

Министерство общего и профессионального образования  
Российской Федерации

Ивановский государственный химико-технологический университет

**В.Л. КОТОВ , Э.Г. ГАЛИАСКАРОВ**

**ЭЛЕКТРОТЕХНИКА, ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭЛЕКТРОНИКА И  
ЭЛЕКТРООБОРУДОВАНИЕ**  
**Электротехнические материалы**  
**Проводниковые и полупроводниковые материалы**

Учебное пособие

Иваново 1998

УДК 621.3(07)

Котов В.Л., Галиаскаров Э.Г. Электротехника, промышленная электроника и электрооборудование. Электротехнические материалы. Проводниковые и полупроводниковые материалы: Учебное пособие / Иван. гос. хим.-технол. ун-т.- Иваново, 1998.- 84 с. ISBN №

На основании представлений зонной теории твердого тела описана природа электропроводности проводниковых и полупроводниковых материалов. Показано влияние кристаллической структуры и ее дефектов на электрические свойства проводниковых материалов. Рассмотрено влияние фазового состава сплавов на их электрические свойства. Описаны электрические свойства наиболее часто применяемых проводниковых и полупроводниковых материалов. Приводится обширный справочный материал по технoхимическим свойствам металлов электротехники и электроники. Даны примеры расчетов электрических свойств проводниковых и полупроводниковых материалов по справочным данным.

Учебное пособие будет полезно студентам, обучающимся по направлению “Материаловедение и технология новых материалов”.

Табл. 15. Ил. 14. Библиогр.: 10 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

кафедра электроники и микропроцессорных систем,  
кандидат технических наук, доцент **Терехов А.И.** (Ивановский государственный энергоуниверситет),  
кафедра электроники и микропроцессорных систем,  
кандидат технических наук, доцент **Егоров В.Н.** (Ивановский государственный энергоуниверситет)

ISBN

© Ивановский государственный химико-технологический университет,

1998

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Широкое развитие высоких технологий электроники и микроэлектроники повышает требования к знаниям специалиста в области электротехнических материалов. Традиционно, большие курсы под названием "Электротехнические материалы" служат руководством по выбору материала для конкретного применения его в том или ином устройстве и содержат обзоры свойств материалов, ГОСТов и технических условий.

В рамках курса "Электротехника, промышленная электроника и электрооборудование", ввиду ограниченности времени, свойства электротехнических материалов не могут быть изложены традиционно. Поскольку любая высокая технология - это, в сущности, способ придания исходным материалам необходимых свойств, путем создания определенных структурных и поверхностных изменений, и учитывая, что специалист по технологии новых материалов должен, главным образом, знать как придать необходимые свойства новым и уже известным материалам, в данный курс, за счет сокращения фактического описательного материала, введены разделы, освещающие влияние структуры и фазового состава на электрические свойства, а также механизм проводимости проводников и полупроводников.

Вместе с тем, при описании наиболее важных материалов электротехники, в курсе сохранена традиционность изложения и для них приводятся обширные сводки, заимствованные из источников, ставшими библиографической редкостью, по свойствам и взаимодействию с различными химическими реагентами, которые могут быть полезными в повседневной практической работе. Эти материалы выделены в тексте курсивом.

При изложении механизма проводимости, основное внимание уделено физической сущности процессов, протекающих при движении носителей заряда в твердом теле, по возможности, без строгого математического описания. Завершающие эти разделы краткие итоги и выводы могут быть полезны для предварительного ознакомления с влиянием структурных и иных факторов на характер движения носителей заряда. Такой порядок представления учебного материала позволяет обучающемуся освоить основные принципы управления свойствами новых материалов и дает возможность, в дальнейшем без особых затруднений, совершенствовать свои знания по специальной монографической литературе и легко адаптироваться к быстро изменяющимся новейшим технологиям.

## 1. ЭЛЕМЕНТЫ ЗОННОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Все тела, в зависимости от их электрических свойств, условно могут быть отнесены к одной из трех групп:

- 1) проводники;
- 2) полупроводники;
- 3) диэлектрики.

На макроскопическом уровне разница между этими группами веществ видится в их различной электропроводности при одинаковых условиях. Но возникает вопрос, а почему сильно разнятся электропроводности проводников и диэлектриков, полупроводников и проводников? Ответ на этот вопрос нужно искать в микростроении веществ, относящихся к той или иной группе.

Как известно из курсов физики и физической химии, электрон, находящийся в изолированном атоме, не может обладать произвольной энергией. Существуют вполне определенные значения энергий, которые он может принимать. Они называются энергетическими состояниями или энергетическими уровнями. Какие доказательства существования различных энергетических уровней?

На наличие строго определенных энергетических состояний электрона указывают спектры излучения атомов различных элементов в газообразном состоянии, когда взаимодействие между отдельными атомами практически отсутствует. Спектры излучения атома каждого элемента строго индивидуальны, различны. Наименьшей энергией обладают электроны из близко расположенных к ядру орбиталей, а наибольшей - электроны из наиболее отдаленных от ядра орбиталей, то есть валентные. Например, в атоме лития два электрона  $1s$  имеют энергию  $(-8 \text{ эВ})$ , а третий - это будет валентный электрон  $2s$  - имеет энергию  $(-5 \text{ эВ})$ . Таким образом, можно говорить, что электроны атома лития занимают два энергетических уровня: нижний  $(-8 \text{ эВ})$  и верхний - уровень валентных электронов  $(-5 \text{ эВ})$ . Это, так называемые, разрешенные энергетические уровни. Никаких других промежуточных значений энергий электроны в этом атоме принимать не могут. Все энергетические уровни, соответствующие этим промежуточным значениям энергии, называются запрещенными. Существуют ли разрешенные энергетические уровни, соответствующие энергиям более высоким, чем энергия валентных электронов? Да, существуют. В нашем примере с атомом лития следующий разрешенный уровень соответствует  $2p$  электронам. Но в атоме лития таких электронов нет, поэтому этот уровень и последующие, соответствующие более высоким энергиям, свободны. На эти уровни валентный электрон может перейти, если в результате каких-либо внешних воз-

действий он приобретет необходимую энергию, такой электрон называется свободным.

Отметим теперь, что удобной единицей для измерения энергии электрона в атоме является энергия, приобретаемая электроном при прохождении разности потенциалов, равной  $1В$ , т.е. *электронвольт* -  $1эВ=1,6 \cdot 10^{-19}$  Дж. Если атомы находятся в кристаллической решетке, т.е. близко друг к другу, то в результате взаимодействия, электронные энергетические уровни отдельных атомов объединяются или, как говорят, расщепляются и образуют энергетические зоны, число которых равно числу энергетических уровней в изолированном атоме.

Очевидно, что в примере с литием, электронам атомов, находящимся в кристаллической решетке, будут отвечать две энергетические зоны - нижняя, для  $1s$  электронов, и верхняя - зона валентных электронов (ЗВЭ). Зона валентных электронов будет расщеплена сильнее, т.е. будет шире, чем зона  $1s$  электронов, т.к. взаимодействие валентных электронов в кристалле будет сильнее.

Зона электронов  $1s$  и зона валентных электронов разделены запрещенной зоной (ЗЗ). Этой зоне соответствуют энергии, значения которых электроны кристалла иметь не могут. Выше зоны валентных электронов лежит зона свободных электронов или зона проводимости (ЗП), которая, в общем случае, отделена от валентной зоны запрещенной энергетической зоной.

Ширина запрещенных зон у различных веществ различна. Она определяется материалом, из которого состоит кристалл и типом структуры. Например, ширина запрещенной зоны у германия -  $0,67$  эВ, у кремния -  $1,09$  эВ, у сульфида кадмия -  $2,4$  эВ, у оксида цинка -  $3$  эВ, у алмаза -  $5,6$  эВ, а у графита зона валентных электронов и зона проводимости соприкасаются. В результате изменения амплитуды тепловых колебаний атомов и изменения объема тела при изменении температуры, ширина запрещенной зоны может меняться. Любая энергетическая зона состоит из такого числа отдельных, близко расположенных энергетических уровней, сколько атомов в данном кристалле. Например, у кубического сантиметра натрия число уровней в зоне будет  $10^{22}$ . Увеличение числа атомов в образце не приводит к расширению энергетической зоны, а вызывает лишь уплотнение уровней в зоне, уменьшение энергетических щелей между уровнями.

Энергией, соответствующей любому из уровней энергетической зоны, могут обладать не более двух электронов или, что то же самое, на уровне энергетической зоны может находиться только два электрона. В этом случае говорят, что уровень заполнен или занят.

В результате наложения внешнего электрического поля, электромагнит-

ного излучения или тепловых воздействий электрон может принять дополнительную энергию и перейти на более высокий энергетический уровень. Такие переходы в пределах энергетической зоны происходят легко, т.к. разница в энергиях двух соседних уровней или расстояние между уровнями, или энергетическая щель составляют не более  $10^{-22}$  эВ. Однако принять дополнительную энергию и перейти на соседний, более высокий уровень зоны, электрон может только в случае, если соседний уровень еще не занят другой парой электронов, обладающих такой же энергией.

Переходы электронов между соседними зонами возможны, во-первых, когда вышележащая зона свободна и соприкасается с зоной, содержащей электроны и, во-вторых, когда обе зоны перекрываются.

Переходы электронов между соседними зонами, которые разделены запрещенными участками шириной порядка  $1$  эВ, возможны при поглощении фотонов достаточной энергии или под влиянием тепловых колебаний атомов. Электрические поля напряженностью  $10^3 - 10^4$  В/м не могут сообщить электронам энергии, достаточной для такого перехода.

Таким образом, вопрос о том, будет ли данное тело проводником электричества, зависит от структуры энергетических зон и от степени их заполнения электронами.

Если зона полностью не заполнена, то ее электроны могут участвовать в электрическом токе, перемещаясь от одного уровня зоны к другому. Если зона заполнена полностью, то ее электроны не могут участвовать в электрическом токе.

Проведем различие между проводником и диэлектриком на основе зонных представлений. Если зона, содержащая электроны, имеет достаточное количество незанятых уровней или соприкасается с вышележащей свободной зоной, то такое твердое тело будет проводником электричества.

Если зона заполнена электронами целиком и при этом отделена запрещенным участком от вышележащей свободной зоны, то такое тело в общем случае будет диэлектриком.

Для создания в ней электропроводности необходимо перебросить часть электронов из нижней заполненной зоны в зону проводимости. При этом в валентной зоне освобождаются некоторые уровни, а оставшиеся электроны приобретают определенную свободу перемещения. Ток будет образован движением электронов в зоне проводимости и движением вакантных мест, которые называются дырками, в валентной зоне.

Кристаллы с запрещенной зоной, не превышающей  $3$  эВ, называются полупроводниками.

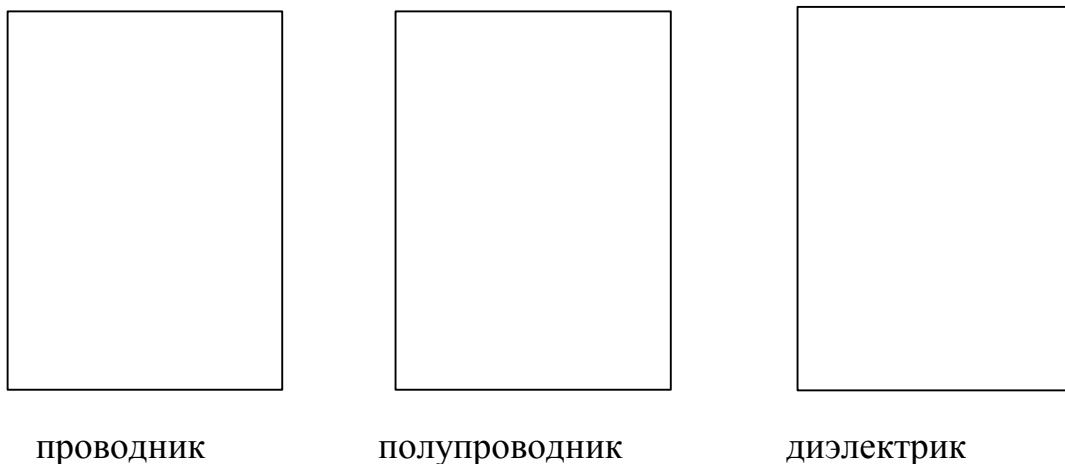


Рис.1. Структура энергетических зон проводников, полупроводников и диэлектриков.

В диэлектрике ширина запрещенной зоны настолько велика, что тепловые колебания атомов могли бы сообщить электронам дополнительную энергию, необходимую для перехода в зону проводимости, лишь при очень высоких температурах, при которых само существование диэлектрика в твердом состоянии становится невозможным.

### 1.1. НЕКОТОРЫЕ ИТОГИ И ВЫВОДЫ

Твердое тело представляет единую систему, в которой энергетические состояния электронов образуют зоны, отделенные друг от друга промежутками запрещенных значений энергии - запрещенными зонами.

2. Ширина энергетической зоны определяется видом материала и строением кристалла.
3. Валентные зоны большинства твердых тел имеют ширину в несколько электронвольт. Ширина валентной зоны не зависит от размера образца и общего числа атомов в нем.
4. Расщепление энергетических уровней в верхних зонах самое значительное.
5. Ширина запрещенных зон у различных веществ различна и может достигать  $8 \text{ эВ}$ . Ширина запрещенной зоны меняется с температурой.
6. Электрический ток возникает в твердом теле при любой температуре, если валентная зона или объединенная полоса перекрытия зон не пол-

ностью заполнена электронами.

7. Если между валентной, полностью заполненной зоной, и зоной проводимости имеется запрещенная зона конечной ширины, то при абсолютном нуле тело будет идеальным диэлектриком.
8. С точки зрения зонной теории разделение неметаллических материалов на полупроводники и диэлектрики совершенно условно, т.к. не обосновывается никакими качественными физическими особенностями, и вся разница между ними заключается в ширине запрещенной зоны.
9. У твердых тел, причисляемых к полупроводникам, ширина запрещенной зоны не превышает  $3 \text{ эВ}$ .



## 2. ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ПРОВОДИМОСТИ

Зонная теория и опытные данные показывают, что у всех металлов валентная зона заполнена лишь частично и либо соприкасается с зоной проводимости, либо зоны перекрываются.

Поэтому, как отмечалось ранее, все металлы и сплавы хорошо проводят электрический ток. Отметим, что электроны, которые могут принимать участие в электрическом токе, называются свободными. Т.к. в металлах валентная зона перекрывается с зоной проводимости, то, следовательно, все валентные электроны могут принимать участие в электрическом токе.

Число валентных электронов не зависит от температуры и у всех металлов одного порядка -  $10^{22} / \text{см}^3$ , а электропроводность отличается иногда в десятки раз, уменьшается с ростом температуры и зависит от содержания даже металлических примесей. Почему?

Можно предположить, что у разных металлов различна скорость движения электронов в отсутствие внешнего электрического поля и тогда, упорядочив их движение наложением внешнего поля, естественно, получим разные проводимости.

Оценим этот вариант объяснения на примере меди и серебра. В отсутствие поля в металлах, как уже отмечалось, свободные электроны могут занимать ряд дискретных энергетических уровней. При абсолютном нуле температуры все энергетические уровни, ниже некоторого уровня  $E_F$ , заняты, а все уровни выше  $E_F$  - свободны.

Уровень с энергией  $E_F$  называется уровнем Ферми. При произвольной температуре вероятность того, что уровень с энергией  $E$  будет занят, определяется соотношением:

$$f(E) = 1 / [\exp(E-E_F)/kT] + 1 \quad (2.1)$$

По порядку величины для разных металлов  $E_F = 2-7 \text{ эВ}$  и определяется только числом электронов в единице объема.

При комнатной температуре  $kT = 0,025 \text{ эВ}$ , при этом, если  $E = E_F$ , то  $f(E) = 0,5$ , а если  $E - E_F = 0,1 \text{ эВ}$ , то  $f(E) = 0,018$ , т.е. при комнатной температуре вероятность заселения уровня с энергией больше энергии  $E_F$  очень мала, и энергия электронов не превышает энергию Ферми. Этой энергии соответствует скорость электронов, определяемая из соотношения:

$$E_F = (m \cdot V_F^2) / 2 \quad (2.2)$$

$$V_F = (2 \cdot E_F / m)^{0,5}, \quad (2.3)$$

где  $E_F \text{ Ag} = 5 \text{ эВ}$  и, тогда скорость  $V_F = 4 \cdot 10^6 \text{ м/с}$ ,

$E_F \text{ Cu} = 7 \text{ эВ}$  и, значит,  $V_F \text{ Cu} > V_F \text{ Ag}$ , но, как известно, электропроводность серебра выше, чем у меди, и, следовательно, первоначальное предположение неверно.

В отсутствие внешнего поля свободные электроны движутся хаотически, траектории их движения определяются взаимодействием с "препятствиями".

Движение электрона от одного столкновения с "препятствием" до другого называется длиной свободного пробега.

$$\lambda = V_F \cdot \tau_c, \quad (2.4)$$

где  $\tau_c$  - время свободного пробега или время между двумя столкновениями.

Очевидно, что при большой концентрации препятствий длина свободного пробега будет меньше.

Так как в отсутствие поля векторы скорости  $N$  - свободных электронов имеют самые разнообразные направления, то групповая средняя скорость электрона  $V_D$ , она называется еще дрейфовой скоростью, определяется следующим соотношением:

$$V_D = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N V_i \quad (2.5)$$

и будет равна нулю, т.к. при равновесии для электрона, движущегося в данном направлении со скоростью  $V_i$ , всегда найдется электрон, движущийся в противоположном направлении с такой же скоростью.

Следовательно, в отсутствие внешнего поля никакого переноса зарядов нет, а ток равен нулю.

Под действием электрического поля напряженностью  $E$ , электрон приобретает ускорение  $a$

$$a = \frac{e \cdot E}{m} \quad (2.6)$$

и начинает двигаться ускоренно в направлении, противоположном полю.

Здесь,  $e$  - заряд электрона;  $E$  - напряженность внешнего поля.

Естественно, что и при направленном движении против поля, электроны будут испытывать соударения с "препятствиями" и рассеиваться на них, т.е. ускоренно электрон движется только на расстоянии длины свободного пробега. После соударений он потеряет направленную скорость и через некоторое время  $\tau$ , он придет в исходное состояние, и весь процесс начнется снова.

Время  $\tau$ , в течение которого электрон, путем соударений, приходит в исходное состояние, называется временем релаксации.

Таким образом, при наличии внешнего электрического поля, вклад в изменение скорости электрона дают два процесса:

- 1) взаимодействие с электрическим полем;
- 2) взаимодействие с кристаллической решеткой.

Тогда, в соответствии со вторым законом Ньютона, можно записать уравнение движения электрона:

$$m \cdot \left( \frac{dV_D}{dt} + \frac{1}{\tau} V_D \right) = e \cdot E, \quad (2.7)$$

где  $e \cdot E$  - сила, действующая на электрон со стороны внешнего поля.

В отсутствие внешнего поля, когда  $E = 0$ , а масса электрона отлична от нуля, уравнение движения принимает вид:

$$\frac{dV_D}{dt} + \frac{1}{\tau} V_D = 0. \quad (2.8)$$

Общий вид решения дифференциального уравнения первого порядка:

$$V_D = A \cdot e^{pt}, \quad (2.9)$$

где  $p$  - корень характеристического уравнения,  $A$  - постоянная интегрирования.

Характеристическое уравнение имеет следующий вид:

$$p + \frac{1}{\tau} = 0, \quad (2.10)$$

и корень характеристического уравнения будет равен:

$$p = -\frac{1}{\tau}. \quad (2.11)$$

В таком случае скорость дрейфа будет равна:

$$V_D = A \cdot e^{-t/\tau}. \quad (2.12)$$

В момент времени  $t = 0$ , т.е. в момент соударения

$$A = V_{D(0)},$$

и тогда в любой момент времени

$$V_{D(t)} = V_{D(0)} \cdot e^{-t/\tau}. \quad (2.13)$$

Итак, если электрон был выведен из равновесного состояния, и начальная скорость дрейфа, соответствующая этому неравновесному состоянию, равна  $V_{D(0)}$ , то равновесие восстанавливается по экспоненциальному закону с характеристическим временем  $\tau$ , которое называется временем релаксации.

Рассмотрим теперь, как связано время релаксации со временем свободного пробега.

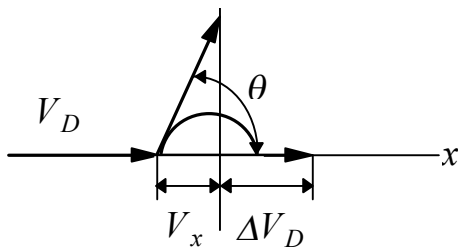


Рис.2. Схема изменения скорости электрона при столкновении с "препятствием".

Предположим, что электрон перемещается со скоростью  $V_D$  по некоторому направлению  $x$ , и сталкиваясь с "препятствиями", сохраняет первоначальную скорость. При этом составляющая скорости электрона в направлении  $x$  будет  $V_D \cos \theta$ , и, следовательно, изменение скорости электрона  $\Delta V_D$  в направлении  $x$  будет:

$$\Delta V_D = V_D - V_D \cos \theta = V_D (1 - \cos \theta). \quad (2.14)$$

Так как число столкновений в одну секунду равно  $1/\tau_c$ , то изменение ско-

рости электрона в направлении  $x$  будет равно:

$$\frac{dV_D}{dt} = \frac{V_D(1 - \cos\theta)}{\tau_c}. \quad (2.15)$$

С другой стороны, вклад в общее изменение скорости в результате столкновения с "препятствиями":

$$\frac{dV_D}{dt} = \frac{V_D}{\tau}, \quad (2.16)$$

тогда

$$\frac{V_D}{\tau} = \frac{V_D(1 - \cos\theta)}{\tau_c} \quad \text{и} \quad \tau = \frac{\tau_c}{1 - \cos\theta}. \quad (2.17)$$

Если при групповом движении рассеяние электронов происходит во все стороны равномерно, т.е. кристалл изотропный, то среднее значение косинуса угла рассеяния -  $\cos \theta = 0$  и тогда

$$\tau = \tau_c \quad (2.18)$$

т.е. в изотропном кристалле время релаксации равно времени свободного пробега.

Если рассеяние происходит преимущественно в направлении движения, то  $\cos \theta > 0$  и время релаксации будет больше времени свободного пробега. Наоборот, если рассеяние происходит преимущественно против направления движения, то  $\cos \theta < 0$  и время релаксации будет меньше времени свободного пробега

$$\tau < \tau_c .$$

Решим теперь уравнение движения (2.7):

$$m \cdot \left( \frac{dV_D}{dt} + \frac{1}{\tau} \cdot V_D \right) = e \cdot E$$

Так как в момент включения поля электроны двигались без ускорения, то

при  $t = 0$ ,  $dV_D/dt = 0$ , и тогда

$$V_D = \frac{e \cdot E}{m} \cdot \tau. \quad (2.19)$$

Установившаяся во внешнем поле средняя, не зависящая от времени, скорость электронов называется скоростью дрейфа в поле.

Она пропорциональна напряженности поля, а коэффициент пропорциональности

$$\mu_e = \frac{e \cdot \tau}{m} \quad (2.20)$$

называется подвижностью электронов.

В изотропном кристалле  $\tau = \tau_c$ , тогда

$$\tau = \frac{\lambda}{V_F} \quad \text{и} \quad \mu_e = \frac{e \cdot \lambda}{m \cdot V_F}. \quad (2.21)$$

Т.к. длина свободного пробега пропорциональна концентрации "препятствий", то подвижность электрона будет зависеть от степени совершенства кристаллической решетки.

Подвижность электрона можно определить как среднюю скорость дрейфа в поле, равном единице.

Плотность тока  $j$  - это количество электричества, протекающего через единичную площадку в единицу времени.

Очевидно, что общее число электронов  $N_s$ , протекающее через единичную площадку в единицу времени будет равно:

$$N_s = N \cdot V_D$$

где  $N$  - число электронов в единичном объеме, тогда плотность тока

$$j = N \cdot V_D \cdot e \quad (2.22)$$

Подставляя значение скорости дрейфа в поле, будем иметь:

$$j = N \cdot \frac{e \cdot \tau}{m} \cdot e \cdot E \quad (2.23)$$

Для данного материала, величина

$$\sigma = N \cdot \frac{e \cdot \tau}{m} \cdot e \quad (2.24)$$

постоянная, она называется удельной проводимостью.

Учитывая, что

$$\frac{e \cdot \tau}{m} = \mu_e,$$

будем иметь

$$\sigma = N \cdot \mu_e \cdot e, \quad (2.25)$$

а так как

$$\mu_e = \frac{e \cdot \lambda}{m \cdot V_F}$$

получим

$$\sigma = N \cdot \frac{e^2 \cdot \lambda}{m \cdot V_F}. \quad (2.26)$$

Подставляя значение (2.24) в (2.23) получаем

$$\boxed{j = \sigma \cdot E} \quad (2.27)$$

Выражение (2.27) представляет собой закон Ома, известный из теории цепей. Величина, обратная удельной проводимости, называется удельным сопротивлением

$$\rho = \frac{m}{N \cdot e^2 \cdot \tau} \quad \text{или} \quad \rho = \frac{m \cdot V_F}{N \cdot e^2 \cdot \lambda} \quad (2.28)$$

Из последнего выражения видно, что величина удельного сопротивления определяется в основном средней длиной свободного пробега электрона, поскольку в различных металлах число свободных электронов - величины одного порядка, а скорости Ферми также отличаются не очень сильно. Длина свободного пробега зависит от степени совершенства кристалла, которая определяется

методом и технологией получения материала, и, следовательно, удельное сопротивление также будет зависеть от технологии получения материала.

Проиллюстрируем это положение следующим примером. В микроэлектронике медные проводники формируют на диэлектрических подложках гальваническим наращиванием. Эксперименты, проведенные нами показали, что в идентичных условиях из одного и того же электролита при катодной плотности тока  $0,5 \text{ A/дм}^2$  осадки меди имели удельное сопротивление  $2,25 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , а при плотности тока  $2,0 \text{ A/дм}^2$  - удельное сопротивление было  $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Причина увеличения удельного сопротивления только одна - увеличение плотности тока при электролизе, которое всегда ведет к получению более мелкокристаллических осадков.

Рассмотрим подробнее влияние на электропроводность нескольких "препятствий" одновременно.

"Препятствиями" на пути движения электронов могут быть тепловые отклонения атомов кристаллической решетки от идеальной периодичности, наличие в решетке инородных атомов - примесей, не занятые узлы решетки, атомы, занимающие чужие узлы, и т.д.

Очевидно, что каждый вид "препятствий" будет приводить к наличию своего времени релаксации  $\tau_i$ .

Вероятность того, что в единицу времени произойдет рассеяние электронов отдельным видом "препятствия" равна  $1/\tau_i$ .

Вероятность рассеяния электронов за счет тепловых колебаний атомов в единицу времени равна  $1/\tau_T$ , а вероятность рассеяния электронов всеми видами "препятствий" -  $1/\tau$ . Тогда,

$$1/\tau = 1/\tau_T + 1/\tau_i \quad (2.29)$$

и удельное сопротивление будет равно:

$$\rho = \frac{m}{N \cdot e^2} \cdot \left( \frac{1}{\tau_T} + \frac{1}{\tau_i} \right). \quad (2.30)$$

Величина времени релаксации  $\tau_i$ , обусловленная наличием примесей и других дефектов структуры от температуры не зависит, она зависит от концентрации дефектов; величина времени релаксации, обусловленная тепловыми колебаниями атомов решетки  $\tau_T$ , наоборот, зависит от температуры.

Когда температура растет, количество столкновений с атомами решетки увеличивается, а время релаксации уменьшается и возрастает удельное сопро-



тивление, что хорошо согласуется с известным выражением Матиссена,

$$\rho = \rho_i + \alpha T \quad (2.31)$$

где

$$\rho_i = \frac{m}{N \cdot e^2 \cdot \tau_i}, \quad (2.32)$$

постоянная, не зависящая от температуры часть удельного сопротивления, она может служить мерой концентрации дефектов и примесей. Она дает возможность понять известные факты, когда введение в металл небольшого количества другого металла с более низким удельным сопротивлением не приводит к уменьшению сопротивления сплава, а наоборот - увеличивает его. Например, добавка 40% меди к никелю увеличивает удельное сопротивление последнего в 5 раз.

$$\alpha T = \frac{m}{N \cdot e^2 \cdot \tau_T},$$

переменная часть удельного сопротивления, зависящая от температуры, с ее помощью легко объяснить известный из опыта факт увеличения удельного сопротивления при возрастании температуры.

Таким образом, удельное сопротивление зависит в основном от длины свободного пробега или времени релаксации, непосредственно связанным с длиной свободного пробега, и от эффективной массы электрона.

Длина свободного пробега в большой степени зависит от степени совершенства и типа кристаллической структуры, а эффективная масса от положения элемента в периодической системе.

В заключение отметим, что все выводы в ходе рассмотрения вопроса проводимости сделаны в предположении, что время релаксации, длина свободного пробега и эффективная масса не зависят от направления в кристалле.

Эксперименты показывают, что это не так, и изотропность проводимости наблюдается только в кристаллах с высокой симметрией. В кристаллах низкой симметрии, какими являются, например, цинк и кадмий, проводимость и удельное сопротивление могут зависеть от направления.

## 2.1. ИТОГИ И ВЫВОДЫ

В металлах в электрическом токе принимают участие все валентные электроны.

В отсутствии внешнего электрического поля переноса зарядов нет.

Вклад в перенос зарядов дают процессы взаимодействия с электрическим полем и процессы взаимодействия с кристаллической решеткой.

Удельное сопротивление обратно пропорционально средней длине свободного пробега электрона.

Электропроводность металла зависит от степени совершенства кристаллической структуры.

5. Подвижность электронов и удельное сопротивление металла зависят от типа кристаллической структуры и положения металла в периодической таблице элементов.

6. Положительный температурный коэффициент сопротивления обусловлен тепловыми колебаниями атомов кристаллической решетки.

### 3. НЕСОВЕРШЕНСТВА В КРИСТАЛЛАХ

Остановимся подробнее на причинах, которые вызывают рассеяние электронов при их движении в кристалле и которые мы первоначально обозначили термином "препятствия".

В кристаллических телах атомы или ионы расположены в определенном порядке, т.е. регулярным образом, с соблюдением периодичности. Такому регулярному строению соответствует внутреннее регулярное электрическое поле. Периодичность в расположении атомов, однако, не означает, что такое расположение атомов наблюдается во всем объеме кристаллического тела. Обычно на практике мы имеем дело с поликристаллическими телами, т.е. с телами, содержащими отдельные зерна или блоки, внутри которых атомы действительно расположены регулярно. Но при переходе от зерна к зерну на границах зерен наблюдается отклонение от регулярности. Такие зерна обычно имеют размеры порядка  $10^{-6}$  м или немного более.

Причина, по которой формируются поликристаллические тела, заключается в изменении условий роста. При соблюдении ряда условий (постоянство температуры, скорости роста, отсутствие примесей) можно получить макроскопический кристалл с регулярной структурой.

Такой макроскопический образец с периодической структурой называется монокристаллом. Но даже в монокристалле всегда наблюдаются определенные отклонения от математически регулярной структуры.

Отклонения кристаллической структуры от регулярности называются несовершенствами или дефектами.

Естественно, что в кристалле с дефектами внутреннее электрическое поле будет нерегулярным, аperiodическим.

Следовательно, к дефектам или несовершенствам можно отнести любые нарушения периодичности электростатического поля.

Несовершенствами кристаллов определяются так называемые структурно-чувствительные свойства: механическая прочность, внутренние напряжения, электропроводность, магнитные свойства, люминесценция и т.д. Различают следующие виды несовершенств:

1. Тепловые колебания.
2. Точечные дефекты:
  - а) вакансии;
  - б) атомы внедрения;

- в) изолированные включения-примеси.
- 3. Линейные дефекты - дислокации;
- 4. Поверхностные дефекты;
  - а) наружная поверхность;
  - б) внутренние границы зерен;

### 3.1 ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ

Точечные дефекты - это нарушения решетки в изолированных друг от друга точках решетки.

Например, точечными дефектами являются вакансии, т.е. узлы решетки, в которых нет атомов. Точечными дефектами могут быть атомы внедрения, т.е. лишние атомы, поместившиеся в промежутках между атомами, расположенными в узлах решетки. Это могут быть примеси - инородные атомы, занимающие места в решетке.

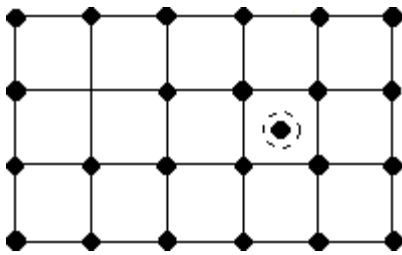


Рис.3. Вакансия и собственный ион в междуузлии

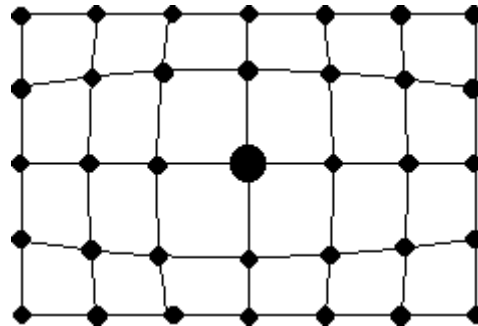


Рис.4. Посторонний атом в узле решетки

Вакансии имеются во всех кристаллах, как бы тщательно кристалл не выращивался, они зарождаются и исчезают под действием тепловых флуктуаций. Энергия образования вакансии составляет для большинства металлов около  $1 \text{ эВ}$ .

Расчеты тепловой энергии атомов в решетке показывают, что средняя колебательная энергия при обычных температурах гораздо меньше  $1 \text{ эВ}$ . Следова-

тельно, атом решетки приобретает энергию образования вакансии  $E_v$ , только в результате большой флуктуации, величина которой достигает или превышает значение  $E_v$ . Вероятность пребывания атома в состоянии с энергией, превышающей энергию основного состояния на величину  $E_v$  равна  $e^{-E_v/kT}$ . Следовательно, и вероятность существования вакансии подчиняется той же закономерности.

$$P_v = N \cdot e^{-E_v/kT}, \quad (3.1)$$

где  $N$  - число атомных узлов в кристалле,

$E_v$  - энергия образования вакансии,

$P_v$  - вероятность существования вакансии.

Концентрация вакансий невелика, например, у алюминия при комнатной температуре  $1$  вакансия на  $10^{12}$  атомов, у серебра и меди их концентрация еще меньше.

Атомы внедрения - это избыточные атомы, проникающие в решетку, но не занимающие ее узлов. Эти дефекты могут быть двух видов:

а) атомы внедрения такого же типа, как и в узлах решетки.

б) атомы внедрения другого типа (примеси).

Подобные дефекты могут существовать в любой решетке, они могут также сосуществовать вместе. При образовании внедрений из собственных атомов энергия кристалла возрастает, т.к. атом проникает в область, где очень велики силы отталкивания между внедренным атомом и его соседями.

Энергия образования внедрений для кристаллов с плотной упаковкой велика -  $3-5$  эВ. Поэтому вероятность образования внедрений значительно ниже, чем вероятность образования вакансий.

$$P_i = a \cdot N \cdot e^{-E_i/kT}, \quad (3.2)$$

где  $P_i$  - вероятность образования внедрений,

$N$  - число атомных узлов в кристалле,

$E_i$  - энергия образования внедрения,

$a$  - постоянная величина, характеризующая количество одинаковых междуузлий на атом.

Внедренная примесь возникает при проникновении инородного атома в междуузлие решетки. Энергия образования такого внедрения связана с упругой деформацией решетки. Поэтому, при небольших размерах примесного атома, энергия образования такого дефекта не должна быть большой.

Этот вывод соответствует опыту, так например, гальванические осадки меди содержат газовых включений, главным образом водорода, от  $13$  до  $65 \text{ см}^3$  на  $100$  граммов металла, железоникелевые сплавы до  $120-170 \text{ см}^3$ , а цирконий - поглощает такое количество водорода, что атомы водорода занимают фактически все междуузлия решетки.

Точечные дефекты, для придания материалу необходимых свойств, создают целенаправленно. Такими приемами могут быть закаливание ( резкое охлаждение от более высокой температуры ), сильная деформация решетки ( ковка или прокатка ), бомбардировка материала частицами высоких энергий, в результате которой возникают дефекты по Френкелю ( вакансия плюс внедренный собственный атом ).

### 3.2. ЛИНЕЙНЫЕ ДЕФЕКТЫ

Линейные дефекты - нарушения периодичности решетки, имеющие протяженность только в одном направлении.

Этот вид дефектов в литературе чаще называют **дислокациями**, которые бывают двух типов: краевые и винтовые.

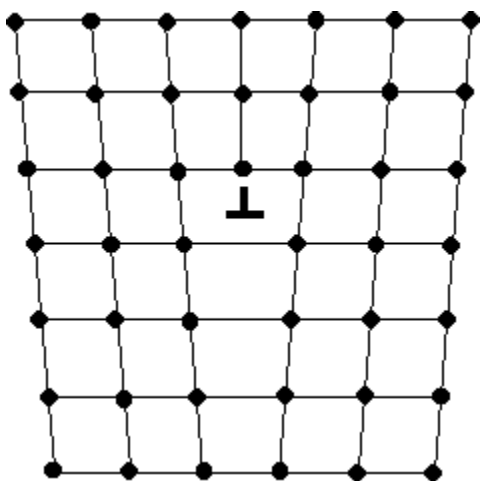


Рис.5. Краевая дислокация

Как видно из рис.5 искажение структуры вызвано тем, что в часть объема кристалла введена лишняя атомная плоскость. Искажение структуры сосредоточено, в основном, вблизи нижнего края полуплоскости лишних атомов. Под дислокацией понимают линию искажения, которая проходит вдоль края лишней атомной плоскости.

На рис.5 это будет линия, идущая от четвертого атома третьего ряда за плоскость чертежа. Особенностью дислокаций является то, что сильные

искажения структуры сосредоточены в непосредственной близости от дислокационной линии. Эта область называется ядром дислокации. Дислокации оказывают большое влияние на механические и магнитные свойства материалов. Ма-

териалы с дислокациями весьма пластичны. Энергия образования дислокаций для различных твердых тел лежит в пределах  $3-10$  эВ на одно межатомное расстояние вдоль длины дислокации.

Одним из важнейших свойств дислокаций является то, что их количество не зависит от температуры. Причина этого состоит в большой энергии образования дислокаций. Дислокации можно наблюдать визуально, в местах выхода их на поверхность сильно деформированные области вблизи ядра быстро реагируют с определенными химическими травителями. В результате образуются ямки травления, которые показывают последовательность расположения дислокаций.

### 3.3. ТЕПЛОВЫЕ КОЛЕБАНИЯ

В идеальной решетке атомы должны занимать именно те места, на которых они закреплены. Однако ни один кристалл не является абсолютно жестким, и затратив конечную работу можно сместить атомы с их мест в идеальной решетке.

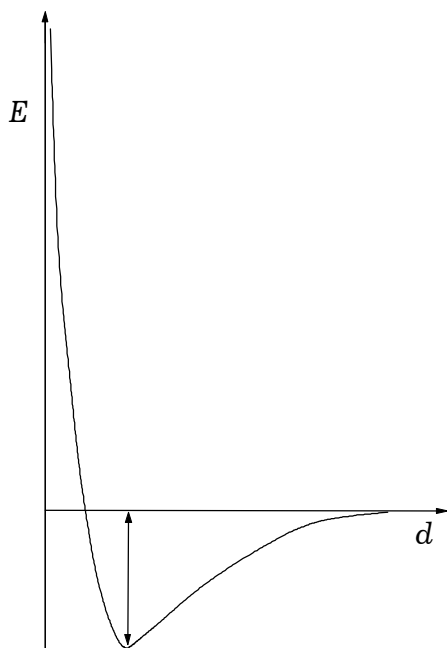


Рис.6. Потенциальная энергия  $E$  в зависимости от межатомного расстояния  $d$ .

Так как силы, удерживающие атомы в узлах решетки не очень велики, то достаточно тепловой энергии самих атомов, чтобы заставить их переместиться из равновесного положения на заметные расстояния. При обычных температурах величина теплового колебания составляет  $5-10\%$  от межатомного расстояния.

Физически к идее о колебаниях атомов твердого тела можно прийти путем анализа природы межатомных сил. Равновесные положения атомов определяются из условия равенства сил притяжения и отталкивания. При равновесии потенциальная энергия твердого тела

должна быть минимальна. При больших межатомных расстояниях ( вещество находится в газообразном состоянии ) потенциальная энергия равна нулю, т.к. в этих условиях атомы не взаимодействуют друг с другом.

При уменьшении расстояния  $d$  между атомами, потенциальная энергия уменьшается. При некотором критическом расстоянии потенциальная энергия достигает минимального значения и далее быстро возрастает (рис.6).

Анализ взаимодействия атомов в твердых телах приводит к выводу, что атом закрепленный в определенном узле решетки можно рассматривать как гармонический осциллятор, и следовательно, вибрирующие атомы относительно своих положений равновесия совершают гармонические колебания, частота " $\nu$ " которых зависит от массы атома " $m$ ".

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{m}} \quad (3.3)$$

$\alpha$  - постоянная величина, по своему физическому смыслу - это сила, необходимая для удлинения куба на расстояние равное его ребру.

Расчеты, проведенные по этому уравнению, показывают что частота колебаний атомов в кристаллических решетках железа, меди, германия составляют приблизительно  $3 \cdot 10^{12}$  Гц.

Так как частота колебания не зависит от температуры, а зависит только амплитуда, то зная массу атома " $m$ ", т.е. положение элемента в периодической системе элементов Д.И. Менделеева, можно определить частоту колебания, и отсюда, оценить величину составляющей удельного сопротивления, зависящей от температуры.

### 3.4 НЕКОТОРЫЕ ИТОГИ И ВЫВОДЫ

Абсолютное большинство твердых тел - поликристаллические.

Дефекты кристаллической структуры вызывают нарушения периодичности электростатического поля кристаллического тела.

Точечные дефекты существуют во всех кристаллических телах.

Вероятность образования вакансий выше, чем вероятность образования других точечных дефектов.

Дефекты всех типов вызывают изменение таких свойств как электропроводность, пластичность, магнитная восприимчивость.

Дефекты можно создавать целенаправленно в процессе создания материала, для придания ему необходимых свойств.



## 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ

Электрические свойства сплавов, в полном соответствии с изложенной ранее физической природой проводимости, определяются не только составом, но также структурой и ее дефектами.

Сплавы могут быть получены совместным расплавлением компонентов, электролизом растворов солей, возгонкой, спеканием и другими методами.

Компоненты, входящие в сплав, могут образовывать твердые растворы, химические соединения, механические смеси.

Установлено три случая образования твердого раствора: замещение, внедрение, вычитание.

### 4.1. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ЗАМЕЩЕНИЯ

Твердые растворы замещения - это такие сплавы, в которых атомы растворенного компонента не занимают особых мест в кристаллической решетке, а замещают в некоторых узлах атомы растворителя.

Такое размещение атомов называется неупорядоченным. Это наиболее часто встречающийся тип твердого раствора. Типичным примером таких растворов являются сплавы меди и никеля, в которых атомы никеля замещают в решетке атомы меди.

В определенных условиях, атомы растворенного компонента могут располагаться на одних кристаллографических плоскостях, а атомы растворителя на других. Примером являются сплавы меди и золота. После медленного охлаждения в этих сплавах одни кристаллографические плоскости оказываются состоящими только из атомов меди, а другие - из атомов золота. В результате получается слоистая структура. Такие твердые растворы называются упорядоченными.

### 4.2. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ВНЕДРЕНИЯ

Твердый раствор внедрения - это такой сплав, в котором атомы растворенного компонента располагаются в междуузлиях кристаллической решетки растворителя.

Такие сплавы образуются когда один из компонентов имеет малый атомный диаметр. Образование твердых растворов внедрения часто наблюдается при растворении неметаллов. Например, растворение в железе углерода, бора, азота, водорода. Образование твердого раствора внедрения сопровождается искажением кристаллической структуры.

### 4.3. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ВЫЧИТАНИЯ

Твердый раствор вычитания - это такой сплав, в котором наблюдается уменьшение числа атомов растворителя и появление свободных узлов в его решетке.

Такие растворы возможны лишь на основе химического соединения.

### 4.4. ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Химическое соединение - это сплав, постоянного и определенного состава, который можно выразить стехиометрической формулой -  $A_mB_n$ .

Решетка химического соединения имеет характерное только для него расположение атомов компонентов и поэтому называется упорядоченной.

### 4.5. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ И ДИАГРАММЫ СОСТАВ-СВОЙСТВО

Все превращения, протекающие в сплавах, в зависимости от температуры и состава изображаются в виде диаграмм состояния или фазовых диаграмм. Подробно фазовый анализ рассматривается в курсе физической химии, здесь мы коснемся только его приложения к электротехническим свойствам.

Если сплав состоит из одной фазы, он является либо твердым раствором, либо химическим соединением. Сплавы, состоящие из двух или более фаз, называются механическими смесями.

В случае образования твердых растворов, изменение электропроводности по мере изменения состава сплава имеет сложный характер. Уже малые добавки примеси к чистому металлу резко снижает электропроводность, что находится в

соответствии с влиянием несовершенств решетки на электропроводность.

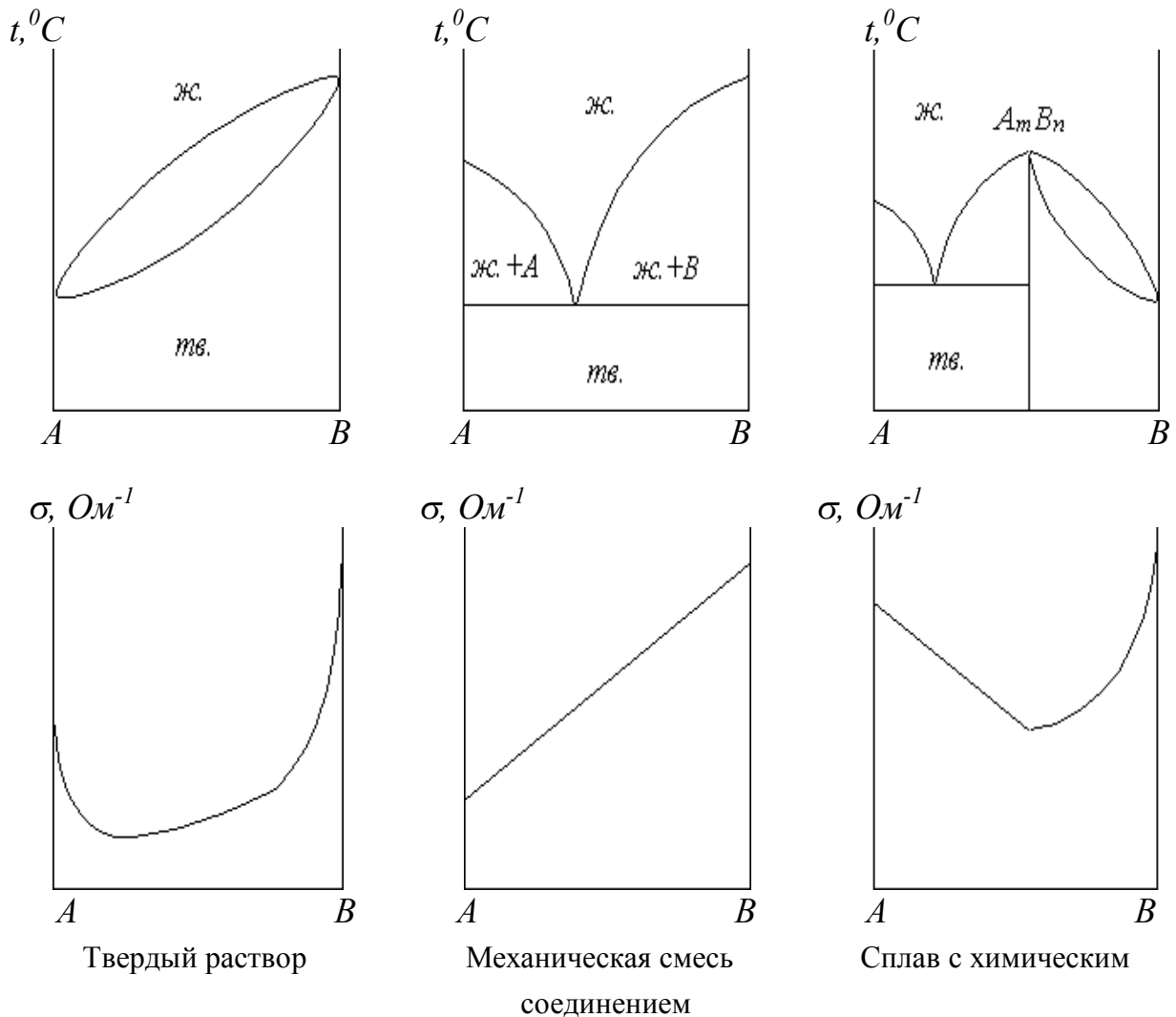


Рис.7. Электропроводность бинарных сплавов в зависимости от фазового состава.

В случае сплавов смесей, электропроводность монотонно изменяется по прямой линии и величина ее представляет среднее арифметическое от величины электропроводности компонентов, образующих сплав смесь.

В случае сплавов - химических соединений, они будут обладать особыми, только им присущими, свойствами. Электропроводность данного соединения и форма кривых электропроводности системы, химическое соединение-компонент, будут зависеть от того, образует ли химическое соединение с дан-

ным компонентом твердые растворы или механические смеси.

Если вместо электропроводности рассматривать другое структурно-чувствительное свойство, то результаты будут аналогичные. Максимум или минимум на кривой свойство-состав будет соответствовать химическому соединению на диаграмме состояния.

Так как тип новой системы, получаемой из простых компонентов, определяет ее свойства, для целенаправленного создания материалов с заданными свойствами и нужными эксплуатационными характеристиками необходимо знать, хотя бы приблизительно, как будут вести себя компоненты этого материала при смешении и какие будут тенденции к образованию нового материала того или иного фазового состава.

Рассмотрим этот вопрос на примере бинарных сплавов. Из всего многообразия факторов, влияющих на тип сплава, остановимся на относительных размерах атомов компонентов системы и тенденции к образованию химических соединений.

Чтобы оценить влияние относительных размеров атомов компонентов сплава, всегда следует рассматривать геометрию кристаллических решеток, в состав которых входят атомы различных размеров. Ясно, что совместить элементы, кристаллизующиеся в одинаковых кристаллографических системах и имеющие одинаковые или близкие размеры атомов легче, чем в других случаях. Например, серебро кристаллизуется в плотно упакованной гранцентрированной кубической структуре, в которой каждый атом окружен двенадцатью ближайшими соседями на расстоянии 2,88 ангстрема. Атомы золота, замещающие атомы серебра, идеально подходят к этой решетке, т.к. атомный диаметр золота также равен 2,88 ангстремам. Поэтому оба металла неограниченно растворимы друг в друге.

Иное дело в системе серебро-медь. Атомный диаметр меди -2,56 ангстрема, и атомы меди хуже подходят для замещения серебра в его решетке. Атомы серебра, окружающие атом меди, будут стягиваться к атому меди, в следствие чего произойдет заметное локальное возрастание упругой энергии решетки, а совокупность множества таких локальных эффектов приведет к заметному увеличению внутренней энергии всей структуры. При некоторой концентрации меди это приводит к выделению структуры, которая по своему кристаллическому строению будет ближе к решетке меди. Таким образом в данной системе взаимная растворимость компонентов возможна только в ограниченных пределах.

Юм Розери установил, что взаимная растворимость не велика, если атомные диаметры отличаются более чем на 15%, наоборот, она значительна, если атомные диаметра отличаются менее чем на 15%. Однако, хотя такое соотно-

шение и является необходимым условием для большой растворимости, но оно не является достаточным.

К вопросу о возможности образования химических соединений можно подходить с общехимических позиций: чем более электроположителен один компонент и чем более электроотрицателен другой, тем сильнее тенденция к образованию химического соединения. Наиболее электроположительные металлы расположены в левом верхнем углу таблицы Д.И. Менделеева, наиболее электроотрицательные - в правом нижнем.

В связи с этим можно дать сравнительную оценку типа соединений элементов, находящихся в различных участках таблицы. Например, магний и свинец, судя по их положению в таблице Д.И. Менделеева, должны образовывать сплав типа химического соединения. Действительно, если посмотреть диаграмму состояния *Mg-Pb*, то нетрудно увидеть, что при соотношении 32% *Pb* - 68% *Mg* в данной системе образуется химическое соединение *Mg<sub>2</sub>Pb*.

При оценке тенденции образования того или иного фазового состава, даже в бинарных системах следует учитывать технологию получения нового материала, т.к. зачастую в сплавах, полученных электрохимическими или иными методами, не связанными с расплавлением компонентов, обнаруживаются фазы, отсутствующие в тех же самых сплавах полученных металлургическими методами.

#### 4.6. НЕКОТОРЫЕ ИТОГИ И ВЫВОДЫ

Компоненты, входящие в сплав, могут образовывать механические смеси, твердые растворы, химические соединения.

Твердые растворы внедрения образуются с элементами с малыми атомными диаметрами.

Твердые растворы замещения образуют элементы с близкими атомными диаметрами, одинаковой степенью окисления и одинаковой кристаллической структурой.

Элементы с примерно одинаковой степенью окисления и с неблагоприятными объемными факторами ( разные атомные диаметры ) обладают ограниченной взаимной растворимостью и образуют ограниченный ряд твердых растворов.

Элементы с различными электроотрицательными характеристиками образуют сплавы типа химического соединения.

Электропроводность механических смесей равна среднеарифметической от величин электропроводности ее компонентов.

Образование сплавов типа твердых растворов сопровождается снижением электропроводности.

Образование сплава типа химическое соединение сопровождается появлением экстремума на кривой электропроводность-состав.

#### 4.7. ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ

Применяя уравнения и выводы, полученные в разделе 2, и располагая справочными данными по удельным сопротивлениям, энергиям Ферми и длинам свободного пробега электронов в чистых металлах, можно рассчитать удельные сопротивления сплавов, даже содержащих несколько компонентов. В качестве примера, рассмотрим следующую задачу.

*Удельное сопротивление образца чистой отожженной меди при температуре 300<sup>0</sup>К равно 1,56 · 10<sup>-8</sup> Ом · м. При добавлении к меди одного атомного процента никеля удельное сопротивление сплава возрастает на 1,2 · 10<sup>-8</sup> Ом · м, а при добавлении одного атомного процента серебра на 0,14 · 10<sup>-8</sup> Ом · м. Вычислите удельное сопротивление сплава меди, содержащего 0,2 атомных процента никеля и 0,4 атомных процента серебра, если при температуре 0<sup>0</sup>С энергия Ферми меди 7 эВ, длина свободного пробега электрона 420 ангстрем, а число свободных электронов 8,5 · 10<sup>28</sup> м<sup>-3</sup>.*

#### Решение

1. Определяем удельное сопротивление меди при температуре 0<sup>0</sup>С.

$$V_F = (2 \cdot E_F / m)^{0,5},$$

где масса электрона  $m = 9,107 \cdot 10^{-31}$  кг.

$$V_F = [(2 \cdot 7 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}) / 9,107 \cdot 10^{-31}]^{0,5} = 1,56 \cdot 10^6 \text{ м/с}$$

$$\rho_0 = [(m \cdot V_F) / (N \cdot e^2 \cdot \lambda)],$$

где заряд электрона  $e = 1,601 \cdot 10^{-19}$  К

$$\rho_0 = 9,107 \cdot 10^{-31} \cdot 1,56 \cdot 10^6 / (8,5 \cdot 10^{28} \cdot 1,601^2 \cdot 10^{-38} \cdot 420 \cdot 10^{-10}) = 1,55 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}.$$

2. Определяем температурный коэффициент сопротивления  $\alpha$  чистой меди.

$$\rho_{273} = \rho_i + \alpha \cdot 273 \text{ и } \rho_{300} = \rho_i + \alpha \cdot 300, \text{ тогда } \rho_{300} - \rho_{273} = 27 \cdot \alpha$$

$$\alpha = [(1,56 - 1,55) \cdot 10^{-8}] / 27 = 3,7 \cdot 10^{-12} \text{ Ом} \cdot \text{м} / ^\circ\text{К}$$

3. Определяем составляющую удельного сопротивления меди, обусловленную структурой кристаллической решетки, при температуре 300<sup>0</sup>К.

$$\rho_i = \rho - \alpha \cdot T$$

$$\rho_i = 1,56 \cdot 10^{-8} - 3,7 \cdot 10^{-12} \cdot 300 = 1,45 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$$

4. Определяем составляющую удельного сопротивления чистой меди, обусловленную тепловыми колебаниями атомов кристаллической решетки при температуре  $300^{\circ}\text{K}$ .

$$\rho_t = \alpha \cdot T$$

$$\rho_t = 3,7 \cdot 10^{-12} \cdot 300 = 0,11 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$$

5. Определяем время релаксации, обусловленное рассеянием электронов на атомах кристаллической решетки меди.

$$\tau_i = m / (N \cdot e^2 \cdot \rho_i)$$

$$\tau_i = 9,107 \cdot 10^{-31} / 8,5 \cdot 10^{28} \cdot 1,601^2 \cdot 10^{-38} \cdot 0,11 \cdot 10^{-8} = 2,88 \cdot 10^{-14} \text{ с}$$

6. Определяем время релаксации, обусловленное рассеянием электронов на тепловых колебаниях атомов кристаллической решетки меди.

$$\tau_t = m / (N \cdot e^2 \cdot \rho_t)$$

$$\tau_t = 9,107 \cdot 10^{-31} / 8,5 \cdot 10^{28} \cdot 0,11 \cdot 10^{-8} \cdot 1,601^2 \cdot 10^{-38} = 3,79 \cdot 10^{-13} \text{ с}$$

7. Определяем удельное сопротивление меди, содержащей 1% никеля.

$$\rho_{\text{Cu}+1\%Ni} = \rho + \Delta\rho_{Ni}$$

$$\rho_{\text{Cu}+1\%Ni} = 1,56 \cdot 10^{-8} + 1,2 \cdot 10^{-8} = 2,76 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$$

8. Определяем время релаксации электронов в меди, содержащей 1% никеля.

$$\tau_{\text{Cu}+1\%Ni} = m / (\rho_{\text{Cu}+1\%Ni} \cdot N \cdot e^2)$$

$$\tau_{\text{Cu}+1\%Ni} = 9,107 \cdot 10^{-31} / (2,76 \cdot 10^{-8} \cdot 8,5 \cdot 10^{28} \cdot 1,601^2 \cdot 10^{-38}) = 1,41 \cdot 10^{-14} \text{ с}$$

9. Определяем время релаксации на примесных атомах никеля.

$$1/\tau_{\text{Cu}+1\%Ni} = (1/\tau_{Cu}) + (1/\tau_t) + (1/\tau_{Ni})$$

$$1/\tau_{Ni} = [1/(1,41 \cdot 10^{-14})] - [1/(2,88 \cdot 10^{-14})] - [1/(3,79 \cdot 10^{-13})] = 3,357 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$$

$$\tau_{Ni} = 1/3,357 \cdot 10^{13} = 2,98 \cdot 10^{-14} \text{ с}$$

10. Определяем удельное сопротивление меди, содержащей 1% серебра.

$$\rho_{\text{Cu}+1\%Ag} = \rho_{Cu} + \Delta\rho_{Ag}$$

$$\rho_{\text{Cu}+1\%Ag} = 1,56 \cdot 10^{-8} + 0,14 \cdot 10^{-8} = 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$$

11. Определяем время релаксации электронов в меди, содержащей 1% серебра.

$$\tau_{\text{Cu}+1\%Ag} = m / (\rho_{\text{Cu}+1\%Ag} \cdot N \cdot e^2)$$

$$\tau_{\text{Cu}+1\%Ag} = 9,107 \cdot 10^{-31} / (1,7 \cdot 10^{-8} \cdot 8,5 \cdot 10^{28} \cdot 1,601^2 \cdot 10^{-38}) = 2,45 \cdot 10^{-14} \text{ с}$$

12. Определяем время релаксации на примесных атомах серебра.

$$1/\tau_{\text{Cu}+1\%Ag} = (1/\tau_{Cu}) + (1/\tau_t) + (1/\tau_{Ag})$$

$$1/\tau_{Ag} = [1/(2,45 \cdot 10^{-14})] - [1/(2,88 \cdot 10^{-14})] - [1/(3,79 \cdot 10^{-13})] = 0,347 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$$

$$\tau_{Ag} = 1/(0,347 \cdot 10^{13}) = 2,88 \cdot 10^{-13} \text{ с}$$

13. Полагая, что время релаксации на атомах примеси обратно пропор-

ционально их концентрациям, последовательно определяем времена релаксации электронов в меди, содержащей 0,2% никеля и в меди, содержащей 0,4% серебра.

$$\tau_{Cu + 0,2\%Ni} = (2,98 \cdot 10^{-14}) / 0,2 = 14,9 \cdot 10^{-14} \text{ с}$$

$$\tau_{Cu + 0,4\%Ag} = (2,88 \cdot 10^{-13}) / 0,4 = 7,2 \cdot 10^{-13} \text{ с}$$

14. Определяем время релаксации электронов в сплаве  $Cu+0,2\%Ni+0,4\%Ag$ .

$$1/\tau = (1/\tau_{Cu}) + (1/\tau_i) + (1/\tau_{Cu+0,2\%Ni}) + (1/\tau_{Cu+0,4\%Ag})$$

$$1/\tau = [1/(2,88 \cdot 10^{-14})] + [1/(3,79 \cdot 10^{-13})] + [1/(14,9 \cdot 10^{-14})] + [1/(7,2 \cdot 10^{-14})]$$

$$= 45,42 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$$

$$\tau_{Cu+0,2Ni+0,4Ag} = 1/(45,42 \cdot 10^{12}) = 2,2 \cdot 10^{-14} \text{ с}$$

15. Определяем удельное сопротивление сплава меди, содержащего 0,2% никеля и 0,4% серебра.

$$\rho_{\text{спл.}} = m / (N \cdot e^2 \cdot \tau)$$

$$\rho = 9,107 \cdot 10^{-31} / (8,5 \cdot 10^{28} \cdot 1,601^2 \cdot 10^{-38} \cdot 2,2 \cdot 10^{-14}) = 1,89 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$$

Последующие задачи решите самостоятельно.

**Задача 1.** Медный провод длиной 1 метр имеет поперечное сечение 0,1 мм<sup>2</sup>. Сопротивление провода при комнатной температуре равно 0,172 Ом. Найдите удельное сопротивление меди.

**Ответ.**  $1,72 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$

**Задача 2.** Удельное сопротивление серебряного провода при комнатной температуре равно  $1,54 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ . Вычислите среднюю скорость дрейфа электронов при напряженности электрического поля вдоль провода 1 В/см, полагая, что в 1 м<sup>3</sup> серебра имеется  $5,8 \cdot 10^{28}$  электронов проводимости. Вычислите также подвижность и время релаксации электронов.

**Ответ.** Время релаксации -  $4 \cdot 10^{-14} \text{ с}$ , подвижность электронов -  $7 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , скорость дрейфа в поле - 0,7 м/с.

**Задача 3.** Полагая, что энергия Ферми для серебра равна 5,5 эВ, найдите скорость электрона с энергией Ферми. Сравните полученный результат со скоростью дрейфа электронов, которая определялась в предыдущей задаче. Чему равна средняя длина свободного пробега электронов, рассеивающихся в серебряном проводе. (Недостающие данные возьмите в условиях предыдущей задачи.)

**Ответ.** Скорость Ферми -  $1,4 \cdot 10^6 \text{ м/с}$ , длина свободного пробега электронов 557 ангстрем.

**Задача 4.** Удельное сопротивление медного провода при 0<sup>0</sup>C  $\rho_0 = 1,64 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ , удельное сопротивление того же провода при 300<sup>0</sup>K  $\rho = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ .



Найдите удельное сопротивление провода при  $700^{\circ}\text{C}$ , а также процентное изменение удельного сопротивления при повышении температуры от комнатной до  $700^{\circ}\text{C}$ . Найдите также составляющую удельного сопротивления, обусловленную дефектами структуры.

**Ответ.** Удельное сопротивление провода при температуре  $700^{\circ}\text{C}$  -  $5,8 \cdot 10^{-8}$  Ом·м, составляющая удельного сопротивления, обусловленная дефектами структуры -  $0,02 \cdot 10^{-8}$  Ом·м, процентное изменение удельного сопротивления - 222%.

**Задача 5.** Известно, что нихром (сплав никеля, железа и хрома) используется для обмоток электрических печей. Удельное сопротивление нихрома при температуре  $T=300^{\circ}\text{K}$  равно  $1,0 \cdot 10^{-6}$  Ом·м. При нагревании до температуры  $T = 973^{\circ}\text{K}$  удельное сопротивление возрастает на 7%. Полагая, что правило Маттисена справедливо для нихрома, найдите составляющую удельного сопротивления, обусловленную рассеянием электронов на примесях. Сравните полученные результаты с ответом предыдущей задачи и объясните различное поведение нихрома и меди при нагревании.

**Ответ.** Составляющая удельного сопротивления, обусловленная рассеянием электронов на примесных атомах  $0,97 \cdot 10^{-6}$  Ом·м.

## 5. ПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Металлические проводниковые материалы разделяются на материалы высокой проводимости и материалы высокого сопротивления. Материалы высокой проводимости используются для изготовления проводов, обмоток электрических машин и аппаратов, электроизмерительных приборов и т.д.

Материалы высокого сопротивления применяются в электронагревательных устройствах, лампах накаливания, реостатах и т.п.

Металлические проводниковые материалы характеризуются удельным сопротивлением, температурными коэффициентами удельного сопротивления и линейного расширения, пределом прочности при растяжении и относительным удлинением при разрыве.

### 5.1. МАТЕРИАЛЫ ВЫСОКОЙ ПРОВОДИМОСТИ

К наиболее широко распространенным материалам высокой проводимости относятся медь, алюминий и их сплавы с другими металлами.

#### 5.1.1. МЕДЬ

Медь имеет малое удельное сопротивление, ниже только у серебра, высокую механическую прочность, высокую стойкость к коррозии, она легко обрабатывается, паяется и сваривается. Получают медь в основном гидрометаллургически. Переплавкой гидрометаллургической меди в вакуумных печах получают бескислородную медь для электровакуумной промышленности.

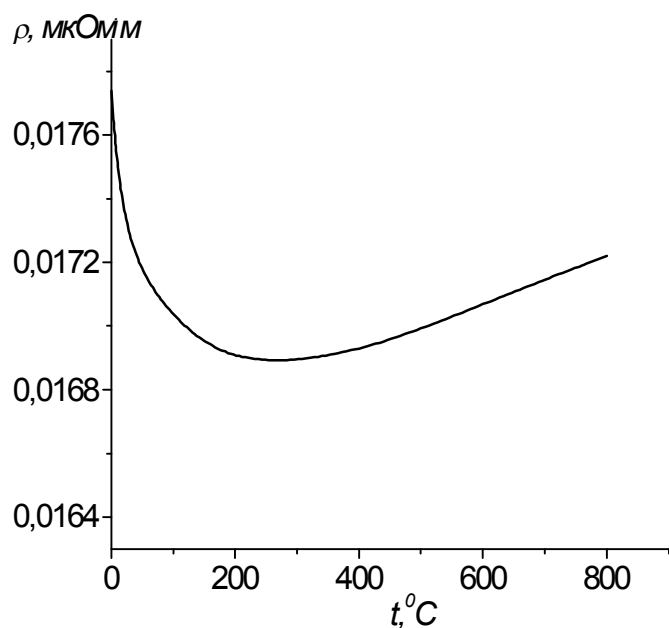
Из многих марок меди, выпускаемой промышленностью, в качестве проводникового материала используется медь марок М1 и М0.

Медь марки М1 содержит 99,90% меди. В общем количестве примесей наиболее нежелательная - кислород, который сильно ухудшает механические свойства металла, его содержание не должно превышать 0,08%.

Медь, марки М0, содержит 99,95% меди, содержание кислорода - не более 0,02%. Из меди, марки М0, изготавливается тонкий обмоточный провод.

При холодной протяжке получается твердотянутая медь, которая маркируется - МТ. Твердотянутая медь имеет высокие предел прочности при растяжении при малом относительном удлинении, а также твердость и упругость при изгибе.

Если медь подвергать отжигу при температуре в несколько сотен градусов, то получается мягкая, отожженная медь, которая маркируется - ММ. Медь, марки ММ, пластична имеет невысокую твердость и низкую прочность, но большое удлинение при разрыве и низкое, по сравнению с другими марками меди, удельное сопротивление.



На рис.8 показано изменение удельного сопротивления меди в процессе отжига. Время отжига 1 час.

Стандартная отожженная медь при  $t = 20 ^\circ\text{C}$  имеет удельное сопротивление,  $\rho = 0,017241 \text{ мкОм}\cdot\text{мм}$ .

Рис.8. Зависимость удельного сопротивления меди от температуры отжига.

### 5.1.2. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ МЕДИ

Механизм, обуславливающий высокую электропроводность металлов рассмотрен в разделе " физическая природа проводимости". Здесь же только отметим, что в соответствии с теорией, медь весьма чувствительна к наличию примесей, которые вызывают дефекты структуры. Так например, при содержании в меди 0,5% цинка, кадмия или серебра ее удельное сопротивление увеличивается на 5%. При таком же содержании никеля, олова или алюминия удельное сопротивление увеличивается на 25-40%. Еще более сильное влияние оказывают примеси бериллия, мышьяка, железа, кремния и фосфора, которые увеличивают удельное сопротивление на 55% и более процентов.

Температурные коэффициенты удельного сопротивления как твердой так и мягкой меди практически одинаковы.

Медь марки МТ используется в тех случаях, когда необходима высокая механическая прочность, твердость и сопротивление истиранию: контактные

провода, шины распределительных устройств, пластины коллекторов электрических машин.

Медь марки ММ в виде проволоки круглого и прямоугольного сечения используется в производстве токопроводящих жил кабелей и обмоточных проводов, где имеет значение главным образом гибкость, а предел прочности при растяжении не имеет существенного значения.

Влияние механической обработки и термообработки на удельное сопротивление можно проследить в таблице 5.1.

Таблица 5.1

Влияние термообработки на механические свойства и удельное сопротивление меди.

Свойство	Медь МТ	Медь ММ
Предел прочности при растяжении, $кг / м^2$	$36 \div 39$	$26 \div 28$
Относительное удлинение, %	$0,5 \div 2,5$	$18 \div 25$
Удельное сопротивление, $мкОм \cdot м$	$0,0179 \div 0,0182$	$0,01754$

Как уже отмечалось, самой нежелательной примесью в меди является кислород, наличие которого даже в количестве всего  $0,028\%$  практически вдвое ухудшает механические свойства меди. Кроме того, при пайке меди с примесью кислорода водородным или газовым пламенем возникает так называемая "водородная болезнь меди или водородная хрупкость", которая заключается в появлении трещин на границе раздела кристаллов. Поэтому в электровакуумной промышленности для изготовления анодов некоторых приборов большой мощности применяется исключительно бескислородная медь, благодаря высоким электро и теплопроводностям, хорошей свариваемости со стеклом, а также пассивности к различным физико-химическим воздействиям в процессе технологической проводки прибора. Сводка, о некоторых важнейших технологических и эксплуатационных параметрах меди приведена в таблице 5.2.

## Технохимические свойства чистой меди

*С сухим воздухом при комнатной температуре не реагирует.*

*В сухом воздухе при температуре 100 °С образование невидимой защитной оксидной пленки.*

*В сухом воздухе при температурах от 200 °С до красного каления, дальнейшее окисление с цветами побежалости последовательно: оранжево-коричневым, розово-красным, фиолетовым, голубовато-стальным, латунно-желтым, красным, зеленовато-серым, серым и черным.*

*С влажным воздухом при комнатной температуре практически не реагирует.*

*В атмосфере сернистого газа при комнатной температуре потемнение до пурпурного цвета в течении 1-2 недель. При концентрации активной серы, соответствующей 1 объему водорода в 35 миллионах объемов воздуха образование основного сульфата меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ , известного под названием ярь медянки или патины.*

*С водой при комнатной температуре практически не реагирует.*

*В соленой воде при комнатной температуре слабая коррозия.*

*В водяном паре при температуре 450 °С окисляется.*

*С сухим четыреххлористым углеродом и сухим трихлорэтиленом практически не реагирует.*

*Во влажных четыреххлористом углероде и трихлорэтилене некоторая коррозия.*

*С соляной и серной кислотами, не содержащими воздуха, холодными, теплыми, разведенными или концентрированными (при концентрациях ниже 80%) практически не реагирует.*

*В азотной кислоте холодной, теплой, разведенной или концентрированной растворяется.*

*В смеси равных объемов азотной и плавиковой кислот быстро растворяется.*

*С плавиковой кислотой не реагирует.*

*В царской водке растворяется.*

*В теплом разведенном растворе хлорида аммония растворяется, вследствие растворения окиси меди в хлористом аммонии.*

*В нашатырном спирте быстро растворяется, в других щелочах заметная коррозия.*

*В смеси персульфата аммония и нашатырного спирта растворяется.*

*В цианистых солях быстро растворяется.*

### 5.1.3. СПЛАВЫ МЕДИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

В ряде случаев, помимо чистой меди, в качестве проводникового материала применяют сплавы с небольшим содержанием олова, фосфора, кремния, бериллия, хрома, магния и кадмия. Такие сплавы называются бронзами.

Бронзы имеют значительно более высокие механические свойства, чем медь. Например, предел прочности при растяжении у бронз доходит до  $80-135 \text{ кг/мм}^2$ .

Весьма удачным оказывается использование в качестве присадки к меди кадмия. Эта присадка незначительно уменьшает электропроводность и дает значительное повышение механической прочности. Предел прочности при растяжении кадмиевой бронзы составляет  $105 \text{ кг/мм}^2$ . Кадмиевая бронза применяется для контактных проводов и коллекторных пластин электрических машин.

Сплав меди с цинком называется латунью. Он обладает высоким относительным удлинением при повышенном значении предела прочности при растяжении по сравнению с чистой медью, что дает ей известные преимущества по сравнению с медью при обработке штамповкой и вытяжкой, хотя удельное сопротивление латуни заметно выше удельного сопротивления меди.

### 5.1.4. БИМЕТАЛЛЫ

В ряде случаев для уменьшения расхода меди в проводниковых конструкциях применяют биметалл - сталь, покрытая слоем меди.

Для изготовления биметалла применяют два способа: горячий и электролитический.

В первом случае стальную болванку покрывают медью в литейной форме, затем болванку прокатывают и растягивают. Холодный способ обеспечивает

большую равномерность, но меньшую прочность сцепления, и требует существенного расхода электроэнергии.

Биметалл имеет механические свойства выше, чем у меди, а электрические - ниже. Расположение меди снаружи важно с двух точек зрения:

При переменном токе достигается более высокая проводимость всего провода в целом.

Медь защищает расположенную под ней сталь от коррозии.

Биметаллическая проволока выпускается диаметром от 1 до 4 мм. Содержание меди в биметалле должно быть не менее 50% от полного веса проволоки.

Предел прочности при растяжении должен быть не менее 55 - 70 кГ/мм<sup>2</sup> в зависимости от диаметра, а относительное удлинение не более 2%. Биметаллическую проволоку применяют для линий связи, линий электропередач. Из проводникового биметалла изготавливаются шины распределительных устройств, полосы для рубильников, различные токоведущие части электрических аппаратов.

### 5.1.5. АЛЮМИНИЙ

Алюминий является вторым по значению проводниковым материалом, он приблизительно в 3,5 раза легче меди, его плотность - 2,6. Алюминий, по сравнению с медью, обладает пониженными механическими и электрическими свойствами; при одинаковом сечении с медным, алюминиевый провод имеет сопротивление больше в 1,63 раза, т.е. алюминиевый провод одинакового сопротивления с медным будет иметь диаметр в 1,3 раза больше. Однако алюминиевый провод одинаковой длины с медным и с одинаковым сопротивлением по весу будет в два раза легче медного.

Для электротехнических целей используется алюминий марки А1, содержащий не более 0,5% примесей. Для изготовления алюминиевой фольги, а также корпусов электролитических конденсаторов применяют алюминий марки АВ 00, содержащий не более 0,03% примесей.

Различные примеси снижают проводимость алюминия. Например, добавки никеля, кремния, цинка или железа при содержании их в количестве 0,5% снижают проводимость алюминия на 2-3%. Примеси меди, серебра и магния снижают проводимость на 5-10%. Особенно сильно снижают проводимость алюминия примеси титана и марганца.

При повышении температуры удельное сопротивление и коэффициенты линейного расширения увеличиваются практически линейно. Например, при температуре -100 °С удельное сопротивление  $\rho = 0,015$  мкОм·м, а при темпера-

туре  $400^{\circ}\text{C}$  удельное сопротивление увеличивается более чем в пять раз и составляет  $\rho = 0,08 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$ .

Как известно из курса неорганической химии, алюминий всегда покрыт оксидной пленкой, которая, наряду с созданием больших переходных сопротивлений в местах контактов алюминиевых проводов, делает невозможной его пайку обычными методами. При монтаже алюминиевыми проводами следует помнить, что в местах контакта с медью при попадании влаги образуется гальваническая пара, в которой анодом является алюминий, который может быть разрушен коррозией, поэтому места контакта алюминия с медью должны защищаться от атмосферного влияния лаком.

Алюминий применяется при прокладке воздушных линий электропередач, внутренней электропроводки, ошиновки электролизных ванн, в производстве электролитических конденсаторов, в производстве маломощных трансформаторов бытовой электроники. Необходимо отметить, что для проводов воздушных линий электропередач с большим расстоянием между опорами чаще используют не алюминий, а его сплавы, обладающие повышенной механической прочностью, например **альдрей** - алюминий, содержащий присадки магния, кремния и железа. Для линий передачи применяют также сталеалюминиевый провод, представляющий собой сердечник свитый из стальных жил обвитый алюминиевой проволокой.

## 5.2. СПЛАВЫ ВЫСОКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

Сплавы высокого сопротивления применяются в производстве электроизмерительных приборов, образцовых сопротивлений, реостатов и электронагревательных приборов.

Они должны отвечать следующим требованиям:

- 1) иметь высокое удельное сопротивление;
- 2) иметь низкое значение температурного коэффициента сопротивления;
- 3) иметь низкое значение термоЭДС относительно меди;
- 4) должны легко волочиться в проволоку;
- 5) иметь низкую стоимость;
- 6) сплавы для электронагревательных приборов должны длительно работать при температурах до  $1000^{\circ}\text{C}$  на воздухе.

Наибольшее распространение в настоящее время получили сплавы на медной, хромо-никелевой и железо-хромовой основах с добавлением алюминия.

**Манганин** - основной сплав для электроизмерительных приборов и об-



разцовых сопротивлений. Состав манганина: медь - 86%, марганец - 12%, никель - 2%. Основные эксплуатационные свойства манганина приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3

Основные эксплуатационные свойства манганина

Плотность, $г/см^3$	8,4
Удельное сопротивление, $мкОм \cdot м$	0,42 ÷ 0,48
Температурный коэффициент сопротивления, $^{\circ}C^{-1}$	(5 ÷ 30) $10^{-5}$
ТермоЭДС относительно меди, $мкВ/^{\circ}C$	1 ÷ 2
Предельно допустимая температура, $^{\circ}C$	100 ÷ 200

Промышленностью манганин выпускается в виде проволоки диаметром до 0,02 мм и ленты толщиной 0,01-1 мм и шириной 10-300 мм.

**Константан** - медно-никелевый сплав, содержащий 60% меди и 40% никеля, применяется для изготовления реостатов и электронагревательных приборов, работающих при температурах, не превышающих 400-450  $^{\circ}C$ , и для изготовления термопар. Важнейшие эксплуатационные свойства константана приведены в таблице 5.4.

Недостатком константана является высокая термоЭДС с медью и железом, что затрудняет использование константановых резисторов в измерительных схемах, т.к. в местах контакта константановых проводников с медными возникают термоэлектродвижущие силы, которые могут стать источником погрешностей, особенно при нулевых измерениях в мостовых и компенсационных схемах.

Таблица 5.4

Основные эксплуатационные свойства константана.

Плотность, $г/см^3$	8,9
---------------------	-----

Удельное сопротивление, $\text{мкОм} \cdot \text{м}$	$0,48 \div 0,52$
Температурный коэффициент сопротивления, $^{\circ}\text{C}^{-1}$	$-(5 \div 25) \cdot 10^{-1}$
ТермоЭДС относительно меди, $\text{мкВ}/^{\circ}\text{C}$	$40 \div 50$
Предельно допустимая температура, $^{\circ}\text{C}$	$400 \div 500$

**Нихромы** - хромо-никелевые сплавы, содержащие в своем составе железо и марганец, используются для изготовления нагревательных элементов электрических печей, плиток, паяльников и т.д.

Промышленностью выпускаются в виде проволоки диаметром от  $0,02 \text{ мм}$  и выше, а также в виде ленты сечением от  $0,1 \times 1,0 \text{ мм}$  и выше.

Нихромы отличаются высокой жаропрочностью, которая обусловлена стойкостью к окислению его компонентов, с одной стороны, и близостью значений термических коэффициентов линейного расширения сплава и окисной пленки, которая его покрывает, с другой. Поэтому она не растрескивается при нагревании и защищает сплав от воздействия атмосферы. Но при резких колебаниях температуры, в окислах возникают трещины, через которые проникает кислород и идет дальнейшее окисление сплава. Понятно, что при повторно-кратковременных режимах работы нагревательные элементы из нихромов должны иметь меньший срок службы, чем при длительных. Для увеличения срока службы нагревательных элементов, работающих в повторно-кратковременном режиме, практикуется заделка их в твердую инертную среду, типа шамота.

Эксплуатационные характеристики одного из наиболее распространенных нихромов - X15H60 приведены в таблице 5.5.

**Хромаль и фехраль** - хромо-алюминиевые сплавы на основе железа с небольшими присадками марганца и никеля - применяются для производства мощных электронагревательных устройств и промышленных печей. Предельно-допустимая температура, при которой они могут работать -  $850^{\circ}\text{C}$ . Отличаются высокой твердостью и хрупкостью.

Таблица 5.5

Основные эксплуатационные свойства нихрома X15H60

--	--

Состав, %	марганец - 1,5; никель - 55 ÷ 61; хром - 15 ÷ 18; остальное - железо
Плотность, г/см <sup>3</sup>	8,2 ÷ 8,3
Удельное сопротивление, мкОм·м	1,0 ÷ 1,2
Температурный коэффициент сопротивления, °С <sup>-1</sup>	(1 ÷ 2) · 10 <sup>-4</sup>
Предельно допустимая температура, °С	1000 ÷ 1100

### 5.3. СПЛАВЫ ДЛЯ ТЕРМОПАР

Для изготовления термопар применяют следующие сплавы:

**копель** - медно-никелевый сплав, содержащий 56% меди и 44% никеля;

**алюмель** - сплав никеля с алюминием, магнием и кремнием, содержащий 95% никеля;

**хромель** - никель-хромовый сплав, содержащий 90% никеля и 10% хрома;

**платинородий** - сплав содержит 90% платины и 10% родия.

В промышленности и в лабораторной практике применяют следующие термопары:

платинородий-платина, которая позволяет измерять температуры до 1600 °С;

хромель-алюмель, которая работает вплоть до температур 900-1000 °С;

хромель-копель - предельная рабочая температура 600 °С.

Кроме указанных термопар широко применяются медь-константановые и медь-копелевые термопары, позволяющие измерять сравнительно низкие температуры, до 350 °С.

Наибольшую термоЭДС при данной разности температур развивает термопара хромель-копель.

### 5.4. МЕТАЛЛЫ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

**Вольфрам** - серебристо-серый, тяжелый металл слоистой структуры име-

ет самую высокую температуру плавления из всех известных металлов,  $3390-3430^{\circ}\text{C}$ . Вследствие своей чрезвычайно высокой тугоплавкости производится только методами порошковой металлургии.

Из природных вольфрамсодержащих руд, шеелита -  $\text{CaWO}_4$  или вольфрамитов -  $\text{FeMnWO}_4$ , путем сложной химической переработки получают вольфрамовый ангидрид -  $\text{WO}_3$ , который при температуре  $900^{\circ}\text{C}$  восстанавливается водородом до металлического вольфрама в виде мелкодисперсного порошка. Вольфрамовый порошок при давлении  $2000$  атмосфер прессуется в стержни (штабики), которые спекаются в атмосфере водорода при температуре  $1250^{\circ}\text{C}$ . Окончательное спекание производят нагреванием стержней до температур близких к температуре плавления, путем пропускания через стержни тока силой в несколько тысяч ампер. После спекания вольфрамовый штабик становится твердым, но очень хрупким, поэтому он подвергается ковке в горячем состоянии на специальных ковочных машинах, при этом штабик уменьшается в диаметре, а вольфрам приобретает столь характерную для него волокнистую структуру.

Промышленностью выпускается в виде проволоки, ленты и листа. Вольфрамовые ленты и нити могут быть весьма тонкими: проволока волочится до диаметра  $0,005$  мм, а лента прокатывается до толщины  $0,025$  мм. Из-за своей специфической структуры, вольфрам не обладает достаточными гибкостью и пластичностью, свойственными другим металлам, а после нагрева до высокой температуры он становится твердым и хрупким, в противоположность большинству других металлов, которые после такой обработки становятся пластичными. Хрупкость вольфрама обусловлена рекристаллизацией, которая наступает при температуре около  $1000^{\circ}\text{C}$ , поэтому при обработке вольфрам нельзя нагревать выше этой температуры. Интересной особенностью вольфрама, связанной с его волокнисто-слоистой структурой, является зависимость удельного электрического сопротивления от степени деформации. Оно возрастает с увеличением степени деформации, а следовательно, с уменьшением диаметра проволоки. Благодаря чрезвычайно высокой термостойкости, применяется вольфрам в устройствах, которые работают при высоких температурах, например, в электровакуумной промышленности для изготовления нитей ламп накаливания, катодов некоторых электровакуумных приборов, где рабочие температуры могут быть свыше  $2000^{\circ}\text{C}$ . Некоторые электрофизические свойства вольфрама приведены в таблице 5.6.

Таблица 5.6  
Некоторые эксплуатационные свойства вольфрама

Плотность, $г/см^3$	19,3
Удельное сопротивление, $мкОм \cdot м$	0,055
Температурный коэффициент сопротивления, $^{\circ}C^{-1}$	0,0046
Относительное удлинение (проволока диаметром 0,1-1,0 мм), %	1 ÷ 4

Широкое использование вольфрама в электровакуумной промышленности, наряду с его высокими электрофизическими параметрами, обусловлено способностью вольфрама выдерживать различного рода химические и физические методы обработки, которыми насыщена электровакуумная технология. Важнейшие технохимические свойства вольфрама приведены в таблице 5.7.

Таблица 5.7

#### Технохимические свойства чистого вольфрама

*С воздухом или кислородом при комнатной температуре не реагирует.*

*На воздухе при температуре 400-500<sup>0</sup>С начало окисления.*

*На воздухе при температуре выше 500<sup>0</sup>С быстрое окисление.*

*В парах воды при температуре выше 500<sup>0</sup>С быстрое окисление.*

*С соляной или серной кислотами холодными, разбавленными, или концентрированными практически не реагирует.*

*В соляной или серной кислотах теплых, разбавленных или концентрированных заметное травление.*

*С плавиковой кислотой холодной или теплой, разбавленной или концентрированной не реагирует.*

*В смеси плавиковой и азотной кислот (50:50 по объему), горячей быстро растворяется.*

*С холодными растворами гидроксидов натрия или калия практически не реагирует.*

*В расплавленных гидроксидах калия или карбонате натрия с доступом воздуха медленное окисление.*

*В расплавленных гидроксидах калия или карбонате натрия в присутст-*

*вии нитрата калия или хлората калия, или нитрита калия, или двуокиси свинца быстрое растворение.*

*В расплавленной смеси нитрита натрия и нитрата натрия при температуре 340<sup>0</sup>С быстрое травление.*

*В кипящем 20% растворе гидроксида натрия за 15 минут процесс очистки.*

*В растворе 5 частей азотной кислоты, 3 частей серной кислоты и 2 частей воды (по объему) очистка с последующим травлением хромовой кислотой и промывкой водой (для впаев в стекло).*

*С углеродом или углеводородами: частичное образование карбида до температуры 1200<sup>0</sup>С.*

*С углеродом или углеводородами: полное образование карбида при температуре 1400-1600<sup>0</sup>С.*

*В окиси углерода стабилен до температуры 1400<sup>0</sup>С.*

*В двуокиси углерода: окисляется при температуре выше 1200<sup>0</sup>С.*

*С водородом: не реагирует, очень слабая адсорбция при температуре ниже 1200<sup>0</sup>С.*

*В азоте: стабилен до температуры 2000<sup>0</sup>С, образует нитриды при температуре 2300<sup>0</sup>С.*

*С ртутью: не реагирует.*

*В качестве анода в разбавленном растворе нитрита натрия (8N): быстрое травление.*

*В качестве анода в растворе, содержащем 1000 граммов воды, 250 граммов гидроксида калия и 0,25 грамма сульфата или хлорида меди: равномерное травление.*

*В кипящем 3% растворе перекиси водорода: медленное травление.*

*В растворе, содержащем 305 граммов желтой кровяной соли, 44,5 грамма гидроксида натрия и 1000 мл воды: наиболее быстрое травление.*

Кроме электровакуумной промышленности вольфрам используется также как контактный материал. Применение его в качестве контактного материала обусловлено высокими твердостью и температурой плавления. Благодаря этому, вольфрамовые контакты устойчивы в работе, имеют малый механический износ, хорошо противостоят действию электрической дуги, у них практически отсутствует привариваемость. Вольфрамовые контакты мало подвержены эрозии, т.е. электрическому износу с образованием кратеров и наростов из-за мест-

ных перегревов и местного плавления металла.

К недостаткам вольфрама, как контактного материала, следует отнести трудности его обработки, образование на поверхности контактов в атмосферных условиях оксидных пленок, которые увеличивают переходное сопротивление и, в связи с этим, необходимость применять большие контактные давления для получения небольших величин сопротивления контактов.

Большую экономию вольфрама и определенные технологические преимущества может дать замена его в производстве контактов на сплав вольфрам-медь или на гальваническое покрытие, например медных контактов, сплавами вольфрама с никелем или кобальтом. При этом свойства контактирующей поверхности остаются практически такими же как и у вольфрама, а трудности его обработки отпадают.

Применение электролитических сплавов вольфрама с другими металлами имеет большие перспективы не только в отраслях, связанных с электротехникой, но и во многих других. Они могут быть использованы в качестве легирующих добавок при получении жаропрочных, кислотоупорных и других специальных сплавов; имея износостойкость выше, чем хромовые покрытия, они могут вытеснить последние в машиностроении; гальванические сплавы вольфрама с кобальтом уже в настоящее время применяются в качестве магнитотвердого покрытия в некоторых типах запоминающих устройств вычислительной техники; вольфрам-рениевые гальванические покрытия представляют интерес в ракетной и ядерной технике.

Технология нанесения многих перечисленных гальванических покрытий в настоящее время разработана достаточно хорошо и может быть найдена в руководствах по гальванотехнике, а покрытия сплавом вольфрам-никель удачно применяются для защиты медных анодов некоторых мощных электровакуумных приборов от действия электронной бомбардировки.

Для соединения вольфрамовых изделий можно применять пайку медью, хромо-никелевыми или медно-золотыми припоями.

**Молибден** - металл, по внешнему виду похожий на серебро, по своим электротехническим свойствам близкий к вольфраму, применяется в тех же областях, что и вольфрам, но работает при менее высоких температурах.

Так же как и вольфрам производится молибден методами порошковой металлургии, прессованием под давлением  $3000 \text{ кг/см}^2$  молибденового порошка, полученного в процессе химической обработки и восстановления природного молибден содержащего сырья. Прессованные штабики подвергаются спеканию в атмосфере водорода при температуре  $2300^\circ\text{C}$  и последующей механической обработке - ковке.

Высокая температура плавления и превосходные механические свойства сделали его одним из основных материалов, применяемых в электровакуумной технике. Чрезвычайно высокая пластичность молибдена позволяет изготавливать из него детали больших геометрических размеров при сравнительно низкой стоимости. Промышленность выпускает молибден в виде листа и труб диаметром до 50 мм и длиной до 90 см. Выпускаются также бесшовные трубки малых диаметров (до 12-13 мм) и длиной до 2,5 метров.

Применение молибдена в электровакуумной промышленности весьма разнообразно: он используется и как технологический материал (керн), на который наматываются вольфрамовые спирали ламп накаливания и который в дальнейшем вытравливается; молибденовая проволока используется при производстве сеток мощных генераторных ламп; нагревательные элементы из молибдена прекрасно работают в электрических печах с защитной атмосферой; молибденовые электроды используются в электрических стекловаренных печах; молибден успешно применяется для изготовления электродов для точечной сварки и защитных кожухов термопар; молибден входит в состав специальных магнитных сплавов (молибденовые пермаллои), обладающих высокой магнитной проницаемостью и прямоугольной петлей гистерезиса. Основные электрофизические свойства молибдена представлены в таблице 5.8.

Применение молибдена в перечисленных областях техники обусловлено не только его замечательными электрическими и механическими свойствами, но и его прекрасными технохимическими свойствами, позволяющими проводить необходимые технологические обработки, зачастую в весьма агрессивных средах. Сводка технохимических свойств молибдена приведена в таблице 5.9.

Таблица 5.8

Некоторые эксплуатационные свойства молибдена

Плотность, $г/см^3$	10,2
Удельное сопротивление, $мкОм \cdot м$	0,057
Температурный коэффициент сопротивления, $^{\circ}C^{-1}$	0,0046
Относительное удлинение, %	до 55



--	--

Таблица 5.9

Технохимические свойства чистого молибдена

*С воздухом или кислородом при 20<sup>0</sup>С: практически не взаимодействует. На воздухе или в кислороде при температуре 400<sup>0</sup>С: слабое окисление, начинается при температуре 250<sup>0</sup>С.*

*На воздухе или в атмосфере кислорода при температуре 600<sup>0</sup>С: быстрое окисление до MoO<sub>3</sub>.*

*В парах воды при температуре 700<sup>0</sup>С: быстрое окисление.*

*С соляной или серной кислотами, холодными, разбавленными или концентрированными: практически не реагирует.*

*С соляной кислотой разбавленной, горячей: значительное воздействие.*

*С серной кислотой концентрированной при температуре 200<sup>0</sup>С: быстрое воздействие.*

*С серной кислотой разбавленной при 110<sup>0</sup>С: взаимодействия нет.*

*С азотной кислотой концентрированной при 20<sup>0</sup>С: медленная реакция с образованием слоя MoO<sub>3</sub>.*

*С азотной кислотой разбавленной при 20<sup>0</sup>С: более быстрое взаимодействие, полное растворение (удовлетворительная ванна для травления).*

*С царской водкой теплой, разбавленной или концентрированной быстрое взаимодействие с образованием H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, с царской водкой холодной разбавленной или концентрированной - взаимодействия нет.*

*С плавиковой кислотой холодной или теплой, разбавленной или концентрированной: взаимодействия нет.*

*В горячей смеси плавиковой и азотной кислот (50:50 по объему): быстрое растворение.*

*С холодными водными растворами гидрооксидов натрия или калия: взаимодействия нет.*

*С теплыми водными растворами гидрооксидов натрия или калия: слабое взаимодействие.*

*В расплавленных гидрооксидах натрия или калия: быстрое растворение.*

*С расплавленными окисляющими солями KNO<sub>3</sub>, KNO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+KNO<sub>3</sub>, KClO<sub>3</sub> и PbO<sub>2</sub>: мгновенное взаимодействие.*

*В N<sub>2</sub>O и NO при температуре красного каления: окисление до MoO<sub>3</sub>.*

*В SO<sub>2</sub> при температуре красного каления: окисление до MoO<sub>2</sub>.*

*С аммиаком: взаимодействия нет.*

*С  $\text{NH}_4\text{OH}$ : умеренное взаимодействие.*

*С сероводородом: образуется сульфид молибдена при температуре 1200 °С.*

*С серой: взаимодействия нет до температуры 440 °С, при более высоких температурах образуются сульфиды.*

*С фосфором: взаимодействия нет даже при повышенных температурах.*

*С кремнием: при высоких температурах образуются силициды.*

*С ртутью: не амальгамируется; растворяется менее чем  $2 \cdot 10^{-5}\%$  молибдена.*

*С галогенами: с фтором - взаимодействует при комнатной температуре; с хлором - взаимодействует при температуре 300 °С; с бромом - взаимодействует при температуре ярко-красного каления; с йодом не взаимодействует даже при температуре 500 °С.*

*С углеродом или углеводородами: частично образуются карбиды при температуре 1000 °С, полное карбидообразование при температуре 1300-1400 °С.*

*С водородом: взаимодействия нет вплоть до температуры плавления.*

*С азотом: взаимодействия нет до температуры 1500 °С, при температуре выше 1500 °С образуются нитриды.*

*С двуокисью углерода: окисление при температуре выше 1500 °С.*

*С окисью углерода: не взаимодействует до 1400 °С.*

*В качестве катода в разбавленном растворе серной кислоты: удаляются окислы при плотности тока 0,1 А/см<sup>2</sup>.*

*В качестве анода в растворе нитрита натрия с нормальностью 8 или гидроксида калия: быстрое взаимодействие.*

*В качестве анода в растворе, содержащем 1000 мл воды, 305 граммов красной кровяной соли и 44,5 грамма гидроксида натрия: быстрое травление.*

*В качестве анода в растворе, содержащем 1000 мл воды, 250 граммов гидроксида калия и 0,25 грамма сульфата или хлорида меди: равномерное травление.*

*В растворе, содержащем 50 частей азотной кислоты, 30 частей серной кислоты и 20 частей воды при температуре 90 °С: быстрое травление.*

*В растворе, содержащем 95 частей концентрированной серной кислоты, 4,5 части плавиковой кислоты, 0,5 части концентрированной азотной кислоты и 18,8 грамма Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: травление в течение 10 секунд при температуре 90 °С перед электросваркой или пайкой.*

Применение молибдена как контактного материала обусловлено его высокой температурой плавления, благодаря чему молибденовые контакты устойчивы в работе и мало подвержены электрической эрозии. Однако трудности обработки молибдена и достаточно высокое переходное сопротивление молибденовых контактов ограничивают их применение. Сплав молибден-никель, гальванически осажденный на другие контактные материалы, может стать перспективным в качестве контактирующего покрытия. Электролиты, позволяющие наносить такие покрытия доступны, а технология отработана достаточно хорошо. Сведения о таких покрытиях, также как о гальванических молибденовых пермаллоях, можно найти в литературе по гальванотехнике.

Молибденовые изделия могут соединяться пайкой теми же припоями, что и вольфрам, а также серебряным припоем с добавкой фосфора.

**Тантал** - голубовато-белый металл, по внешнему виду напоминающий платину, также как вольфрам и молибден получают методами порошковой металлургии. Применяемое в процессе производства после холоднойковки спекание в вакууме при температуре, близкой к температуре плавления тантала, ведет к росту кристаллов и освобождению металла от остаточных загрязнений.

Вследствие высокой пластичности он легко прокатывается в ленты толщиной до  $12,5 \text{ мкм}$ , вытягивается в трубки и проволоку, легко штампуется. Также как и медь, он чувствителен к присутствию в нем кислорода в связанном состоянии, наличие которого всего в количестве  $0,1 \%$  делает тантал хрупким и ломким. При установке танталовых изделий следует иметь в виду, что в контакте с деталями из других металлов, особенно из никеля, если есть вероятность образования сплавов, которые весьма хрупки, может произойти разрушение танталовых деталей. С медью тантал не сплавляется ни при каких температурах, поэтому в контакте с медными деталями тантал работает без осложнений, но по этой же причине пайка танталовых изделий медью невозможна.

Используется тантал в производстве электролитических конденсаторов, которые обладают очень большой удельной емкостью, что связано с высокими диэлектрическими свойствами оксидной пленки, покрывающей тантал. Основные электрофизические свойства тантала приведены в таблице 5.10.

Таблица 5.10

Некоторые эксплуатационные свойства тантала

Плотность, $\text{г/см}^3$	16,6
Удельное сопротивление, $\text{мкОм} \cdot \text{м}$	0,135
Температурный коэффициент сопротивления, $^{\circ}\text{C}^{-1}$	0,0038
Относительное удлинение (проволока диаметром $0,1-1,0 \text{ мм}$ ), %	40

Широко используется в электровакуумной технологии для производства сеток и анодов электровакуумных приборов большой мощности. Основными преимуществами тантала при использовании его в электровакуумных приборах являются высокая температура плавления, возможность технологических термических обработок при температурах, превышающих рабочие, что обеспечивает хорошее обезгаживание внутриприборной арматуры, пластичность, сопротивляемость химическим воздействиям того же порядка, что и у стекла. Последнее свойство особенно важно, т.к. в процессе технологической обработки внутренние детали электровакуумных приборов подвергаются действию различных весьма агрессивных реагентов. Важнейшие теххимические свойства

тантала приведены в таблице 5.11.

Таблица 5.11

Технохимические свойства чистого тантала

*С воздухом или кислородом при 20 °С: практически не взаимодействует.  
На воздухе или кислороде при 400 °С: слабое окисление - голубая пленка.  
На воздухе или в кислороде при 600 °С: слабое окисление - серая пленка.  
На воздухе или в кислороде при температуре выше 600 °С: окисление до Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - белесоватого цвета.*

*В парах воды при 700 °С: быстрое окисление.*

*С соляной или серной кислотами холодными, разбавленными или концентрированными: практически не взаимодействует, если не присутствует SO<sub>3</sub>.*

*С соляной или серной кислотами теплыми, разбавленными или концентрированными: практически не взаимодействует до 100 °С, если не присутствует SO<sub>3</sub>.*

*С азотной кислотой или царской водкой холодными, разбавленными или концентрированными: практически не взаимодействует.*

*С азотной кислотой или царской водкой теплыми, разбавленными или концентрированными: поверхностное взаимодействие с образованием защитной пленки.*

*С HPO<sub>3</sub> (85%) от холодной до 145 °С: практически не взаимодействует.*

*С HPO<sub>3</sub> концентрированной, при температурах выше 200 °С: взаимодействует.*

*С плавиковой кислотой холодной или теплой, разбавленной или концентрированной: взаимодействует, абсорбируя водород.*

*Со смесью плавиковой и азотной кислот холодной или теплой, разбавленной или концентрированной: интенсивное взаимодействие -быстрое растворение.*

*С углеродом или углеводородами: частичное образование карбидов при температурах выше 1200 °С, полное карбидообразование примерно при температуре 1400 °С.*

*Окись углерода абсорбируется при температуре 600 °С.*

*Водород абсорбируется при температуре ниже 700 °С.*

*Азот абсорбируется при температуре ниже 600 °С.*

*С благородными газами не взаимодействует.*

*С ртутью не взаимодействует.*

Танталовые изделия хорошо паяются медно-золотыми припоями с содержанием золота не более 40%, при паянии припоями с более высоким содержанием золота паянные швы получаются хрупкими.

**Никель** - широко используется в электровакуумной технике, при умеренных температурах обработки он сочетает в себе многие свойства присущие танталу при высоких температурах. Никель достаточно прочен в технически чистом состоянии и может быть использован в виде сплавов с различными металлами, обладающими специальными свойствами. Никель обладает умеренным удельным сопротивлением и высоким его температурным коэффициентом, вследствие чего легко поддается точечной сварке и индукционному нагреву. Сравнительно низкое удельное сопротивление никеля при умеренных температурах, позволяет использовать его для токопроводящих выводов в электровакуумных приборах. Основные электрофизические свойства никеля приведены в таблице 5.12.

Никель легко получается либо в очень чистом виде, либо с легирующими присадками кремния или марганца. Трубки, изготовленные из легированного кремнием никеля, применяются в производстве кернов оксидных катодов. Никель, легированный марганцем (фабричные марки "мангрид" или "гридник"), имеет несколько большую твердость после отжига по сравнению с другими сортами. Поэтому он применяется для изготовления держателей вольфрамовых нитей в лампах накаливания.

Получают никель гидрометаллургически, а особо чистый разложением карбонила никеля. Промышленностью выпускается чистый никель марок Н0, Н1, Н-экстра и некоторых других в виде полос, пластин и проволоки, а также различные сплавы, из которых широкое распространение получил сплав под названием "монель", содержащий, помимо никеля и кобальта, до 30% меди. Мо-

нель обладает высокой прочностью, пластичностью, способностью к сварке и превосходной сопротивляемостью коррозии, он хорошо противостоит действию хлорированных растворителей и составов для травления стекла, хорошо паяется твердыми и мягкими припоями. Различные сорта монеля, в зависимости от состава, могут быть магнитными или немагнитными.

Таблица 5.12

Электрофизические свойства чистого никеля

Плотность, $г/см^3$	8,9
Удельное сопротивление, $мкОм \cdot м$	0,073
Температурный коэффициент сопротивления, $^{\circ}C^{-1}$	0,0065
Относительное удлинение (холоднотянутая, отожженная проволока), %	30 ÷ 50
Температура магнитного превращения (точка Кюри), $^{\circ}C$	358
Магнитное насыщение при $20^{\circ}C$ , $Гс$	6080

Никель и его сплавы, применяющиеся в электротехнических устройствах, легко поддаются любым видам механической обработки, даже в холодном состоянии, отличаются прекрасными коррозионно-стойкими качествами и превосходно выносят различные виды химической технологической обработки. Подборка технохимических свойств никеля приведена в таблице 5.13.

Таблица 5.13

Технохимические свойства чистого никеля

*С сухим воздухом при комнатной температуре: не реагирует.*

*В сухом воздухе при температуре выше  $400^{\circ}C$ : слабое окисление (защитная пленка).*

*С чистым влажным воздухом при комнатной температуре: практически не реагирует.*

*В атмосфере, содержащей серу, при комнатной температуре с относительной влажностью более 70%: потемнение поверхности.*

*С сухим четыреххлористым углеродом: не реагирует.*

*Во влажном четыреххлористом углероде при комнатной температуре: на поверхности появляются голубые и желтые пятна.*

*С трихлорэтиленом: не реагирует.*

*С водой при комнатной температуре: практически не реагирует (коррозия менее 0,003 см/год).*

*С соленой водой при комнатной температуре: реагирует очень слабо (коррозия менее 0,013 см/год).*

*С парами воды при накаливании докрасна: слабая реакция.*

*В соляной или серной кислоте холодной, разбавленной: растворяется со скоростью: в свободной от воздуха HCl-0,125 мм/год; в насыщенной воздухом HCl-2,5 мм/год; в свободной от воздуха H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-0,075 мм/год; в насыщенной воздухом H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 0,75 мм/год.*

*В соляной или серной кислотах теплых, разбавленных: растворяется.*

*В азотной кислоте холодной, разбавленной: быстрое растворение.*

*С царской водкой: быстрая реакция.*

*В HPO<sub>3</sub> холодной, разбавленной: медленное растворение.*

*В HPO<sub>3</sub> горячей, концентрированной: быстрая реакция.*

*В разбавленном растворе плавиковой кислоты при температуре 20-110 °С: 0,25-0,275 мм/год; в безводной плавиковой кислоте при температуре 20-150 °С: 0,05 мм/год.*

*В смеси плавиковой и азотной кислот: быстрое растворение.*

*Со щелочами холодными или горячими: практически не реагирует.*

*В концентрированной уксусной кислоте: сильное взаимодействие.*

Помимо электровакуумной техники никель используется в производстве железо-никелевых аккумуляторов, а также в качестве компонента некоторых проводниковых и магнитных сплавов. В случаях, когда магнитные сплавы используются в виде тонкослойных покрытий, чрезвычайно ценным оказывается свойство никеля образовывать прекрасные гальванические покрытия в чистом виде и совместно с другими металлами. В качестве примера такого сплава можно назвать пермаллой, помимо никеля содержащий 20% железа. Гальванические покрытия чистым никелем и его сплавами широко используются также для защитно-декоративных покрытий изделий из черных и цветных металлов. Практические рецептуры электролитов, для нанесения гальванических покрытий никелем и его сплавами, в большом количестве можно найти в пособиях по галь-



ванотехнике.

**Свинец** - тяжелый металл, плотность  $11,4 \text{ г/см}^3$ , серебристо-серого цвета с температурой плавления  $327^\circ\text{C}$ . Свинец - мягок, пластичен и непрочен, он имеет предел прочности при растяжении всего лишь  $1,6 \text{ кг/мм}^2$  при относительном удлинении более  $55\%$ , он не стоек к вибрации и обладает высоким удельным сопротивлением -  $0,21 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$ , устойчив к действию воды, серной и соляной кислот, но разрушается известью и гниющими органическими веществами. Благодаря стойкости к влаге, нашел широкое применение в кабельной промышленности, для изготовления оболочек кабелей, защищающих изоляцию от проникновения в нее воды, а вследствие легкоплавкости - в производстве плавких вставок, защищающих электрооборудование от токов короткого замыкания. Свинец используется в производстве свинцовых аккумуляторов, входит в состав оловянно-свинцовых припоев - ПОС, используемых при пайке электротехнических изделий; широко применяется для защиты от рентгеновского и других видов жестких излучений. По своим защитным свойствам лист свинца толщиной  $1 \text{ мм}$  эквивалентен слою стали толщиной  $11,5 \text{ мм}$  или слою кирпича толщиной в  $110 \text{ мм}$ . В кабельной технике применяется свинец марок С2 и С3 с содержанием примесей не более  $0,08-0,14\%$ .

**Олово** - легкоплавкий металл белого цвета с температурой плавления  $232^\circ\text{C}$ , подобно свинцу, оно имеет низкие механические свойства - предел прочности при растяжении колеблется от  $1,6$  до  $3,8 \text{ кг/мм}^2$  и высокое удельное сопротивление -  $0,12 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$ . Олово входит в состав бронз и сплавов для пайки.

Тонкая оловянная фольга толщиной  $6-8 \text{ мкм}$  с присадками  $15\%$  свинца и  $1\%$  сурьмы применяется в производстве некоторых типов конденсаторов.

Кроме обычного белого олова, которое кристаллизуется в тетрагональной системе, существует еще серое - порошковое олово. При низкой температуре белое олово переходит в серое, что проявляется в появлении на белом олове серых пятен. Это явление носит название оловянной чумы, которая может сделать изделие, содержащее белое олово полностью не работоспособным. При нагревании серое олово вновь переходит в белое, но следует иметь в виду, что при температурах выше  $160^\circ\text{C}$  белое олово переходит в третью модификацию - ромбическую и становится настолько хрупким, что разбивается при падении.

Оба эти явления уменьшают допустимый диапазон рабочих температур изделий, содержащих оловянные покрытия и изделий, паянных оловом.

Благодаря достаточно высокой химической стойкости олово используют в качестве защитного покрытия других металлов, которое наносится либо гальванически, либо горячим способом - погружением защищаемого изделия в ванну с расплавленным оловом.

**Цинк** - светлый, легкоплавкий металл, имеющий температуру плавления  $420^{\circ}\text{C}$ , весьма хрупкий при комнатной температуре и пластичный при нагревании от  $100$  до  $200^{\circ}\text{C}$ . Удельное сопротивление цинка сравнимо с удельным сопротивлением вольфрама и составляет  $0,059 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$ .

Он используется в производстве гальванических элементов и в качестве составной части латуни, а также в производстве некоторых фотоэлементов, ламп накаливания, для металлизации бумаги при изготовлении малогабаритных металлобумажных конденсаторов и как защитное покрытие черных металлов от коррозии. Промышленностью выпускается несколько марок цинка: ЦВ, Ц0, Ц1. Цинк высокоочищенный (марка ЦВ) содержит не менее  $99,99\%$  цинка и не более  $0,01\%$  в сумме таких примесей, как свинец, железо, кадмий, и медь.

**Кадмий** - серебристо-белый металл, с температурой плавления  $321^{\circ}\text{C}$ , постоянный спутник цинка в рудах. Получают как побочный продукт в металлургии цинка. Используется в электровакуумной технологии при изготовлении некоторых видов фотоэлементов, в производстве гальванических элементов входит в состав ряда легкоплавких припоев, применяющихся в микроэлектронике. Промышленностью выпускается несколько марок: Кд0, Кд1, Кд2. Наиболее высокая степень чистоты кадмия  $99,997\%$ . Основные примеси в кадмии: свинец, железо, цинк и медь.

**Индий и галлий** - нашли применение в качестве легирующих примесей в производстве транзисторов и других полупроводниковых приборов.

**Золото** используется как контактный материал в ответственной аппаратуре и для коррозионно-стойких покрытий выводов некоторых типов полупроводниковых приборов.

**Серебро** используется при производстве слюдяных и керамических конденсаторов, волноводов и контактов, входит в состав некоторых тугоплавких припоев.

**Платина** - металл практически не окисляющийся и стойкий к химическим воздействиям, легко прокатывается в ленты и волочится в тонкую проволоку, диаметром до  $0,001 \text{ мм}$ . Применяется для изготовления термопар на рабочие температуры до  $1600^{\circ}\text{C}$ , а тонкие платиновые нити - для изготовления подвесок особо ответственных электроизмерительных приборов. Благодаря высокой химической стойкости, из платины производятся превосходные контакты, но в этом случае она используется не в чистом виде, а в сплаве с иридием. Платина-иридиевые контакты не окисляются, имеют высокую твердость, малый механический износ, допускают большую частоту включений, но вследствие высокой стоимости применяются только для ответственных целей.

**Палладий** - по свойствам близок к платине и в ряде случаев служит ее

заменителем. В сплавах с медью и серебром используется как контактный материал в производстве герметизированных контактов - герконов.

## 5.5 ПРИПОИ

Припой - специальные сплавы, применяемые при пайке. Пайка-это металлургический процесс соединения нескольких изделий в одно целое с помощью металлической жидкой фазы - припоя. Пайка осуществляется с целью создания механически прочного, иногда герметичного шва, или с целью получения электрического контакта.

При взаимодействии расплавленного припоя и металлов соединяемых изделий происходит образование металлической связи и их взаимная диффузия. Следовательно, состав и структура металла паянного шва будут совершенно иными по сравнению с первоначальным составом припоя. Это означает, что механические и электрические свойства шва будут отличаться не только от свойств соединяемых металлов, но и от свойств припоя.

Конструкционная пайка характеризуется обоими взаимодействиями, т.к. процесс пайки осуществляется высокотемпературными припоями. При монтажной пайке, которая проводится низкотемпературными припоями и протекает в короткий промежуток времени (при монтаже радиоаппаратуры не более трех секунд) взаимодействие припоя и соединяемых металлов заканчивается на этапе образования металлической связи и отличия в свойствах шва и припоя будут менее заметны.

Необходимым условием для образования металлической связи является физическая адсорбция припоя к поверхности соединяемых изделий и хорошая смачиваемость им поверхностей соединяемых изделий.

Возможность смачивания определяется величиной краевого угла смачивания, которая зависит от соотношения сил взаимодействия атомов припоя с твердым металлом и атомами припоя между собой. Если атомы металла и припоя взаимодействуют сильнее, чем атомы припоя между собой, то смачивание будет хорошим. Хотя данных по величинам краевых углов смачивания для различных пар металлов в литературе практически нет, тем не менее замечено, что наилучшим смачиванием обладают металлы, имеющие большую взаимную растворимость. Для улучшения смачиваемости поверхностей соединяемых деталей припоем применяют специальные составы называемые флюсами. Они применяются также для удаления оксидных пленок с паяемых поверхностей и для предотвращения окисления расплавленного припоя.

Для получения прочного и ровного паянного шва, необходимо чтобы

припой хорошо растекался по поверхности соединяемых металлов и возможно полнее заполнял шов. Растекаемость - сложная характеристика припоя, зависящая от многих факторов: поверхностных натяжений на всех границах раздела, сил взаимодействия между атомами металла и припоя, а также сил взаимодействия между атомами припоя, его состава. Не вдаваясь в физику взаимодействий, отметим, что растекаемость пропорциональна смачиваемости и поверхностному натяжению расплава припоя на границе с газом или флюсом.

Качество заполнения шва зависит от капиллярных свойств припоя. Так как зазоры между соединяемыми деталями представляют своего рода капилляры, их необходимо брать по возможности малыми. Тогда, при хороших смачиваемости и растекаемости, обеспечивается высокое качество паянных соединений.

Припои принято делить на два класса: мягкие - припои на оловянных и свинцовых основах и твердые - на медных и серебряных основах. Однако рациональнее подразделять их не по твердости, а по температуре плавления: легкоплавкие - с температурой плавления ниже  $420^{\circ}\text{C}$  и тугоплавкие, имеющие температуру плавления выше  $420^{\circ}\text{C}$ .

Для получения надежного соединения припои должны отвечать следующим требованиям:

Температура плавления припоя должна быть ниже температуры плавления паяемых металлов.

Расплавленный припой должен хорошо смачивать паяемый металл и легко растекаться по его поверхности.

В расплавленном состоянии припой должен обладать хорошей текучестью, которая необходима для качественного заполнения шва.

Припой должен иметь достаточные прочность и пластичность.

В паре с паяемыми металлами припой должен быть коррозионно-устойчивым.

Коэффициенты термического расширения припоя и паяемых металлов должны быть близки.

Припои, применяемые для паяния токопроводящих изделий, должны иметь высокую электропроводность.

В различных электротехнических устройствах применяются как легкоплавкие, так и тугоплавкие припои. Выбор припоя производится с учетом рода паяемых металлов, требуемой механической прочности, электрического сопротивления паянного соединения. Наиболее распространенным легкоплавким припоем являются оловянно-свинцовые сплавы с небольшими добавками сурьмы, содержащие от 18 до 90% олова. Их отличают низкая температура плавления

ния -  $190-277^{\circ}\text{C}$ , высокая растекаемость, узкий температурный интервал кристаллизации, что способствует получению паянных швов высокого качества. Предел прочности при растяжении составляет  $2,8-4,3 \text{ кг/мм}^2$ , удельная проводимость -  $9-13\%$  от удельной проводимости чистой меди. Эти припои применяются при пайке меди и ее сплавов, серебра, оцинкованного железа. В монтажной пайке наиболее распространены припои, содержащие  $50$  и  $61\%$  олова. Отечественной промышленностью выпускается семь марок оловянно-свинцовых припоев, отличающихся друг от друга содержанием олова и сурьмы. Маркируются оловянно-свинцовые припои буквенно-цифровым шифром, который несет информацию о качественном составе припоя и содержании в нем олова. Например, маркировка ПОС-61 означает, припой оловянно-свинцовый с содержанием олова  $61\%$ .

В тех случаях, когда требуется пониженная температура пайки, применяется оловянно-свинцово-кадмиевые припои, которые включают до  $18\%$  кадмия (например, ПОСК-50-припой оловянно-свинцово-кадмиевый, содержащий  $50\%$  олова). Температура плавления кадмиевых припоев, в зависимости от состава, колеблется от  $145$  до  $180^{\circ}\text{C}$ .

В радиоэлектронной промышленности при групповой пайке многослойных, так называемых сэндвичных элементов, часто возникает необходимость в наборе ряда низкотемпературных припоев с различными температурами плавления, чтобы обеспечить последовательную пайку. Одним из таких "наборов" припоев являются сплавы олово-висмут, олово-кадмий, олово-индий. На соединяемые проводники элементов эти сплавы наносятся гальваническим способом, а после совмещения элементов и их нагрева, гальванические осадки сплавов расплавляются и осуществляется соединение элементов. Такая технология существенно снижает расход дорогостоящих припоев, позволяет наносить слой припоя строго контролируемой толщины, повышает культуру производства, устраняя с рабочего места монтажника ванну с расплавленным металлом.

Высокотемпературные припои используются для получения паянных соединений высокой прочности, работающих при повышенных температурах. В зависимости от основных металлов, входящих в состав сплава они подразделяются на семь групп: меднофосфорные, серебряные, алюминиевые, никелевые, золотые, магниевые, чисто медные и медно-цинковые припои.

Наиболее распространенными из них являются медно-цинковые (ПМЦ) и серебряные (ПСр) припои. Промышленность выпускает медно-цинковые припои трех составов с содержанием меди  $36$ ,  $48$  и  $54\%$  (ПМЦ-36, ПМЦ-48 и ПМЦ-54). Они имеют температуру плавления  $825-880^{\circ}\text{C}$ , предел прочности при растяжении около  $22 \text{ кг/мм}^2$ , применяются для паяния изделий из меди, медных

сплавов и стали, не подвергающимся при работе ударным нагрузкам, вибрации и изгибу.

Серебряные припои представляют собой сплавы серебра с медью, содержащие от 10 (ПСр-10) до 72% (ПСр-72) серебра. Промышленностью выпускается 16 видов серебряных припоев, некоторые марки содержат добавки цинка, фосфора, олова или никеля. Температура плавления серебряных припоев, в зависимости от состава, лежит в диапазоне 720- 763 °С, а предел прочности при растяжении - 28-35 кг/мм<sup>2</sup>. Швы, паянные серебряным припоем хорошо сопротивляются ударным и вибрационным нагрузкам, выдерживают значительные изгибающие деформации. Применяются для паяния меди и ее сплавов, вольфрама, молибдена, благородных металлов, а также черных металлов.

## 6. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Полупроводники - группа веществ с электронной проводимостью, удельное сопротивление которых при нормальной температуре лежит между удельными сопротивлениями проводников и диэлектриков.

Удельное сопротивление различных проводников лежит в пределах  $10^{-6}$ - $10^{-3}$ , полупроводников -  $10^{-4}$ - $10^{10}$ , диэлектриков -  $10^9$ - $10^{18}$  Ом·см.

Однако, количественная оценка электропроводности не является основным признаком, выделяющим полупроводники в особую группу веществ. Электропроводность полупроводников качественно отличается от электропроводности проводников.

Основные свойства полупроводников, резко отличающие их от проводников, следующие:

Отличные от проводников характер и степень зависимости электропроводности от температуры.

Сильное влияние ничтожных количеств примесей на электропроводность полупроводников.

Чувствительность электропроводности полупроводников к различного рода излучениям.

### 6.1. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ. СОБСТВЕННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

Как было установлено при рассмотрении основ зонной теории, зоны проводимости и валентные зоны в металлах соприкасаются или перекрываются. Поэтому, в процессе переноса тока в металлах участвуют все валентные электроны, число которых равно числу атомов в данном объеме металла, для металлов со степенью окисления  $+1$ , или больше - для металлов, степень окисления которых больше единицы. В полупроводниках, например в германии и кремнии, внешняя электронная оболочка атома образована четырьмя электронами: у кремния это  $3s^2$  и  $3p^2$ , у германия -  $4s^2$  и  $4p^2$ .

Каждый из электронов образует с четырьмя соседними атомами ковалентные связи, которые являются очень устойчивыми.

Как видно из рис.9 каждый из электронов принадлежит одному из сосед-

них атомов. Такая пара электронов жестко связана со своей парой атомов и не может перемещаться в объеме полупроводника. Возвращаясь к зонной теории можно сказать, что в этом случае, валентная зона заполнена полностью, а зона проводимости свободна, т.е. в полупроводнике не должно быть свободных носителей заряда, и он должен быть хорошим изолятором.

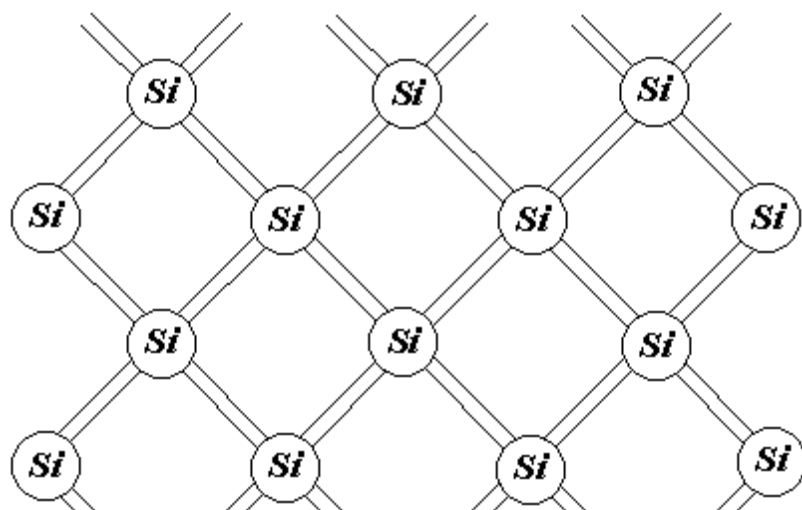


Рис.9. Структура ковалентных связей в кристалле кремния.

нейтральность, однако считать его положительно заряженным ионом нельзя, т.к. ушедший электрон принадлежал двум атомам сразу. Появившийся положительный заряд удобнее относить не к атому, а к дефектной связи, оставленной электроном. Такой положительный заряд называется дыркой.

*Дырка - это вакантное место, которое может быть занято одним из валентных электронов соседних связей в валентной зоне.*

Переход валентного электрона соседних связей на образовавшуюся дефектную связь не требует больших энергий и осуществляется легко. В результате такого перехода, образуется новая дефектная связь в другом месте кристалла, а первая - перестает быть дефектной. Иными словами, дефектная связь или дырка будет двигаться по кристаллу. При наложении внешнего поля это движение станет направленным и по кристаллу потечет ток.

Следовательно, нарушение ковалентной связи, за счет внешнего энерге-

Для полупроводника при температуре близкой к абсолютному нулю, так оно и есть. При повышении температуры, энергия теплового движения оказывается достаточной, для того чтобы некоторые электроны оторвались от атомов, т.е. перешли бы на более высокие энергетические уровни, которые есть, только в зоне проводимости.

Уход электрона от своего атома нарушает его



тического воздействия, приводит к появлению в полупроводнике двух свободных носителей заряда: электрона и дырки.

*Проводимость, возникающая в кристалле полупроводника за счет нарушения валентных связей называется собственной.*

С повышением температуры количество генерируемых пар электрон-дырка будет возрастать, соответственно увеличится и электропроводность полупроводника. В то же время количество электронов, перешедших в зону проводимости и ставшими свободными, остается все же во много миллионов раз меньше числа атомов. Например, в германии при комнатной температуре количество свободных электронов составляет всего лишь  $1 \cdot 10^{-7}\%$  от числа атомов.

Таким образом число свободных носителей зарядов в полупроводниках во много раз меньше, чем в металлах. Этим объясняется количественное различие в электропроводности металлов и полупроводников.

В металлах свободные носители имеются в неизменном количестве при любой температуре. В полупроводнике свободные носители появляются только при условии сообщения энергии извне. В этом проявляется качественное отличие электропроводности полупроводников от электропроводности металлов.

## 6.2. ПРИМЕСНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВ. ДОНОРЫ И АКЦЕПТОРЫ

Характерной чертой полупроводников является их сильная чувствительность к примесям. Если в структуру идеального полупроводника ввести атом, относящийся к пятой группе периодической системы элементов, например сурьму или мышьяк, то четыре его электрона займут места в связях с соседними атомами полупроводника, а пятый - окажется как бы лишним.

Такой избыточный электрон оказывается связанным со своим атомом значительно слабее. Для того чтобы оторвать его от атома и превратить в носитель заряда требуется значительно меньшее количество энергии, чем для высвобождения электрона из ковалентной связи. В зонной модели это означает, что для того, чтобы перевести такой электрон в зону проводимости, необходима меньшая энергия, чем та которая определяется шириной запрещенной зоны. Это, в свою очередь, означает, что уровни энергии на которых будут находиться такие электроны, должны располагаться в запрещенной зоне вблизи дна зоны

проводимости, рис.10.

При очень низких температурах избыточные электроны находятся на этих уровнях, но уже при незначительном повышении температуры получают достаточное для перехода в зону проводимости, количество энергии.

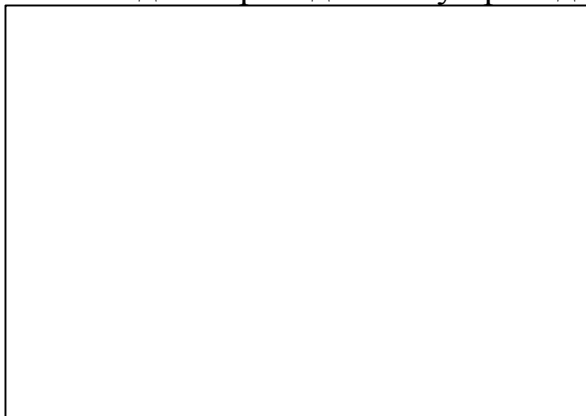


Рис.10. Структура энергетических зон донорного полупроводника

Количество энергии необходимое для переброса такого электрона в зону проводимости называется энергией активации примеси. Уход электрона от атома примеси превращает его в положительный ион, однако он прочно связан оставшимися связями с кристаллической решеткой и не будет перемещаться подобно дырке.

Таким образом, появление в кристаллической решетке полупроводника примесного атома пятой группы приводит к появлению в зоне проводимости свободного электрона, который, при своем появлении в зоне проводимости, не оставляет вакансии в валентной зоне. Его существование не связано с одновременным существованием дырки.

Увеличивая содержание атомов примеси, можно, тем самым, увеличивать содержание свободных электронов в полупроводнике, не увеличивая при этом содержание дырок. Присутствие примесей может изменять электропроводность полупроводника в десятки и сотни тысяч раз.

Например, если в германий ввести  $0,001\%$  мышьяка, его электропроводность возрастет в  $10000$  раз. При этом доля собственной проводимости становится настолько ничтожной, что ею можно практически пренебречь и считать проводимость чисто примесной.

Если концентрация электронов существенно превысит концентрацию дырок, то можно считать, что в данном кристалле ток в основном переносится электронами. Другими словами, электроны в этом случае будут основными носителями заряда, а дырки - неосновными.

*Примеси, способные отдавать электроны в зону проводимости, называются донорными примесями, или просто донорами.*

Если в кристаллическую решетку полупроводника ввести атом элемента третьей группы, например индий, который на внешней энергетическом уровне имеет три электрона -  $5s^2$  и  $5p^1$ , то в кристаллической решетке кремния или германия атом индия образует только три заполненные ковалентные связи, а четвертая связь останется незаполненной.

При небольшом тепловом возбуждении электрон одной из соседних связей может перейти в эту дефектную связь. Во внешнем энергетическом уровне индия появится лишний электрон, и атом индия превратится в отрицательный ион. Нарушится нейтральность и той связи, с которой электрон перешел в дефектную связь индия. В этой связи появится положительный заряд-дырка. Увеличивая концентрацию индия, можно повысить концентрацию дырок. При достаточно высокой концентрации примесей элементов третьей группы дырки станут основными носителями, а электроны неосновными.

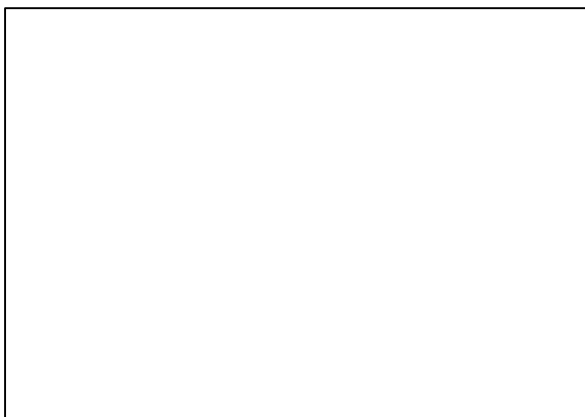


Рис.11. Структура энергетических зон акцепторного полупроводника

Так как переход электронов из валентных связей к атому индия требует энергий несравненно меньших, чем ширина запрещенной зоны, то это означает, что уровни энергии на которые переходят эти электроны, должны располагаться в запрещенной зоне, вблизи потолка валентной зоны, рис.11.

При низких температурах эти уровни остаются свободными. При небольшом повышении температуры один из валентных электронов покидает валентную зону и занимает уровень примеси, оставляя после себя в валентной зоне дырку.

Энергия, которую необходимо сообщить валентному электрону, для того

чтобы перевести его из валентной зоны на примесной уровень, также называется энергией активации примесей.

*Примеси, способные принимать на свои энергетические уровни валентные электроны, называются акцепторными примесями, или просто акцепторами.*

В заключение следует отметить, что все рассмотренные процессы обратимы, и наряду с переходом электронов с нижних уровней на более высокие происходят и обратные переходы. Электроны при этом теряют энергию, отдавая ее кристаллической решетке или излучая. Особое внимание следует обратить на то, что одновременно с генерацией пар "электрон-дырка" происходит и обратный процесс восстановления порушенных связей. Свободный электрон при этом возвращается в нарушенную связь, а пара "электрон-дырка" исчезают. Этот процесс носит название рекомбинации.

### 6.3. НЕКОТОРЫЕ ИТОГИ И ВЫВОДЫ

В проводниках концентрация свободных носителей заряда есть величина постоянная и не зависит от температуры. Электропроводность полупроводников возникает только за счет нарушения ковалентных связей в кристалле и генерации пары электрон-дырка в результате внешнего энергетического воздействия.

Концентрация свободных носителей заряда в полупроводнике, оставаясь в миллионы раз меньше концентрации свободных носителей в проводниках, увеличивается при возрастании температуры, что приводит к росту электропроводности.

Донорные примеси, за счет эмиссии электронов с донорных уровней в зону проводимости, обеспечивают электронную проводимость полупроводника.

Полупроводники, в которых основными носителями заряда являются электроны, называются электронными, или полупроводниками "n"-типа. Акцепторные примеси, принимая валентные электроны на акцепторные уровни, приводят к появлению в полупроводнике дырочной проводимости.

Полупроводники, в которых основными носителями заряда являются

дырки, называются дырочными полупроводниками, или полупроводниками "p"- типа.

#### 6.4. ШИРИНА ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ И КОНЦЕНТРАЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ

Вероятность того, что состояние с энергией  $E$  занято электроном, выражается функцией распределения Ферми-Дирака:

$$f_n(E) = \frac{1}{\exp[(E - E_F) / kT] + 1} \quad (6.1)$$

Нетрудно представить, что имеется только две возможности:

Уровень занят электроном;

Уровень не занят электроном.

Вероятность того, что уровень не занят электроном - есть вероятность нахождения на нем дырки.

Следовательно,

$$f_n(E) + f_p(E) = 1 \quad (6.2)$$

Тогда,

$$f_p(E) = \frac{1}{\exp[(E_F - E) / kT] + 1} \quad (6.3)$$

где,  $f_n(E)$  - вероятность нахождения электрона на уровне с энергией  $E$ ,

$f_p(E)$  - вероятность нахождения дырки на уровне с энергией  $E$ ,

$E_F$  - энергия уровня Ферми,

$k$  - постоянная Больцмана,

$T$  - абсолютная температура.

В тех случаях, когда

$$[(E_F - E) / k \cdot T] > 2-3 \quad (6.4)$$

или

$$[(E - E_F)/k \cdot T] > 2-3 \quad (6.5)$$

единицей в знаменателе формулы 6.3 можно пренебречь, и тогда

$$f_n(E) \sim \exp[(E_F - E)/k \cdot T] \quad (6.6)$$

$$f_p(E) \sim \exp[(E - E_F)/k \cdot T] \quad (6.7)$$

Последние выражения представляют собой классическое распределение Максвелла-Больцмана, применимое в кинетической теории идеального газа.

Следовательно, электронный газ в полупроводниках подчиняется кинетической теории, а энергия электронов должна расти пропорционально  $3/2 \cdot kT$ .

Как отмечалось ранее, электроны проводимости могут рекомбинировать с дырками, вероятность рекомбинации пропорциональна числу столкновений электронов с дырками. Тогда скорость рекомбинации будет пропорциональна квадрату концентрации электронов.

$$(dn/dt)_{рек.} = -R \cdot n^2 \quad (6.8)$$

- \* где,  $n$  - концентрация электронов в зоне проводимости;  
 $R$  - константа; знак "-" означает, что концентрация электронов в зоне проводимости в результате рекомбинации уменьшается.

Образование пары "электрон-дырка" пропорционально концентрации электронов  $N_v$ , которые могут возбуждаться, т.е.

$$N_v = N - n,$$

а также вероятности перехода электрона из валентной зоны с уровня с энергией  $E_v$  в зону проводимости на уровень с энергией  $E_c$ , т.е.

$$n_o = K \cdot (N - n) \cdot \exp[(E_F - E_c)/kT] \quad (6.9)$$

и аналогично для дырок,

$$p_o = K \cdot (N - n) \cdot \exp[(E_v - E_F)/kT] \quad (6.10)$$

- \* где,  $N$  - число валентных электронов в  $1 \text{ м}^3$  полупроводника;  
 $n_o$  и  $p_o$  - число электронов и дырок, образующихся в результате возбуждения;

- \* $E_c$  - энергия дна зоны проводимости;
- \* $E_v$  - энергия потолка валентной зоны;
- \* $K$  - константа.

Так как в равновесии кристалл электронейтрален, то

$$n_o = p_o$$

и тогда, приравнивая правые части уравнений 6.9 и 6.10, получим

$$E_F - E_c = E_v - E_F$$

отсюда,

$$E_F = \frac{E_v + E_c}{2} \quad (6.11)$$

т.е. уровень Ферми для собственного полупроводника лежит посередине запрещенной зоны.

Подставляя 6.11 в 6.9 и 6.10 будем иметь,

$$n_o = K \cdot (N - n) \cdot \exp[(E_v - E_c)/2 \cdot kT] \quad (6.12)$$

$$p_o = K \cdot (N - n) \cdot \exp[(E_v - E_c)/2 \cdot kT] \quad (6.13)$$

Обозначим

$$E_c - E_v = \Delta E \quad (6.14)$$

$\Delta E$  - ширина запрещенной зоны, тогда окончательно для концентраций электронов и дырок будем иметь,

$$n_o = K \cdot (N - n) \cdot \exp[-\Delta E / 2 \cdot kT] \quad (6.15)$$

$$p_o = K \cdot (N - n) \cdot \exp[-\Delta E / 2 \cdot kT] \quad (6.16)$$

Постоянная, входящая в выражения концентраций 6.15 и 6.16, зависит от температуры, она приблизительно равна

$$K = 5 \cdot 10^{21} \cdot T^{3/2}$$

и тогда

$$n_o = 5 \cdot 10^{21} \cdot T^{3/2} \cdot (N - n) \cdot \exp[-\Delta E / 2 \cdot kT] \quad (6.17)$$

$$p_o = 5 \cdot 10^{21} \cdot T^{3/2} \cdot (N - n) \cdot \exp[-\Delta E / 2 \cdot kT] \quad (6.18)$$

Оценим концентрацию носителей в полупроводнике с шириной запрещенной зоны  $1 \text{ эВ}$ , при температуре  $300 \text{ }^\circ\text{K}$ .

В этом случае,  $kT \sim 0,025 \text{ эВ}$ ,  $(\Delta E / 2 \cdot kT) \sim 20$ , тогда  $n_o = 5,35 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$ , а число атомов в  $1 \text{ м}^3$  приблизительно  $5 \cdot 10^{28}$ . Следовательно, при комнатной температуре в зону проводимости попадает за счет теплового движения только очень небольшая часть валентных электронов, приблизительно  $1,07 \cdot 10^{-10}\%$ .

Температурная зависимость концентраций электронов и дырок определяется в основном экспонентой, входящей в уравнения 6.17, 6.18, зависимость от предэкспоненциального множителя -  $T^{3/2}$  - слабая.

Связь между концентрацией электронов и температурой графически может быть выражена прямой линией в координатах:  $\lg(n_o \cdot T^{-3/2}) = f(1/T)$  (рис.12).

Тогда угол наклона прямой с горизонтальной осью может быть определен из соотношения:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta E}{2k} \quad (6.19)$$

и отсюда легко определить ширину запрещенной зоны.

Как показано, при рассмотрении физической природы проводимости, электропроводность вещества пропорциональна концентрации носителей. Так как концентрация носителей в полупроводнике уменьшается с увеличением ширины запрещенной зоны, то и электропроводность полупроводников должна очень сильно зависеть от ширины запрещенной зоны. Эта зависимость иллюстрируется данными, приведенными в таблице 6.1.



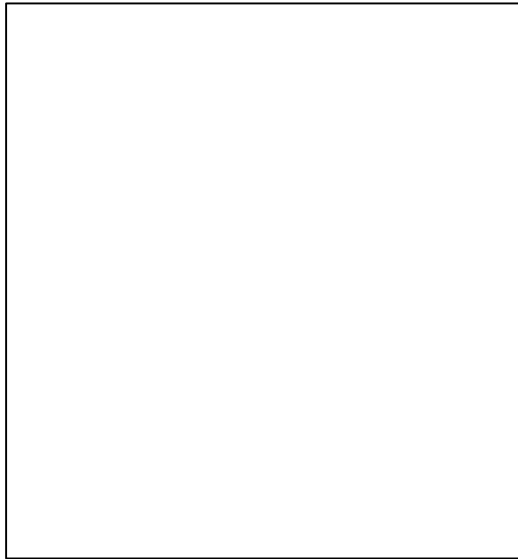


Рис.12. Зависимость концентрации электронов проводимости от обратной температуры

Таблица 6.1  
Зависимость удельного сопротивления некоторых полупроводниковых материалов от ширины запрещенной зоны.

Материал	Алмаз	<i>Si</i>	<i>Ge</i>	серое <i>Sn</i>
$\Delta E, \text{эВ}$	5,2	1,21	0,75	0,08
$\rho, \text{Ом}\cdot\text{м}$	$10^{14}$	$3 \cdot 10^3$	0,47	$2 \cdot 10^{-6}$

Все материалы приведенные в табл. 6.1 имеют структуру алмаза.

### 6.5. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СОБСТВЕННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

При рассмотрении физики электропроводности было установлено, что удельная электропроводность металлов определяется концентрацией электронов проводимости и временем их релаксации.

Электропроводность полупроводников будет определяться аналогично, с той только разницей, что в случае полупроводников необходимо принимать во внимание существование двух типов носителей - электронов и дырок.

$$\sigma = \frac{n \cdot e^2 \cdot \tau}{m}$$

Если концентрацию электронов в полупроводнике обозначить "n", а кон-

центрацию дырок -"p", тогда можно записать следующее уравнение электропроводности:

$$\sigma = \frac{n \cdot e^2 \cdot \tau_e}{m_e} + \frac{p \cdot e^2 \cdot \tau_p}{m_p} \quad (6.20)$$

Здесь  $\tau_e$  и  $\tau_p$  - времена релаксации электронов и дырок, а  $m_e$  и  $m_p$  - эффективные массы электронов и дырок.

(Эффективная масса - кажущаяся масса, и хотя дырка реально - это вакансия и массы не имеет, но при описании движения этой вакансии классическим уравнением Ньютона это понятие приходится вводить.)

Так как в собственном полупроводнике число дырок в валентной зоне равно числу электронов в зоне проводимости, уравнение 6.20 можно переписать в ином виде:

$$\sigma = n \cdot e^2 \cdot \left( \frac{\tau_e}{m_e} + \frac{\tau_p}{m_p} \right) \quad (6.21)$$

А поскольку

$$\mu_e = \frac{e \cdot \tau_e}{m_e} \quad \text{и} \quad \mu_p = \frac{e \cdot \tau_p}{m_p} \quad (6.22)$$

где  $\mu_e$  и  $\mu_p$  - подвижности электронов и дырок соответственно, то уравнение 6.20 можно представить в следующем виде:

$$\sigma = e \cdot n \cdot (\mu_e + \mu_p) \quad (6.23)$$

Времена релаксации  $\tau_e$  и  $\tau_p$  в собственном полупроводнике соответствуют главным образом рассеянию на колебаниях решетки и пропорциональны  $T^{3/2}$ .

Как видно из уравнения 6.23, при фиксированной температуре электропроводность определяется, в основном, концентрацией носителей, которая пропорциональна экспоненциальному множителю " $\exp(-\Delta E / 2 \cdot kT)$ ", следовательно, и электропроводность должна быть пропорциональна этой величине, т.е.

$$\sigma = Const \cdot \exp(-\Delta E / 2 \cdot kT) \quad (6.24)$$

Прологарифмировав обе части уравнения 6.24, получим:

$$\ln \sigma = \ln Const - \frac{\Delta E}{2k} \cdot \frac{1}{T} \quad (6.25)$$

График зависимости  $\ln \sigma = f(1/T)$  представляет собой прямую линию, построив которую легко определить ширину запрещенной зоны -  $\Delta E$ .

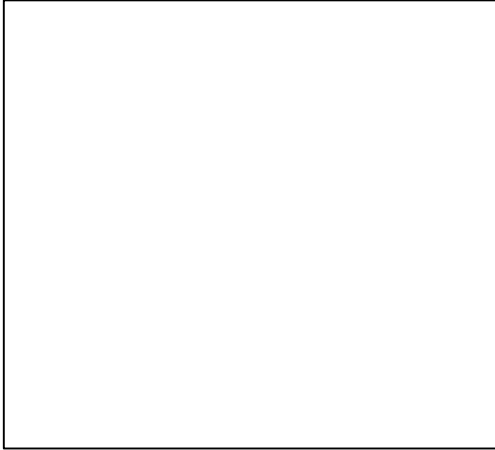


Рис.13. Зависимость электропроводности кремния и германия от температуры.

Определенная по таким графикам ширина запрещенной зоны кремния и германия дала возможность определить концентрации носителей и их подвижности в зависимости от температуры. Для германия они выражаются следующими соотношениями:

$$n = p = 2 \cdot 10^{22} \cdot T^{3/2} \cdot 10^{-3700/T} \quad (6.26)$$

$$\mu_e = 3,5 \cdot 10^3 \cdot T^{-1,68} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с} \quad (6.27)$$

$$\mu_p = 9,1 \cdot 10^4 \cdot T^{-2,3} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с} \quad (6.28)$$

При комнатной температуре подвижности электронов и дырок в германии составляют соответственно  $0,38$  и  $0,18 \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ .

## 6.6. КОНЦЕНТРАЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ В n ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Допустим что в  $1 \text{ м}^3$  полупроводника имеется  $N_D$  атомов донорной примеси, а температура достаточно низкая и переход электронов из валентной зоны в зону проводимости не происходит. Пусть, при температуре  $T$ ,  $n$ -донорных центров ионизированы. Тогда число неионизированных донорных центров бу-

дет " $N_D - n$ ".

При отсутствии внешнего поля, возможен переход электронов с донорных уровней в зону проводимости и наоборот. При обратных переходах электроны будут рекомбинировать с ионизированными донорными центрами. Очевидно, что скорость рекомбинации будет пропорциональна концентрации электронов в зоне проводимости и концентрации ионизированных доноров, которые равны друг другу.

$$(dn/dt)_{рек.} = -B \cdot n^2 \quad (6.29)$$

Скорость возбуждения электронов из неионизированных донорных центров пропорциональна концентрации этих центров:

$$(dn/dt)_{ион.} = C \cdot (N_D - n) \quad (6.30)$$

здесь  $B$  и  $C$  - константы. В отсутствие внешнего поля, быстро устанавливается равновесие, при котором скорости рекомбинации и ионизации будут равны, т.е.

$$C \cdot (N_D - n) = -B \cdot n^2$$

Отсюда следует, что

$$\frac{n^2}{N_D - n} = Const \quad (6.31)$$

Аналогично случаю с собственным полупроводником можно показать, что константа пропорциональна " $\exp(-E_i / k \cdot T)$ ", тогда уравнение 6.31 будет иметь следующий вид:

$$\frac{n^2}{N_D - n} \approx \exp(-E_i / kT) \quad (6.32)$$

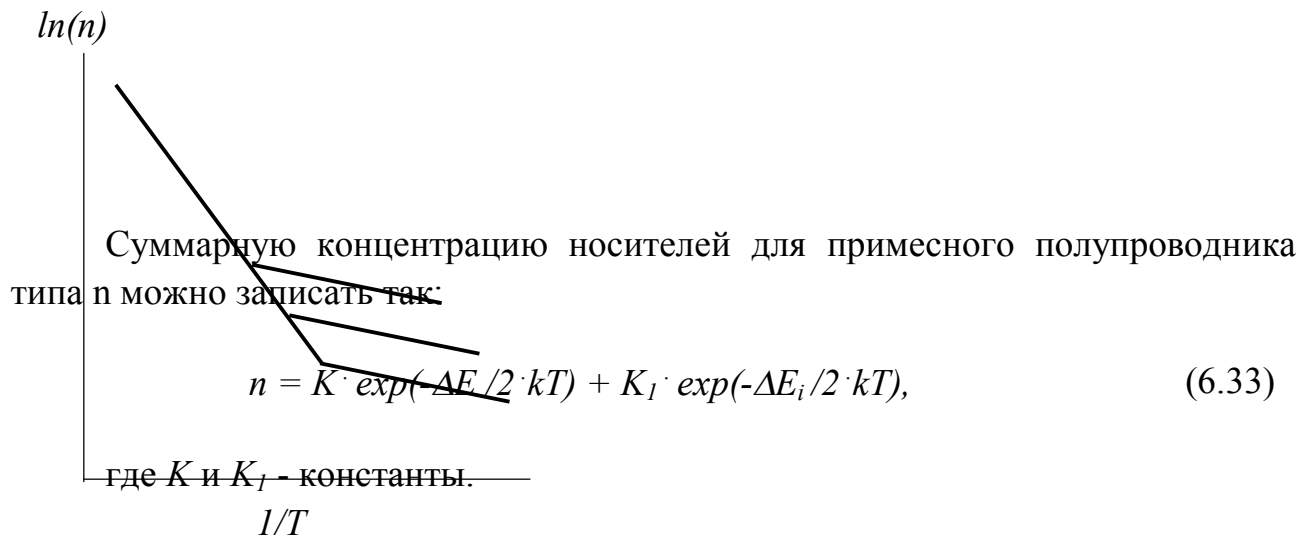
где  $E_i$  - энергия ионизации примеси.

Из выражения (6.32) видно, что при увеличении температуры концентрация носителей растет по экспоненте. Когда  $kT > E_i$ , тогда  $n = N_D$ , т.е. все примеси истощены, что можно наблюдать уже при комнатной температуре. При более высоких температурах начинается переход собственных электронов полупроводника из валентной зоны в зону проводимости.

В области низких температур концентрация электронов проводимости оп-

ределяется концентрацией доноров, и угол наклона характеристики позволяет определить энергию активации донорных примесей. При высокой температуре полупроводник вступает в область собственной проводимости, и т.к. валентных электронов значительно больше, то концентрация электронов в зоне проводимости будет определяться в основном переходами из валентной зоны.

Рис.14. Концентрация носителей в n полупроводнике зависимости от температуры.



## 6.7. ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ

Практическое применение зависимостей, полученных при изложении физической природы проводимости полупроводников, рассмотрим на примере расчета удельного сопротивления донорного полупроводника.

**Пример.** В образце германия содержится  $n_{sb} = 1 \cdot 10^{-2}$  атомных процентов примесей сурьмы. Полагая, что при температуре  $27^\circ\text{C}$  все атомы сурьмы ионизированы, вычислите концентрации электронов и дырок  $n_e$  и  $n_p$ , а также удельное сопротивление германия при температуре  $27^\circ\text{C}$ , считая что концен-

трация электронов определяется только донорными центрами, один кубический метр германия содержит  $N = 5 \cdot 10^{28}$  атомов, подвижности электронов и дырок соответственно равны  $\mu_e = 0,38$  и  $\mu_p = 0,18$   $\text{pp м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , а концентрация носителей в собственном германии при тех же условиях составляет  $n_i = 2,39 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$ .

1. Находим концентрацию примесных атомов сурьмы.

$$N_{sb} = (N \cdot n_{sb})/100$$

$$N_{sb} = (5 \cdot 10^{28} \cdot 1 \cdot 10^{-2})/100 = 5 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$$

2. Так как атомы примеси ионизированы полностью, то концентрация электронов в зоне проводимости равна концентрации примесных атомов сурьмы.

$$n_e = N_{sb} = 5 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$$

3. Находим концентрацию дырок, учитывая, что  $n_i^2 = n_e \cdot n_p$ .

$$n_p = n_i^2/n_e = [(2,39)^2 \cdot 10^{38}]/(5 \cdot 10^{24}) = 1,14 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-3}$$

4. Находим удельное сопротивление образца германия. Так как концентрация дырок на 10 порядков меньше концентрации электронов, а подвижности величины одного порядка, вклад дырок в электропроводность можно не учитывать и тогда выражение, описывающее удельное сопротивление примет следующий вид:

$$\rho = 1/n_e \cdot m_e \cdot e$$

$$\rho = 1/(5 \cdot 10^{24} \cdot 0,38 \cdot 1,601 \cdot 10^{-19}) = 0,32 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}$$

Последующие задачи решите самостоятельно.

**Задача 1.** Удельное сопротивление собственного германия при температуре  $27^\circ\text{C}$  равно  $0,47 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ . Полагая, что подвижности электронов и дырок соответственно равны  $0,38$  и  $0,18 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , вычислите  $n_i$  - концентрацию носителей собственного полупроводника при температуре  $27^\circ\text{C}$ .

**Ответ.** Концентрация носителей собственного германия при  $t = 27^\circ\text{C}$   $n_i = 2,37 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$ .

**Задача 2.** Удельное сопротивление собственного кремния при температуре  $27^\circ\text{C}$  равно  $300 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ . Полагая, что подвижности электронов и дырок равны  $0,17$  и  $0,035 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , вычислите  $n_i$  - концентрацию носителей собственного полупроводника при температуре  $27^\circ\text{C}$ .

**Ответ.** Концентрация носителей собственного кремния при температуре  $27^\circ\text{C}$   $n_i = 1,01 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$ .

**Задача 3.** Подвижность электронов в антимониде индия равна  $6 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , а подвижность дырок  $0,2 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . При температуре  $300^\circ\text{K}$  удельное сопротивление антимонида индия равно  $2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ . Полагая, что полупроводник собственный, найдите концентрацию  $n_i$  собственных носителей тока при

температуре  $300^{\circ}\text{K}$ .

**Ответ.** Концентрация собственных носителей антимонида индия при температуре  $300^{\circ}\text{K}$   $0,5 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ .

**Задача 4.** Подвижность электронов в антимониде галлия равна  $0,3 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , а подвижность дырок  $0,1 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Удельное сопротивление антимонида галлия при температуре  $300^{\circ}\text{K}$  равно  $2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ . Полагая, что полупроводник собственный, найдите концентрацию  $n_i$  собственных носителей тока при температуре  $300^{\circ}\text{K}$ . Сравните полученный результат с ответом предыдущей задачи и объясните, как полученные результаты согласуются с тем, что ширина запрещенной зоны у антимонида галлия и антимонида индия равны соответственно  $0,8$  и  $0,2 \text{ эВ}$ ?

**Ответ.** Концентрация собственных носителей у антимонида галлия при температуре  $300^{\circ}\text{K}$   $0,78 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ .

## 6.8. ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Германий.** Природное сырье в результате химической переработки переводится в четыреххлористый германий -  $\text{GeCl}_4$ , который дальнейшей переработкой переводится в двуокись -  $\text{GeO}_2$ . Двуокись германия восстанавливается водородом до порошкового германия, который, после травления, сплавляется в слитки. Слитки помещаются в графитовые тигли и подвергаются очистке методом зонной плавки, а затем из расплава очищенного германия вытягивается монокристалл.

Монокристаллический германий используется в производстве полупроводниковых приборов: различной мощности вентилях, транзисторах, счетчиках ядерных частиц, фоторезисторах, датчиков Холла, которые используются в приборах для измерения напряженности магнитных полей.

Некоторые константы монокристаллического германия приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2

Некоторые важнейшие свойства германия.

Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	5,3
Удельное сопротивление, $\text{Ом} \cdot \text{см}$	68

Ширина запрещенной зоны, эВ	0,72
Предельно допустимые температуры, °С	- 60 ÷ 70

В маркировке готового монокристаллического германия использован буквенно-цифровой шифр, содержащий три буквы и дробное число, например - ГЭС 0,3/0,2.

Первая буква марки означает материал, вторая буква - тип проводимости, третья буква - элемент, которым германий легирован (С - сурьма, Г - галлий, И - индий). Числитель дроби означает удельное сопротивление материала в Ом·см, а знаменатель диффузионную длину неосновных носителей в мм, т.е. расстояние, на котором избыточная концентрация неосновных носителей, возникшая под действием внешнего возбуждения, уменьшается вследствие рекомбинаций в "е" раз.

Следовательно, марка ГЭС 0,3/0,2 означает: германий электронный, легированный сурьмой имеет удельное сопротивление 0,3 Ом·см и диффузионную длину дырок - 0,2 мм.

**Кремний.** В промышленности получают восстанавливая четыреххлористый кремний -  $SiCl_4$  парами цинка при температуре  $\sim 1000^\circ C$ , в защитной атмосфере. Далее кремний проходит такую же обработку, что и германий, только зонная плавка проводится без тигля, так как кремний реагирует с графитом. Маркировка монокристаллического кремния строится по тем же принципам, что и германия, например - КЭФ 0,3/0,1. Эта запись означает: кремний электронный, легированный фосфором, удельное сопротивление - 0,3 Ом·см, диффузионная длина неосновных носителей - 0,1 мм.

Используется монокристаллический кремний в производстве вентилях, транзисторов, интегральных схем.

Верхний предел рабочих температур у полупроводниковых приборов, изготовленных из кремния, выше чем у приборов изготовленных из германия и в зависимости от степени очистки может достигать 120-200 °С.

**Соединения типа  $A^{III}B^V$ .** Они дают более широкие возможности выбора параметров исходного материала, таких как ширина запрещенной зоны и подвижность носителей при создании полупроводниковых приборов. Из наиболее общих свойств, характерных для всех соединений этого типа, можно отметить следующие:

- температура плавления этих соединений понижается с ростом суммарного атомного номера;
- температура плавления понижается с ростом суммарной атомной массы;



- точки плавления этих соединений лежат выше температур плавления элементов, входящих в соединение, за исключением антимонида индия, у которого температура плавления лежит между температурами плавления индия и сурьмы;
- ширина запрещенной зоны уменьшается с увеличением суммарной атомной массы и суммарного номера элементов, входящих в соединение;
- между шириной запрещенной зоны и температурой плавления имеется прямая пропорциональность;
- с уменьшением ширины запрещенной зоны, в пределах каждой группы соединений, наблюдается рост подвижностей носителей;
- абсолютное значение подвижности электронов превышает абсолютное значение подвижности дырок.

Наибольшее практическое значение в настоящее время имеют арсенид галлия и антимонид индия. Основным методом их получения является непосредственное взаимодействие компонентов в вакууме или в защитной атмосфере инертного газа.

Ширина запрещенной зоны арсенида галлия превышает ширину запрещенной зоны германия и кремния, а подвижность электронов выше, чем у германия и кремния, подвижность дырок - такая же, как у кремния. Цинк, кадмий и медь являются акцепторами, уровни которых лежат выше потолка валентной зоны от 0,08 до 0,37 эВ. Донорными примесями для арсенида галлия являются сера, селен и теллур, а также элементы четвертой группы при низких концентрациях, когда в кристаллической решетке они замещают атомы галлия. При больших концентрациях, они становятся нейтральными примесями, так как входят в решетку парами, замещая и галлий, и мышьяк.

Арсенид галлия используется в производстве фотоэлементов с высоким коэффициентом полезного действия, дозиметров рентгеновского излучения, туннельных диодов, полупроводниковых лазеров.

Предельно допустимая температура приборов на основе арсенида галлия - 450 °С.

**Антимонид индия** - *InSb* по сравнению с другими полупроводниковыми материалами отличается очень высокой подвижностью электронов, ширина запрещенной зоны невелика и составляет порядка 0,2 эВ, поэтому уже при комнатной температуре проводимость его становится собственной, а не примесной.

Получают антимонид индия сплавлением в стехиометрическом соотношении индия и сурьмы, полученный сплав проходит зонную очистку, после которой из него вытягивают монокристалл. Антимонид индия используется в

производстве фотоэлементов высокой чувствительности, термоэлектрических генераторов и холодильников.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твердого тела. М.: Мир, 1966, 567 с.
2. Киттель Ч. Физика твердого тела. М.: Физматгиз, 1963, 696 с.
3. Деккер А. Физика электротехнических материалов. М., Л.: Госэнергоиздат, 1962, 255 с.
4. Богородицкий Н.П., Пасынков В.В., Тареев Б.М. Электротехнические материалы. Л.: Энергия, 1969, 408 с.
5. Федотов Я.А. Основы физики полупроводниковых приборов. М.: Советское радио, 1963, 655 с.
6. Пасынков В.В., Чирикин Л.К., Шинков А.Д. Полупроводниковые приборы. М.: Высшая школа, 1966, 414 с.
7. Городецкий А.Ф., Кравченко А.Ф. Полупроводниковые приборы. М.: Высшая школа, 1967, 348 с.
8. Коль В. Технология материалов для электровакуумных приборов. М., Л.: Госэнергоиздат, 1957, 448 с.
9. Металлические материалы для электронных ламп. М., Л.: Энергия, 1966, 631 с.
10. Федотьев Н.П., Бибииков Н.Н., Вячеславов П.М., Грилихес С.Я. Электролитические сплавы. М., Л.: Машгиз, 1962, 312 с.

3.3. Тепловые колебания .....	23
3.4. Некоторые итоги и выводы .....	24
4. Электрические свойства сплавов .....	25
4.1. Твердые растворы замещения .....	25
4.2. Твердые растворы внедрения .....	25
4.3. Твердые растворы вычитания .....	26
4.4. Химические соединения .....	26
4.5. Диаграммы состояния и диаграммы состав-свойство .....	26
4.6. Некоторые итоги и выводы .....	29
4.7. Примеры и задачи .....	30
5. Проводниковые материалы .....	34
5.1. Материалы высокой проводимости .....	34
5.1.1. Медь .....	34
5.1.2. Свойства и применение меди .....	35
5.1.3. Сплавы меди и их применение .....	38
5.1.4. Биметаллы .....	38
5.1.5. Алюминий .....	39
5.2. Сплавы высокого сопротивления .....	40
5.3. Сплавы для термопар .....	43
5.4. Металлы различного назначения .....	43
5.5. Припой .....	59
6. Полупроводниковые материалы .....	63
6.1. Особенности электропроводности полупроводников. Соб- ственная проводимость .....	63
6.2. Примесная электропроводность полупроводников. До- норы и акцепторы .....	65
6.3. Некоторые итоги и выводы .....	68
6.4. Ширина запрещенной зоны и концентрация носителей .....	69
6.5. Электропроводность собственных полупроводников .....	73
6.6. Концентрация носителей в n полупроводниках .....	75
6.7. Примеры и задачи .....	77
6.8. Получение, свойства и применение некоторых полупроводниковых материалов .....	79
Список литература .....	82

производстве фотоэлементов высокой чувствительности, термоэлектрических генераторов и холодильников.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твердого тела. М.: Мир, 1966, 567 с.
2. Киттель Ч. Физика твердого тела. М.: Физматгиз, 1963, 696 с.
3. Деккер А. Физика электротехнических материалов. М., Л.: Госэнергоиздат, 1962, 255 с.
4. Богородицкий Н.П., Пасынков В.В., Тареев Б.М. Электротехнические материалы. Л.: Энергия, 1969, 408 с.
5. Федотов Я.А. Основы физики полупроводниковых приборов. М.: Советское радио, 1963, 655 с.
6. Пасынков В.В., Чирикин Л.К., Шинков А.Д. Полупроводниковые приборы. М.: Высшая школа, 1966, 414 с.
7. Городецкий А.Ф., Кравченко А.Ф. Полупроводниковые приборы. М.: Высшая школа, 1967, 348 с.
8. Коль В. Технология материалов для электровакуумных приборов. М., Л.: Госэнергоиздат, 1957, 448 с.
9. Металлические материалы для электронных ламп. М., Л.: Энергия, 1966, 631 с.
10. Федотьев Н.П., Бибииков Н.Н., Вячеславов П.М., Грилихес С.Я. Электролитические сплавы. М., Л.: Машгиз, 1962, 312 с.