с помощью электрохимической обработки алюминия.

Оксидная изоляция прочна механически и термостойкая, может быть сравнительно тонкой. Слой оксида толщиной 0,03 мм имеет пробивное напряжение порядка 100 В, а толщиной 0,04 мм – около 250 В.

Из оксидированного алюминия изготавливают катушки без дополнительной междувитковой и междуслойной изоляции. Недостатками оксидной изоляции проводов являются ограниченная гибкость (особенно при большой толщине слоя оксида) и гигроскопичность (в тех случаях, когда не требуется большой термостойкости оксидной изоляции, ее покрывают лаком).

Широкое применение оксидная изоляция получила в электролитических конденсаторах; ее используют также в некоторых типах выпрямителей.

На практике большое значение имеет вопрос защиты от гальванической коррозии в местах контакта алюминия и меди. Если область контакта подвергается воздействию влаги, то возникает местная гальваническая пара с высоким значением э. д. с., причем полярность этой пары такова, что на внешней поверхности контакта ток направлен от алюминия к меди, вследствие чего алюминиевый проводник может быть разрушен в результате коррозии. Поэтому места соединения медных проводников с алюминиевыми должны быть тщательно защищены от увлажнения (их покрывают лаками и т. п.).

### **3.2.2.3. Применение алюминия.**

Пленки алюминия широко используют в интегральных микросхемах в качестве контактов и межсоединений для обеспечения связи между отдельными элементами схемы. Нанесение алюминиевых пленок на кремниевые пластинки производят методом испарения и конденсации в вакууме. Требуемый рисунок межсоединений создается с помощью фотолитографии.

## **3.3. СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ**

### **3.3.1. Физическая природа сверхпроводимости.**

У многих металлов и сплавов при температурах, близких к абсолютному нулю, наблюдается резкое уменьшение удельного сопротивления. Это явление получило название сверхпроводимости, а температуру  $T_{св}$ , при которой происходит переход в *сверхпроводящее состояние*, называют *критической температурой* перехода.

Явление сверхпроводимости можно понять и обосновать только с помощью квантовых представлений. Согласно установившимся представлениям, явление сверхпроводимости возникает в том случае, когда электроны в металле притягиваются друг к другу. Притяжение электронов возможно только в среде, содержащей положительно заряженные ионы, поле которых ослабляет силы кулоновского отталкивания между электронами. Притягиваться могут лишь те электроны, которые принимают участие в электропроводности, т. е. расположенные вблизи уровня Ферми. Если такое притяжение имеет место, то электроны с противоположным направлением импульса и спина связываются в пары, называемые *куперовскими*. В образовании куперовских пар решающую роль имеет взаимодействие электронов с тепловыми колебаниями решетки – фононами. В твердом теле электроны могут, как поглощать, так и порождать фононы.

Мысленно представим следующий процесс: один из электронов, взаимодействуя с решеткой, переводит ее в возбужденное состояние и изменяет свой импульс; другой электрон, также взаимодействуя с решеткой, переводит ее в нормальное состояние и тоже изменяет свой импульс. В результате состояние решетки не изменяется, а электроны обмениваются квантами тепловой энергии – фононами. *Обменное фононное взаимодействие* и вызывает силы притяжения между электронами, которые превосходят силы кулоновского отталкивания. Обмен фононами при участии решетки происходит непрерывно. В упрощенном виде обменное фононное взаимодействие проиллюстрировано схемой рисунка 3.2. Электрон, движущийся среди положительно заряженных ионов, поляризует решетку, т. е. электростатическими силами притягивает к себе ближайшие ионы.

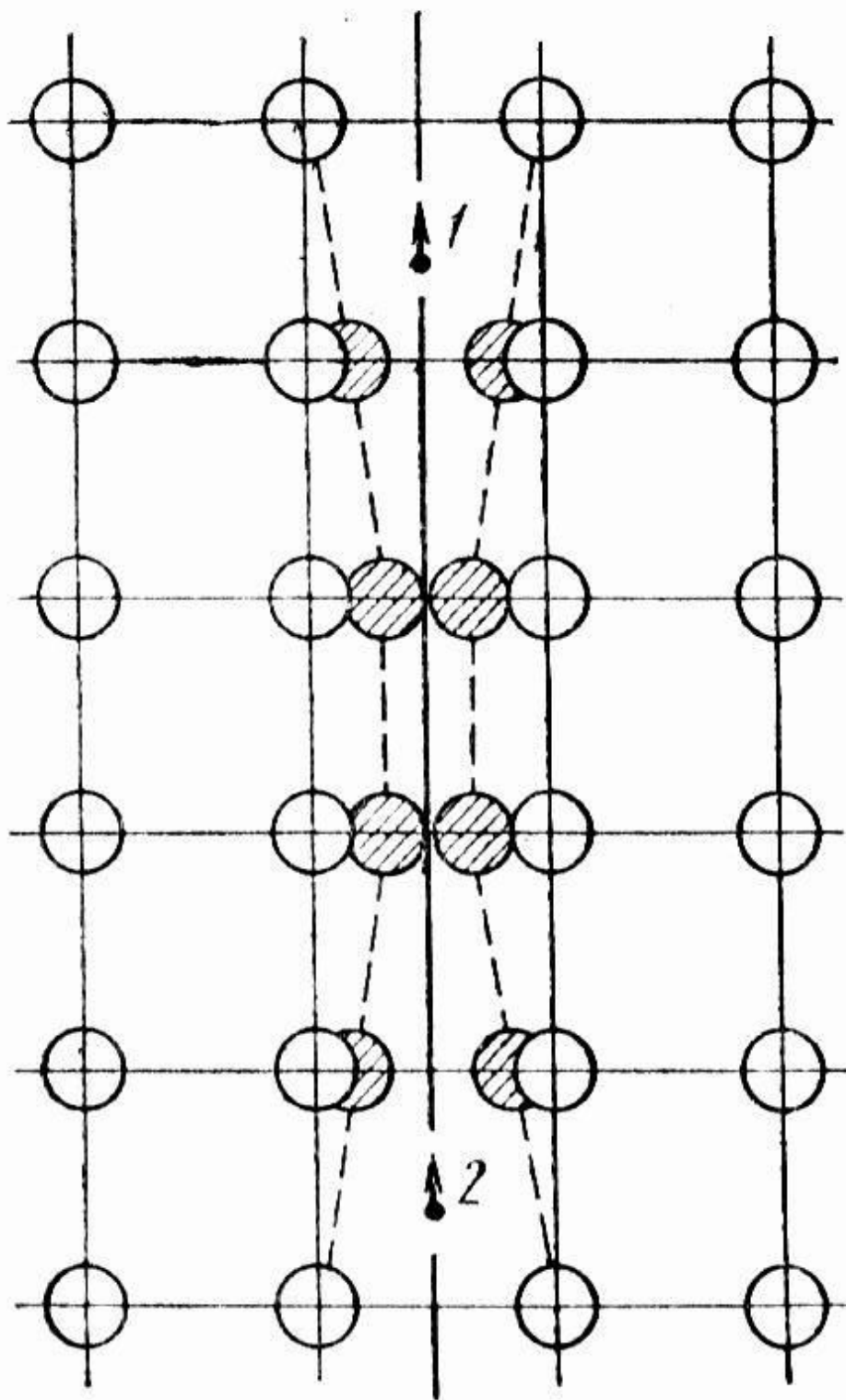


Рис. 3.2. Схема образования электронных пар в сверхпроводящем металле

Благодаря такому смещению ионов в окрестности траектории электрона локально возрастает плотность положительного заряда. Второй электрон, движущийся вслед за первым, может притягиваться областью с избыточным положительным зарядом. В результате косвенным образом, за счет взаимодействия с решеткой между электронами 1 и 2 возникают силы притяжения. Вторым электрон становится партнером первого – образуется куперовская пара. Поскольку силы притяжения невелики, спаренные электроны слабо локализованы в пространстве. Эффективный диаметр куперовской пары имеет порядок  $10^{-7}$  м, т. е. охватывает тысячи элементарных ячеек. Эти парные образования перекрывают друг друга, постоянно распадаются и вновь создаются, но в целом все пары образуют электронный конденсат, энергия которого за счет внутреннего взаимодействия меньше, чем у совокупности разобренных нормальных электронов. Вследствие этого в энергетическом спектре сверхпроводника появляется *энергетическая щель*  $2\Delta$  – область запрещенных энергетических состояний (рисунок 3.3). Спаренные электроны располагаются на дне энергетической щели. Грубая оценка показывает, что количество таких электронов составляет около  $10^{-4}$  от их общего числа. Размер

энергетической щели зависит от температуры, достигая максимального значения при абсолютном нуле и полностью исчезая при  $T = T_{св}$ .

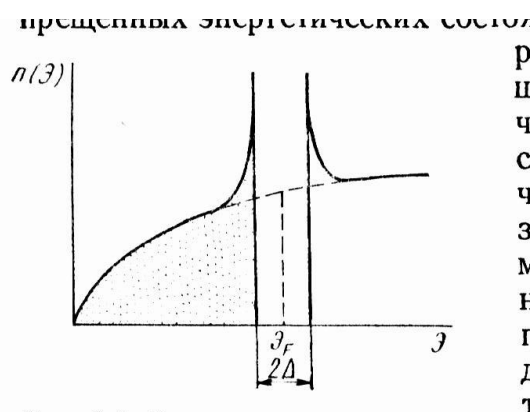


Рис. 3.3. Распределение электронов по энергиям в металле в состоянии сверхпроводимости

Таким образом, электрическое сопротивление металла обусловлено рассеянием электронов на тепловых колебаниях решетки и на примесях. Однако при наличии энергетической щели для перехода электронов из основного состояния в возбужденное состояние требуется некоторая порция тепловой энергии, которую при низких температурах электроны не могут получить от решетки, поскольку энергия тепловых колебаний меньше ширины щели. Именно поэтому спаренные электроны не рассеиваются на дефектах структуры. Особенностью куперовских пар является их импульсная упорядоченность, состоящая в том, что все пары имеют одинаковый импульс и не могут изменять свои состояния независимо друг от друга. Электронные волны, описывающие движение пар, имеют одинаковые длину и фазу. Фактически движение всех электронных пар можно рассматривать как распространение одной электронной волны, которая не рассеивается решеткой, обтекает дефекты структуры. Такая согласованность в поведении пар обусловлена высокой мобильностью электронного конденсата: непрерывно меняются наборы пар, происходит постоянная смена партнеров.

При абсолютном нуле все электроны, расположенные вблизи уровня Ферми, связаны в пары. С повышением температуры за счет тепловой энергии происходит разрыв некоторой части электронных пар, вследствие чего уменьшается ширина щели. Движение неспаренных электронов, переходящих с основных уровней на возбужденные, затрудняется рассеянием на дефектах решетки. Происходит полный разрыв всех пар, ширина щели обращается в нуль, сверхпроводимость исчезает.

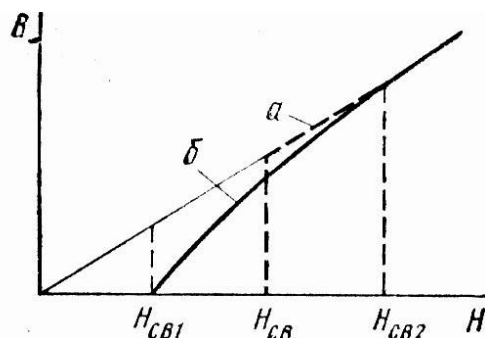
Переход вещества в сверхпроводящее состояние при его охлаждении происходит в очень узком интервале температур (сотые доли градуса). Неоднородности структуры, создаваемые примесями, искажениями решетки, границами зерен, пластической деформацией и т. п., не приводят к уничтожению сверхпроводимости, а вызывают лишь расширение температурного интервала перехода из одного состояния в другое. Электроны, ответственные за создание сверхпроводимости, не обмениваются энергией с решеткой. Поэтому при температуре ниже критической наблюдается существенное уменьшение теплопроводности металлов.

### 3.3.2. Магнитные свойства сверхпроводников.

Важнейшая особенность сверхпроводников состоит в том, что внешнее магнитное поле совершенно не проникает в глубину образца, затухая в тончайшем слое. Силовые линии магнитного поля огибают сверхпроводник. Это явление, получившее название эффекта Мейснера, обусловлено тем, что в поверхностном слое сверхпроводника при его внесении в магнитное поле возникает круговой незатухающий ток, который полностью компенсирует внешнее поле в толще образца. Глубина, на которую проникает магнитное поле, составляет  $10^{-7} - 10^{-8}$  м. Таким образом, сверхпроводники по магнитным свойствам являются *идеальными диамагнетиками* с магнитной проницаемостью  $\mu = 0$ . Как все диамагнетики, сверхпроводники выталкиваются из магнитного поля. При этом эффект выталкивания выражен столь сильно, что открываются возможности удерживать груз в пространстве с помощью магнитного поля. Аналогичным образом можно заставить висеть постоянный магнит над кольцом из сверхпроводящего материала, в котором циркулируют индуцированные магнитом незатухающие токи

Состояние сверхпроводимости может быть разрушено, если напряженность магнитного поля превысит некоторое критическое значение  $H_{св}$ . По характеру перехода материала из сверхпроводящего состояния в состояние обычной электропроводности под действием магнитного поля различают сверхпроводники I и II рода. У *сверхпроводников I рода* этот переход происходит скачкообразно, как только напряженность поля достигнет критического значения. Кривая намагничивания таких материалов показана на рисунке 3.4. *Сверхпроводники II рода* переходят из одного состояния в другое постепенно; для них различают нижнюю  $H_{св1}$  и верхнюю  $H_{св2}$  критические напряженности поля. В интервале между ними материал находится в состоянии, в котором сосуществуют нормальная и сверхпроводящая фазы. Соотношение между их объемами зависит от H.

Таким образом, магнитное поле постепенно проникает в сверхпроводник II рода. Однако материал сохраняет нулевое сопротивление вплоть до верхней критической напряженности поля.



**Рис. 3.10. Зависимость изменения магнитной индукции**

Рисунок 3.4 – Зависимость магнитной индукции внутри сверхпроводника от напряженности внешнего магнитного поля: *a* – сверхпроводник I рода; *б* – сверхпроводник II рода.

Критическая напряженность магнитного поля для сверхпроводников I рода составляет приблизительно  $10^5$  А/м, у сверхпроводников II рода значение верхней критической напряженности может превышать  $10^7$  А/м.

### 3.3.3. Сверхпроводящие материалы.

Явление сверхпроводимости при криогенных температурах достаточно широко распространено в природе. Сверхпроводимостью обладают 26 металлов. Большинство из них являются сверхпроводниками I рода с критическими температурами перехода ниже 4,2 К. В этом заключается одна из причин того, что большинство сверхпроводящих металлов для электротехнических целей применить не удастся. Еще 13 элементов проявляют сверхпроводящие свойства при высоких давлениях. Среди них такие полупроводники, как кремний, германий, селен, теллур, сурьма и др. Следует заметить, что сверхпроводимостью не обладают металлы, являющиеся наилучшими проводниками в нормальных условиях. К ним относят золото, медь, серебро. Малое сопротивление этих материалов указывает на слабое взаимодействие электронов с решеткой. Такое слабое взаимодействие не создает вблизи абсолютного нуля достаточного межэлектронного притяжения, способного преодолеть кулоновское отталкивание. Поэтому и не происходит их переход в сверхпроводящее состояние.

Кроме чистых металлов сверхпроводимостью обладают многие соединения и сплавы. Общее количество наименований известных в настоящее время сверхпроводников составляет около 2000. Среди них самыми высокими критическими параметрами обладают сплавы и соединения ниобия. Все соединения и сплавы относятся к сверхпроводникам II рода.

Однако деление веществ по их сверхпроводящим свойствам на два вида не является абсолютным. Любой сверхпроводник I рода можно превратить в сверхпроводник II рода, если создать в нем достаточную концентрацию дефектов кристаллической решетки. Например, у чистого олова  $T_{св} = 3,7$  К, но если вызвать в олове резко неоднородную механическую деформацию, то критическая температура возрастет до 9 К, а критическая напряженность магнитного поля увеличится в 70 раз.

Сверхпроводимость никогда не наблюдается в системах, в которых существует ферро- или антиферромагнетизм. Образованию сверхпроводящего состояния в полупроводниках и диэлектриках препятствует малая концентрация свободных электронов. В материалах с большой диэлектрической проницаемостью силы кулоновского отталкивания между электронами в значительной мере ослаблены. Поэтому некоторые из них проявляют свойства сверхпроводников при низких температурах. Примером может служить титанат стронция, относящийся к группе сегнетоэлектриков. Ряд полупроводников удастся перевести в сверхпроводящее состояние добавкой большой концентрации легирующих примесей (GeTe, SnTe, CuS и др.).

### 3.3.4. Применение сверхпроводников.

Одно из основных применений сверхпроводников связано с получением сверхсильных магнитных полей. Сверхпроводящие соленоиды позволяют получать однородные магнитные поля напряженностью свыше  $10^7$  А/м в достаточно большой области пространства, в то время как пределом обычных электромагнитов с железными сердечниками являются напряженности порядка  $10^6$  А/м. К тому же в сверхпроводящих магнитных системах циркулирует незатухающий ток, поэтому не требуется внешний источник питания.

Сильные магнитные поля необходимы при проведении научных исследований. Сверхпроводящие соленоиды позволяют в значительной мере уменьшить габариты и потребление энергии в синхротронах и других ускорителях элементарных частиц. Сверхпроводящие магнитные системы используют для удержания плазмы в реакторах управляемого термоядерного синтеза, в магнитогидродинамических преобразователях тепловой энергии в электрическую, в качестве индуктивных накопителей энергии для покрытия пиковых

мощностей в масштабах крупных энергосистем. Применение сверхпроводников позволяет исключить сердечники из электротехнической стали, благодаря чему, уменьшаются в 5 – 7 раз их масса и габаритные размеры при сохранении мощности. Экономически обосновано создание сверхпроводящих трансформаторов, рассчитанных на высокий уровень мощности (десятки-сотни мегаватт). Значительное внимание уделяется разработке сверхпроводящих линий электропередач на постоянном и переменном токах. Разработаны образцы импульсных сверхпроводящих катушек для питания плазменных пушек и систем накачки твердотельных лазеров. В радиотехнике используют сверхпроводящие объемные резонаторы, обладающие, благодаря ничтожно малому электрическому сопротивлению, очень высокой добротностью. Принцип механического выталкивания сверхпроводников из магнитного поля положен в основу создания сверхскоростного железнодорожного транспорта на «магнитной подушке».

Нарушение сверхпроводимости материала внешним магнитным полем используется в конструкции прибора, который называют криотроном. На рисунке 3.5 схематически изображено устройство пленочного криотрона. В условиях  $T < T_{св}$  пленка из олова остается сверхпроводящей до тех пор, пока магнитное поле, создаваемое током, пропущенным через свинцовый сверхпроводник, не превысит критического для олова значения. На криотронных элементах выполняют ячейки вычислительных машин. Из криотронов можно собрать любую схему памяти или переключения. Достоинствами ячеек на пленочных криотронах являются высокое быстродействие, малые потери и чрезвычайная компактность.

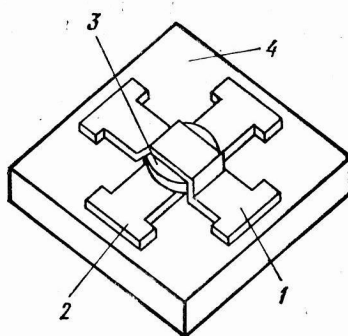


Рис. 3.12. Схема пленочного

Рис. 3.5 – Схема пленочного криотрона: 1 – управляющая пленка из свинца; 2 – вентильная пленка из олова; 3 – изоляционный слой; 4 – подложка.

Широкие перспективы применения сверхпроводников открывает измерительная техника. Дополняя возможности имеющихся измерительных средств, сверхпроводящие элементы позволяют регистрировать очень тонкие физические эффекты, измерять с высокой точностью и обрабатывать большое количество информации. Например, на основе сверхпроводимости созданы высокочувствительные болометры для регистрации ИК-излучения, магнитометры для измерения слабых магнитных потоков, индикаторы сверхмалых напряжений и токов. Круг этих приборов непрерывно расширяется.

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

#### 3.4.1. Сплавы высокого сопротивления.

Сплавами высокого сопротивления называют проводниковые материалы, у которых значения  $\rho$  в нормальных условиях составляют не менее 0,3 мкОм·м. Их применяют при изготовлении электроизмерительных приборов, резисторов, реостатов и электронагревательных устройств. При использовании сплавов в электроизмерительной технике от них требуется не только высокое  $\rho$ , но и возможно меньшее значение  $\alpha_p$ , а также малая термо-э.д.с. Среди большого количества материалов для указанных целей наиболее часто используют сплавы на медной основе – манганин и константан, а также хромоникелевые и железохромоалюминиевые сплавы.

*Манганин* – сплав на медной основе для электроизмерительных приборов и резисторов. Отличается желтоватым оттенком, хорошо вытягивается в тонкую проволоку до диаметра 0,02 мм. Изготавливают также в виде ленты толщиной 0,01 – 1 мм и шириной 10 – 300 мм.

Для получения малого  $\alpha_p$  и высокой стабильности сопротивления во времени манганин подвергают специальной термической обработке – отжигу при 350 – 550°C в вакууме с последующим медленным охлаждением и дополнительной длительной выдержкой при комнатной температуре.

*Константан* – сплав меди и никеля. Хорошо поддается обработке; его можно протягивать в проволоку и прокатывать в ленту тех же размеров, что и из манганина. Значение  $\alpha_p$  константана близко к нулю и обычно имеет отрицательный знак.

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

При нагреве до высокой температуры на поверхности константана образуется пленка оксида, которая

обладает электроизоляционными свойствами (оксидная изоляция). Покрытую такой изоляцией константановую проволоку можно наматывать плотно, виток к витку, без особой изоляции между витками, если только напряжение между соседними витками не превышает 1 В. Таким образом, например, изготавливают реостаты. Для окисления константановой проволоки, дающей достаточно гибкую и прочную пленку оксида, требуется быстрый (не более 3 с) нагрев проволоки до температуры 900°C с последующим охлаждением на воздухе.

Константан в паре с медью или железом приобретает большую термо-э.д.с. Это является недостатком при использовании константановых резисторов в измерительных схемах; за счет разности температур в местах контакта константановых проводников с медными возникают термо-э.д.с., которые могут явиться источником ошибок, особенно при нулевых измерениях в мостовых и потенциометрических схемах.

Константан с успехом применяют для изготовления термопар, которые служат для измерения температуры, если температура не превышает нескольких сотен градусов.

*Хромоникелевые сплавы (нихромы)* используют для изготовления нагревательных элементов электрических печей, плиток, паяльников и т. д. Из этих сплавов изготавливают проволоку диаметром 0,02 мм и более и ленту сечением 0,1·1,0 мм и более.

Стойкость хромоникелевых сплавов при высокой температуре на воздухе объясняют близкими значениями температурных коэффициентов линейного расширения сплавов и их оксидных пленок. При нагревании и расширении оксидные пленки не растрескиваются и не отделяются от проволоки. Однако при резких изменениях температуры может происходить растрескивание слоя оксидов; при последующем нагревании кислород проникает в трещины и производит дополнительное окисление сплава. Следовательно, при многократном кратковременном включении электронагревательный элемент из хромоникелевого сплава может перегореть быстрее, чем в случае непрерывного режима нагрева. Срок службы нагревательных элементов увеличивают, если заделать спирали в твердую инертную среду, предохраняющую их от механических воздействий и затрудняющую доступ кислорода.

#### **3.4.2. Сплавы для термопар.**

Хотя многие неметаллические материалы (в первую очередь полупроводники) имеют большие потенциальные возможности для успешного применения в термоэлектрической термометрии, технология их изготовления недостаточно совершенна. Поэтому подавляющее большинство термопар изготавливают из металлических компонентов. Наиболее часто применяют следующие сплавы: 1) копель (56% Cu и 44% Ni); 2) алюмель (95% Ni, остальные – Al, Si и Mn); 3) хромель (90% Ni и 10% Cr); 4) платинородий (90% Pt и 10% Rh).

Термопары применяют для измерения следующих температур: платинородий – платина до 1600°C; медь – константан и медь – копель до 350°C; железо – константан, железо – копель и хромель – копель до 600°C; хромель – алюмель до 900 – 1000°C. Из применяемых на практике термопар наибольшую термо-э.д.с. при данной разности температур имеет термопара хромель – копель. Знак термо-э.д.с. у приведенных термопар таков, что в холодном спае ток направлен от первого названного в паре материала ко второму (т.е. от хромеля к копелю, от меди к константану и т.д.), а в горячем спае – в обратном направлении.

В процессе длительной эксплуатации может наблюдаться постепенное изменение удельной термо-э.д.с. Причинами нестабильности являются загрязнение примесями из окружающей среды, летучесть компонентов, окисление проволок, резкие перегибы и деформации, которые вносят внутренние напряжения и создают физическую неоднородность. Наиболее высокой точностью, стабильностью и воспроизводимостью обладают платинородиевые термопары, несмотря на малую удельную термо-э.д.с. Это объясняют химической инертностью материала и возможностью получать его с высокой степенью чистоты.

### **3.5. МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

#### **3.5.1. Тугоплавкие металлы**

К тугоплавким относятся металлы с температурой плавления свыше 1700°C. Как правило, они химически устойчивы при низких температурах, но становятся активными при повышенных. Эти металлы можно эксплуатировать при высоких температурах в инертных газах или в вакууме. Получают методами порошковой металлургии – прессовкой и спеканием порошков. Также распространены методы электровакуумной технологии производства чистых тугоплавких металлов: плавка электронным или лазерным лучом, зонная очистка, плазменная обработка и др. Механическая обработка этих материалов трудна и часто требует подогрева. Основными тугоплавкими металлами являются вольфрам, молибден, тантал, ниобий, хром, ванадий, титан, цирконий и рений.

Все тугоплавкие металлы, за исключением платины, при нагревании на воздухе интенсивно окисляются с образованием летучих соединений. Поэтому их можно применять для изготовления лишь тех нагревательных элементов, которые работают в вакууме или защитной среде.

##### **3.5.1.1. Вольфрам.**

Вольфрам — очень тяжелый, твердый металл серого цвета. Из всех металлов вольфрам обладает наиболее высокой температурой плавления. В природе встречается только в виде соединений. Вследствие



высокой температуры плавления получение вольфрама в виде компактного слитка сопряжено со значительными трудностями. Исходным сырьем для получения вольфрама служат его собственные минералы – вольфрамит и шеелит. Конечным продуктом обогащения вольфрамовых руд является триоксид вольфрама, из которого восстановлением водородом при нагревании до 900°C получают металлический вольфрам в виде мелкого порошка. Из этого порошка при давлении до 200 МПа прессуют стержни, которые в дальнейшем подвергают сложной термической обработке в атмосфере водорода (во избежание окисления), ковке и волочению в проволоку диаметром до 0,01 мм, прокатке в листы и т. п.

Характерной особенностью вольфрама, отличающей его от других металлов, является высокая внутрикристаллическая прочность при слабом сцеплении между отдельными зернами. Поэтому спеченные изделия, обладающие мелкозернистым строением, хрупки и легко ломаются. В результате механической обработки ковкой и волочением вольфрам приобретает волокнистую структуру, и излом его весьма затруднен. Этим объясняется гибкость тонких вольфрамовых нитей.

При нагревании тянутого вольфрама до высоких температур начинается процесс рекристаллизации, т. е. укрупнение зерен. Волокнистая структура постепенно исчезает, а отдельные зерна увеличиваются в размерах до площади поперечного сечения проволоки. Такой рекристаллизованный вольфрам вследствие слабого межзеренного сцепления становится очень хрупким. Кроме того, при высоких температурах образовавшиеся крупные кристаллиты получают возможность скользить, провисать под действием собственной массы относительно друг друга. Поэтому проволоки и спирали, изготовленные из чистого вольфрама, при высоких температурах оказываются очень непрочными. Для улучшения свойств чистого вольфрама вводят присадки. Наиболее эффективной присадкой, замедляющей процесс рекристаллизации, является оксид тория, который, образуя прослойки между зернами вольфрама, затрудняет диффузию его атомов и препятствует росту кристаллов. Вводят также оксиды кремния, алюминия, кальция. Указанные присадки вызывают кристаллизацию, главным образом в направлении оси проволоки, образуя структуру с взаимно зацепляющимися по большой поверхности, т.е. расположенными внахлест, удлиненными кристаллами. Такой вольфрам используют для изготовления нитей ламп накаливания.

Вольфрам является одним из важнейших материалов электровакуумной техники. Из него изготавливают электроды, подогреватели, пружины, крючки в электронных лампах, рентгеновских трубках и т.п.

Вольфрам обладает наименьшим температурным коэффициентом линейного расширения среди всех чистых металлов. Это свойство используют при изготовлении термически согласованных сплавов вольфрама с тугоплавкими стеклами, которые тоже имеют низкий температурный коэффициент линейного расширения.

### **3.5.1.2. Молибден.**

Этот металл, по внешнему виду, а также по технологии обработки близкий к вольфраму. Важнейшей промышленной рудой молибдена является молибденит.

Микроструктура спеченного, кованного и тянутого молибдена сходна со структурой аналогично обработанных образцов вольфрама. Нерекристаллизованный молибден по механическим свойствам близок к вольфраму, но в рекристаллизованном состоянии между ними имеется существенное различие, заключающееся в том, что рекристаллизованный вольфрам при комнатной температуре всегда хрупок, в то время как отожженный мелкозернистый молибден характеризуется высокой пластичностью. Благодаря этому механическая обработка заготовок из молибдена при получении деталей не представляет особых затруднений.

Улучшения структуры и повышения механической прочности молибдена добиваются введением специальных присадок, таких, как оксид кремния, оксид тория и др.

При комнатной температуре молибден – химически относительно инертный металл, но более активный, чем вольфрам. На воздухе начинает окисляться при 300°C с образованием низших оксидов, а при температуре выше 600°C образуется триоксид молибдена, который быстро испаряется при 700°C, поэтому нагреваемые детали должны работать в вакууме или восстановительной среде.

Высокая прочность молибдена в сочетании с хорошей пластичностью делают его одним из лучших проводниковых материалов для изготовления деталей сложной конфигурации, работающих при высоких температурах. Из молибдена изготавливают сетки и электроды электронных ламп, рентгеновских трубок и различные вспомогательные детали электровакуумных приборов с напряженным тепловым режимом. Молибден используют также в качестве нагревательных элементов электрических печей. Такие элементы в защитной среде могут работать при температурах 1700°C, при которых слабо выражены процессы рекристаллизации в молибдене.

### **3.5.1.3. Тантал.**

Тантал получают из мало распространенной руды – танталита методами порошковой металлургии подобно вольфраму и молибдену. Основное отличие заключается в том, что процесс спекания осуществляют в вакуумных печах. Это вызвано тем, что тантал склонен к поглощению газов, в результате чего он становится хрупким. Механические операцииковки и протяжки в отличие от вольфрама и молибдена производят при комнатной температуре. Тантал изготавливают в виде проволоки, прутков, листов, лент и фольги толщиной до 10 мкм.

При нагревании на воздухе и при анодном окислении на поверхности тантала образуется плотная

пленка оксида, которая не разлагается вплоть до температуры порядка 1500°C. В противоположность вольфраму и молибдену тантал не становится хрупким при нагревании в вакууме до очень высоких температур.

Ввиду природной дефицитности и относительно высокой стоимости тантал используется преимущественно для изделий, работающих в напряженном тепловом режиме, или в тех случаях, когда к вакууму предъявляют жесткие требования. В частности, из тантала изготавливают аноды и сетки генераторных ламп, катоды прямого и косвенного накала. Благодаря повышенной диэлектрической проницаемости, такие конденсаторы обладают большой удельной емкостью.

#### **3.5.1.4. Ниобий.**

Ниобий — металл, по свойствам близкий к танталу и находящийся в тех же рудах, что и тантал. Получают его также методами порошковой металлургии. Обладает высокой газопоглощающей способностью в интервале температур 400 – 900°C, поэтому в электровакуумных приборах детали из ниобия одновременно выполняют функции нераспыляемого геттера. Среди тугоплавких металлов ниобий имеет наименьшую работу выхода электронов. Поэтому его применяют в качестве накаливаемых катодов в мощных генераторных лампах.

Среди всех элементарных веществ ниобий характеризуется самой высокой критической температурой перехода в состояние сверхпроводимости (9,2 К). Однако критические значения напряженности магнитного поля у ниобия недостаточны для его широкого применения.

#### **3.5.1.5. Хром.**

Хром — весьма распространенный элемент, обладающий высокой стойкостью к окислению, а потому используемый для защитных покрытий изделий, в том числе эксплуатируемых при повышенных температурах. Хромирование производят электролитическим способом или с помощью насыщения хромом поверхностных слоев стальных изделий посредством диффузии из внешней среды. Из тонких пленок хрома изготавливают резисторы и адгезионные подслои для контактных площадок и токопроводящих соединений в интегральных микросхемах, а также светонепроницаемые слои фотошаблонов. Электрические свойства хромовых пленок очень чувствительны к условиям нанесения из-за поглощения остаточных газов в процессе осаждения. Однако хром обладает хорошей адгезией к стеклянным, ситалловым и керамическим подложкам. Кроме того, хром хорошо совместим с любым проводящим материалом. Дополнительным преимуществом хрома является легкость сублимации при получении пленок. Обычно для этих целей используют вольфрамовый или молибденовый испаритель.

Хром входит в состав большого количества сплавов для нагревательных приборов, термодар, конструкционных нержавеющей, жаропрочных сталей и магнитных материалов.

#### **3.5.1.6. Рений.**

Рений — один из редких тяжелых металлов, с температурой плавления, близкой к температуре плавления вольфрама. Получают рений методами порошковой металлургии. Он в атмосфере водорода и во влажной среде испаряется в меньшей степени, чем вольфрам. Рений и его сплавы с вольфрамом применяют в производстве электроламп и электровакуумных приборов взамен вольфрама. Это обеспечивает более длительный срок службы в условиях динамических нагрузок. Рений и его сплавы вместе с вольфрамом позволяют создавать термодары для измерения температур до 2500 – 2800°C в вакууме, водороде или инертной среде.

В радиоэлектронике рений применяют для защиты от коррозии и износа деталей из меди, серебра, вольфрама, молибдена. Тонкие пленки рения, получаемые путем испарения электронным лучом в высоком вакууме, используют для создания резисторов в интегральных схемах.

#### **3.5.1.7. Сплавы тугоплавких металлов.**

Помимо чистых тугоплавких металлов применяют сплавы вольфрама с молибденом, молибдена с рением, вольфрама с рением, а также танталовольфрамовые сплавы. Изменением содержания компонентов получают необходимые механические свойства и пластичность при требуемых электрических и термических свойствах изделия. Например, при сплавлении молибдена и вольфрама снижается тугоплавкость при сохранении твердости и увеличении удельного сопротивления. Сплав вольфрама с небольшими добавками рения характеризуется значительно более высокой температурой рекристаллизации по сравнению с чистым вольфрамом.

### **3.5.2. Благородные металлы**

К благородным металлам относят наиболее химически стойкие металлы: золото, серебро, платина, палладий. Они встречаются в природе в виде самородков и в различных рудах. В результате металлургической, химической и электролитической переработки удается получить металлы очень высокой чистоты: золото – 99,998%; серебро – 99,999%; платина – 99,9998%; палладий – 99,94%.

#### **3.5.2.1. Золото.**

Золото — блестящий металл желтого цвета, обладающий высокой пластичностью.

В электронной технике золото используют как контактный материал, материал для коррозионно-устойчивых покрытий резонаторов СВЧ, внутренних поверхностей волноводов. Существенным преимуществом золота как

контактного материала является его стойкость относительно образования сернистых и оксидных пленок в атмосферных условиях, как при комнатной температуре, так и при нагревании. Тонкие пленки золота применяют в качестве полупрозрачных электродов в фоторезисторах и полупроводниковых фотоэлементах, а также в качестве межсоединений и контактных площадок в пленочных микросхемах. В последнем случае из-за плохой адгезии к диэлектрическим подложкам пленки золота наносят обычно с адгезионным подслоем (чаще всего хрома). В контактах золота с алюминием происходит постепенное образование ряда интерметаллических соединений, обладающих повышенным удельным сопротивлением и хрупкостью. Поэтому контакты тонких пленок золота и алюминия ненадежны.

#### **3.5.2.2. Серебро.**

Серебро — белый, блестящий металл, стойкий к окислению при нормальной температуре; от других металлов отличается наименьшим удельным сопротивлением.

Серебро применяют в широкой номенклатуре контактов в аппаратуре разных мощностей. Высокие значения удельных теплоемкости, теплопроводности и электрической проводимости серебра обеспечивают по сравнению с другими металлами наименьший нагрев контактов и быстрый отвод теплоты от контактных точек. Серебро применяют также для непосредственного нанесения на диэлектрики, в качестве электродов, в производстве керамических и слюдяных конденсаторов. Для этого применяют метод вжигания или испарения в вакууме. Серебром покрывают внутренние поверхности волноводов для получения слоя высокой проводимости. С этой же целью серебрению подвергают проводники высокочастотных катушек.

Недостатком серебра является склонность к миграции внутрь диэлектрика, на который оно нанесено, в условиях высокой влажности, а также при высоких температурах окружающей среды. По сравнению с другими благородными металлами серебро обладает пониженной химической стойкостью. В частности, серебро обладает склонностью к образованию непроводящих темных пленок сульфида серебра в результате взаимодействия с сероводородом, следы которого всегда присутствуют в атмосфере. Наличие влаги ускоряет протекание реакции. Поэтому серебряные контакты не рекомендуется применять по соседству с резиной, эбонитом и другими материалами, содержащими серу. Серебро хорошо паяется обычными припоями. Широкое применение серебра сдерживается его большим природным дефицитом.

#### **3.5.2.3. Платина**

Платина — белый металл, практически не соединяющийся с кислородом и весьма стойкий к химическим реагентам. Платина прекрасно поддается механической обработке, вытягивается в очень тонкие нити и ленты. В отличие от серебра платина не образует сернистых пленок при взаимодействии с атмосферой, что обеспечивает платиновым контактам стабильное переходное сопротивление. Она практически не растворяет водород, пропуская его через себя в нагретом состоянии. После отжига в водороде платина сохраняет свои свойства. Однако при прокаливании в углеродсодержащей среде платина науглероживается и становится хрупкой.

Платину применяют для изготовления термпар, рассчитанных на рабочие температуры до 1600°C. Особо тонкие нити из платины, диаметром около 0,001 мм, применяемые для подвесок подвижных систем в электрометрах и других чувствительных приборах, получают многократным волочением биметаллической проволоки платина–серебро с последующим растворением наружного слоя серебра в азотной кислоте (на платину азотная кислота не действует).

Вследствие малой твердости платина редко используется для контактов в чистом виде, но служит основой для некоторых контактных сплавов. Наиболее распространенными являются сплавы платины с иридием; они не окисляются, имеют высокую твердость, малый механический износ, допускают большую частоту включений, однако дороги и применяются в тех случаях, когда необходимо обеспечить высокую надежность контактов.

#### **3.5.2.4. Палладий.**

Палладий по ряду свойств близок к платине и часто служит ее заменителем, так как дешевле в 4 – 5 раз. Использование палладия в технике обусловлено его способностью интенсивно поглощать водород. Последний в отличие от других газов диффундирует в палладий при сравнительно низких температурах (150 – 300°C) и давлении 0,015 – 0,1 МПа, а затем вновь выделяется в чистом виде при нагревании палладия в вакууме до температур 350 – 500°C. Выделенным из палладия чистым водородом наполняют некоторые типы газоразрядных приборов.

Палладий и его сплавы с серебром и медью применяют в качестве контактных материалов.

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

Из металлов со средним значением температуры плавления рассмотрим наиболее часто применяемые в технике – железо, никель и кобальт. При любом применении их в аппаратуре и приборах следует иметь в виду, что это ферромагнетики. Кроме того, они обладают повышенным температурным коэффициентом удельного сопротивления (в 1,5 раза превышающим  $\alpha_p$  меди и большинства других металлов). Большое практическое значение имеют сплавы этих металлов.

#### **3.5.3.1. Железо (сталь).**

Как наиболее дешевый и доступный металл железо, обладая высокой механической прочностью,

представляет интерес и в качестве проводникового материала.

Характерной особенностью железа и других ферромагнитных металлов и сплавов является нелинейная зависимость удельного сопротивления от температуры. Эта особенность обусловлена изменением спонтанной намагниченности по мере приближения к температуре Кюри, выше которой ферромагнитные свойства отсутствуют. При низких температурах все спиновые магнитные моменты атомов в ферромагнитных металлах ориентированы параллельно. Благодаря такому упорядоченному, периодическому расположению они не вызывают рассеяния электронов, движущихся под действием электрического поля. При повышении температуры спиновая упорядоченность нарушается, что вызывает дополнительное рассеяние электронов проводимости. Согласно правилу Маттиссена, различные механизмы рассеяния дают аддитивный вклад в полное сопротивление:

$$\rho = \rho_m + \rho_{ост} + \rho_m,$$

где  $\rho_m$  и  $\rho_{ост}$  – сопротивления, обусловленные рассеянием электронов на тепловых колебаниях решетки и на примесях, соответственно;  $\rho_m$  магнитный вклад в сопротивление, обусловленное беспорядком в системе спинов.

Отдельные составляющие удельного сопротивления ферромагнитного металла схематично показаны на рис. 3.6. Выше температуры  $T_K$  магнитная составляющая  $\rho_m$  остается постоянной, благодаря чему зависимость сопротивления от температуры принимает линейный характер.

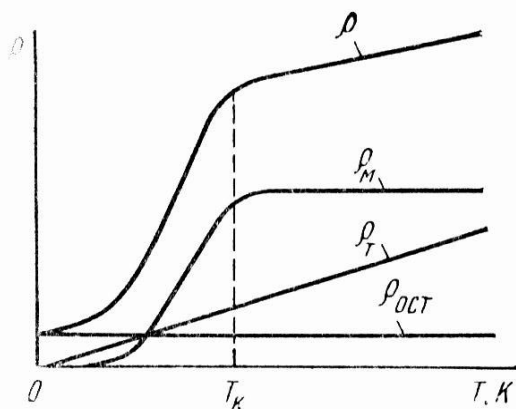


Рис. 3.6 – Температурная зависимость удельного сопротивления ферромагнитного материала.

Удельное сопротивление железа, как и других металлов, зависит от содержания примесей. Наиболее сильное влияние на электрические свойства железа оказывает примесь кремния. Это используют при выплавке стали, обладающей, благодаря повышенному удельному сопротивлению, меньшими потерями на вихревые токи по сравнению с чистым железом. Из-за высокой магнитной проницаемости в железе и сталях заметно сказывается скин-эффект.

Железо используют для изготовления корпуса приборов, работающих при температуре до 500°C. При этом газовыделение из железа мало и не нарушает нормальную эксплуатацию приборов.

### 3.5.3.2. Никель.

Никель — серебристо-белый металл. Широко применяют в качестве материала для арматуры электронных ламп, некоторых типов катодов, поскольку достаточно легко получить его в чистом виде (99,99%) и ввести в него специальные легирующие присадки кремния, марганца и др. К положительным свойствам никеля относят достаточную механическую прочность после отжига при большом относительном удлинении. Он даже в холодном состоянии легко поддается всем видам механической обработки: ковке, прессовке, прокатке, штамповке, волочению и т. п. Из никеля изготавливают различные по размерам и сложные по конфигурации изделия с жестко выдержанными допусками. Из всех примесей наиболее вредной является сера, которая резко снижает механическую прочность материала.

Ценным свойством никеля является химическая стойкость, особенно к растворам щелочей, которые не действуют даже в нагретом состоянии. Поэтому никель используется для изготовления анодов в водно-щелочном электролизе при получении водорода и кислорода из воды.

Никель используют в качестве компонента ряда магнитных и проводниковых сплавов, а также для защитных и декоративных покрытий изделий из железа.

Очень близкими механическими и электрическими свойствами обладает *кобальт*. Его используют в качестве составной части многих магнитных жаростойких сплавов, а также сплавов с небольшими температурными коэффициентами линейного расширения.

### 3.5.3.3. Припой.

Припой представляют собой специальные сплавы, применяемые при пайке. Пайку осуществляют или с целью создания механически прочного (иногда герметичного) шва, или для получения электрического контакта с малым переходным сопротивлением. Так как припой имеет температуру плавления значительно ниже, чем соединяемый металл (или металлы), то он плавится, в то время как основной металл остается твердым. На границе соприкосновения расплавленного припоя и твердого металла происходят различные физико-химические процессы. Припой смачивает металл, растекается по нему и заполняет зазоры между соединяемыми деталями. При этом компоненты припоя диффундируют в основной металл, основной металл растворяется в припое, в результате чего образуется промежуточная прослойка, которая после застывания соединяет детали в одно целое.

Припой принято делить на две группы – *мягкие* и *твердые*. К мягким относятся припой с температурой плавления до 300°C, к твердым – выше 300°C. Кроме того, припой существенно различаются по механической прочности. Мягкие припой имеют предел прочности при растяжении 16 – 100 МПа, твердые – 100 – 500 МПа.

Выбирают припой с учетом физико-химических свойств соединяемых металлов, требуемой механической прочности спая, его коррозионной устойчивости и стоимости. При пайке токоведущих частей необходимо учитывать удельную проводимость припоя.

Мягкими припоями являются оловянно-свинцовые сплавы с содержанием олова от 10 до 90%. Наиболее распространенными твердыми припоями являются медно-цинковые и серебряные с различными добавками.

## 3.6. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

### 3.6.1. Углеродистые материалы.

Среди твердых неметаллических проводников наиболее широкое применение получил графит – одна из аллотропных форм чистого углерода. Наряду с малым удельным сопротивлением ценными свойствами графита являются значительная теплопроводность, стойкость ко многим химически агрессивным средам, высокая термостойкость, легкость механической обработки. Для производства электроугольных изделий используют природный графит, антрацит и пиролитический углерод.

#### 3.6.1.1. Природный графит.

Природный графит представляет собой крупнокристаллический материал с очень высокой температурой плавления (900°C).

#### 3.6.1.2. Пиролитический углерод.

Пиролитический углерод получают путем термического разложения паров углеводородов в вакууме или в среде инертного газа (пиролиз). Пленки пиролитического углерода применяют для получения линейных резисторов поверхностного типа.

Мелкодисперсной разновидностью углерода является *сажа*. Ее получают как продукт неполного сгорания или термического разложения углеродсодержащих веществ. Будучи введенными в связующее вещество, сажи проявляют склонность к структурообразованиям.

Производство большинства угольных изделий заключается в измельчении углеродистого сырья в порошок, смешении его со связующими веществами, формовании и обжиге, после которого изделия приобретают достаточную механическую прочность и твердость, допускают механическую обработку.

Графит широко используется в технологии полупроводниковых материалов. В вакууме или защитных газовых средах изделия из графита могут эксплуатироваться при температурах до 2500°C.

#### 3.6.1.3. Стеклоуглерод.

Особую модификацию графита представляет стеклоуглерод, который получают полимеризацией органических полимерных смол. Изготавливаемые изделия имеют блестящую поверхность, стеклоподобный вид. Стеклоуглерод отличается от обычного графита повышенной химической стойкостью.

#### 3.6.1.4. Фуллереноподобный углерод.

Кроме известных двух кристаллических аллотропных модификаций углерода: графита и алмаза, в 1960-х годах было объявлено о третьей аллотропной модификации углерода: карбине, структура которого представляет собой упаковку одномерных линейных цепочек. В 1973 году Бочвар и Гальперин показали, что может существовать стабильная молекула, состоящая из большого числа атомов углерода. Это было подтверждено масс-спектрометрическими исследованиями паров графита, полученных в результате воздействия на графит лазерным лучом. В масс-спектрах продуктов испарения графита обнаруживаются стабильные долгоживущие кластеры  $C_n$ , где  $n = 32, 44, 50, 58, 60, 70, 72, 78, 82$  и т. д. Выяснилось позже, что наиболее стабильные из них –  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , имеющие форму замкнутой поверхности. Молекулы  $C_{60}$  и  $C_{70}$  и др. впоследствии стали называть фуллеренами. В мае 1990 года впервые наблюдали кристаллическую аллотропную модификацию углерода, состоящую из молекул  $C_{60}$ , получившую название фуллерит. В последующем выяснилось, что фуллерены могут образовывать различного рода соединения и комплексы, как с простыми элементами, так и с их соединениями. Такие материалы стали называться фуллеридами.

Фуллерены оказались на перекрестке различных научных знаний. Они имеют отношение к физике,

химии, математике, биологии и материаловедению, вследствие возможного применения их в нанoeлектронике, энергетике, в создании новых полимеров.

### *Структура C60 и других кластеров углерода*

Углерод в периодической системе элементов относится к подгруппе 4A. Атомный вес-12. В природе встречается в двух кристаллических модификациях - графит и алмаз, которые имеют отличие в структуре. В противоположность первым двум, графиту алмазу, структура которых представляет собой периодическую решетку атомов, третья форма кристаллического углерода является молекулярной. Это означает, что минимальный элемент ее структуры не атом, а молекула. Оказывается, молекулы чистого углерода могут иметь замкнутую поверхность в форме сферы или сфероида. Известно, что атом углерода имеет внешнюю электронную оболочку S2 P2 . Такая оболочка обеспечивает довольно устойчивые связи, когда соседние атомы образуют пяти - шестиугольники, из которых формируются кластеры углерода.

Эта же структура является оптимальной для наиболее устойчивых кластеров углерода. Каждый атом углерода, располагаясь на сферической поверхности молекулы C60, имеет две одинарные и одну двойную связь, что свидетельствует о том, что имеет место гибридизация электронных атомных орбиталей, как у графита, из которого фуллерен и образуется. Связь между структурой графита и структурой замкнутой поверхности фуллеренов проявляется в механизме образования фуллеренов. При умеренном нагреве графита разрываются связи между отдельными гексагональными сетками графита, и испаряемый слой гексагональной сетки разбивается на отдельные фрагменты, из которых идет построение замкнутой поверхности молекулы Cn в молекуле C60, эти фрагменты представляют собой объединение атомов в виде пяти- шестиугольников.

### **3.6.2. Композиционные проводящие материалы.**

Композиционные материалы представляют собой механическую смесь проводящего наполнителя с диэлектрической связкой. Путем изменения состава и характера распределения компонентов можно управлять электрическими свойствами таких материалов. Особенностью всех композиционных материалов является частотная зависимость проводимости и старение при длительной нагрузке.

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

Среди многообразия комбинированных проводящих материалов внимания заслуживают контактолы и керметы.

#### **3.6.2.1. Контакттолы.**

Контакттолы, используемые в качестве токопроводящих клеев, красок, покрытий и эмалей, представляют собой маловязкие либо пастообразные полимерные композиции. В качестве связующего вещества используют синтетические смолы (эпоксидные, фенолформальдегидные, кремнийорганические и др.), а токопроводящим наполнителем являются мелкодисперсные порошки металлов (серебра, никеля, палладия). Необходимая вязкость контактолов перед их нанесением на поверхность обеспечивается введением растворителей (ацетон, спирт и т. п.).

Большую роль в формировании контактов между частицами металлов в композиции играют внутренние напряжения, возникающие при отверждении в результате усадки из-за улетучивания растворителя и полимеризации связующего вещества. Внутренние напряжения приводят к появлению контактного давления между частицами наполнителя, что обуславливает резкое уменьшение контактных сопротивлений.

Контакттолы используют для получения контактов между металлами, металлами и полупроводниками, создания электродов на диэлектриках, экранирования помещений и приборов от помех, для токопроводящих коммуникаций на диэлектрических подложках, в гибких волноводах и других изделиях электронной промышленности.

#### **3.6.2.2. Керметы.**

Керметами называют металлдиэлектрические композиции с неорганическим связующим. Они предназначены для изготовления тонкопленочных резисторов. Существенным преимуществом таких пленок является возможность варьирования удельным сопротивлением.

В толстопленочных микросхемах используют резисторы, которые получают на основе композиции стекла с палладием и серебром. Для этого стекло размалывают в порошок до размера зерен 3 – 5 мкм, смешивают с порошком серебра и палладия, вспомогательной органической связкой и растворителем. Получаемую пасту наносят на керамическую подложку и спекают. Удельное сопротивление пленок зависит от процентного содержания проводящих компонентов и режима спекания.

#### **3.6.3. Проводящие материалы на основе оксидов.**

Подавляющее большинство чистых оксидов металлов в нормальных условиях является хорошими диэлектриками. Однако при неполном окислении, а также при введении некоторых примесей проводимость оксидов резко повышается. Такие материалы используют в качестве контактных и резистивных слоев. Наибольший практический интерес в этом плане представляет двуоксид олова. В радиоэлектронике она используется преимущественно в виде тонких пленок. Такие пленки отличаются очень сильным сцеплением с

керамической или стеклянной подложкой. Прочность сцепления достигает 20 МПа, что намного больше, чем у металлических пленок. Вместе с тем пленки устойчивы к воздействию многих химических сред – разрушаются только плавиковой кислотой и кипящей щелочью. Тонкие слои двуоксида олова обладают высокой прозрачностью в видимой и инфракрасной частях спектра.

Сочетание высокой оптической прозрачности и повышенной электрической проводимости пленок диоксида олова обуславливает применение их в качестве проводящих покрытий на внутренних стенках стеклянных баллонов, электродов электролюминесцентных конденсаторов и жидкокристаллических индикаторов телевизионных трубок, преобразователей и усилителей изображения и др. Кроме диоксида олова, высокой электрической проводимостью и прозрачностью в видимой области спектра обладают пленки оксида индия. Они имеют аналогичное применение.