

Функціональні матеріали для високоенергетичної електроніки

Лекція 4

- **Провідникові матеріали (продовження). Класифікація провідникових матеріалів. Матеріали високої провідності. Сплави високого опору та сплави для термопар. Metали і сплави різного призначення. Неметалічні провідникові матеріали. Полімерні провідники**
- **7 Класифікація провідникових матеріалів**
- Провідникові матеріали у фізиці, хімії та техніці класифікують за різними ознаками. Одна з можливих схем класифікації провідників - за складом, властивостям і технічним призначенням (рис. 1).
- **8 Матеріали високої провідності**
- До цієї групи матеріалів прийнято відносити провідники з питомим електричним опором у нормальних умовах не більше як $0,1 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$. Найпоширенішими серед цих матеріалів є мідь і алюміній.
- **Мідь**
- Переваги міді, що забезпечують їй широке застосування як провідникового матеріалу:
 - малий питомий опір (із всіх металів тільки срібло має трохи менший питомий опір, ніж мідь);
 - досить висока механічна міцність;
 - задовільна в більшості випадків стійкість до корозії; навіть в умовах високої вологості мідь окислюється на повітрі значно повільніше, ніж, наприклад, залізо;
 - порівняно легка оброблюваність (за методом прокатки з міді можна виготовити листи, стрічки, за методом протягання - дріт, товщина якого може бути доведена до тисячних часток міліметра);
 - відносна легкість пайки й зварювання.

- Методом холодного протягання виготовляють тверду (твердотягнуту) мідь (маркується МТ), що має високу межу міцності при розтяганні й мале відносне подовження, а також твердість і пружність при вигині; дріт із твердої міді трохи пружинить. Якщо ж мідь піддати нагріванню до кількох сотень градусів з наступним охолодженням, то вийде м'яка (відпалена) мідь (марки ММ), що порівняно пластична, має малу твердість і невелику міцність, але більш високу питому провідність.
- Стандартна мідь має питомий опір $\rho = 0,017241 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$. Це мідь марок М1 і М0. Мідь М1 містить 99,9 % Cu, а в загальній кількості домішок (0,1 %) кисню повинно бути не більше як 0,08 %. При підвищеному вмісті кисню помітно погіршуються механічні й технологічні властивості міді, а також утруднюються пайка й лудіння. Мідь, що містить більше 0,1 % кисню, легко руйнується при гарячій обробці тиском. Кращі механічні властивості має мідь М0 (99,95% Cu, домішок не більше як 0,05 %, у тому числі кисню - не більше як 0,02 %). З міді М0 може бути виготовлений найтонший дріт.
- В електровакуумних приладах застосовують сорти міді, що не містять кисню. Краща безкиснева мідь містить 99,97 % Cu. Ще більш чистим металом є вакуумна мідь, виплавлена у вакуумних індукційних печах, яка може містити 99,99% Cu. Вільна від кисню мідь високо пластична.
- Недоліком міді є її схильність до атмосферної корозії з утворенням окисних і сульфідних плівок, внаслідок чого мідь непридатна для слабкострумових контактів. Відшаровування від металу й термічне розкладання при високих температурах окисної плівки викликає підвищене зношування мідних контактів при сильних струмах.
- **Застосування міді.** Мідь застосовують в електротехніці для виготовлення дротів, кабелів, шин розподільних пристроїв, обмоток трансформаторів, електричних машин, струмоведучих деталей приладів і апаратів, анодів у гальванопластиці. Мідні стрічки використовують як екрани кабелів.

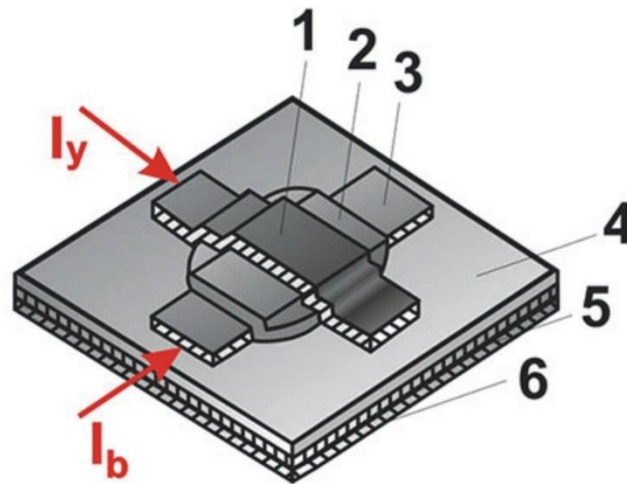
- Зі спеціальних електровакуумних сортів міді виготовляють деталі клістронів, магнетронів, аноди потужних генераторних ламп, виводи енергії приладів НВЧ, деякі типи хвилеводів і резонаторів. Крім того, мідь використовують для виготовлення фольгованого гетинаксу й застосовують у мікроелектроніці у вигляді осаджених на підкладки плівок, що грають роль провідних з'єднань між функціональними елементами схеми.
- Незважаючи на великий коефіцієнт лінійного розширення в порівнянні з коефіцієнтом розширення скла, мідь застосовують для спаїв зі склом, оскільки вона має низьку границю текучості, м'якість й високу теплопровідність.
- **Алюміній**
- Другим за значенням (після міді) провідниковим матеріалом є алюміній. Питомий опір алюмінію в 1,6 рази більше питомого опору міді, але алюміній в 3,5 рази легше міді. Йому при однаковому опорі і однаковій довжині алюмінієві дроти у два рази легше мідних, незважаючи на більший поперечний переріз. До того ж у порівнянні з міддю алюміній набагато більше розповсюджений у природі й має меншу вартість.
- Недоліком алюмінію є його низька механічна міцність. Відпалений алюміній у три рази менш міцний на розрив, чим відпалена мідь.
- Для електротехнічних цілей використовують алюміній технічної чистоти марки АЕ, що містить не більше як 0,5 % домішок. Виготовлений з алюмінію АЕ й відпалений при температурі 350 ± 20 °С дріт має питомий опір при 20 °С не більше за $0,0280 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$. Алюміній високої чистоти А97 (не більше 0,03 % домішок) застосовують для виготовлення алюмінієвої фольги, електродів і корпусів електролітичних конденсаторів. В алюмінії особливої чистоти А999 домішки не перевищують 0,001 %, значення залишкового питомого опору при температурі рідкого гелію не перевищує $4 \cdot 10^{-6} \text{ мкОм} \cdot \text{м}$.

- З алюмінію шляхом прокатки можна виготовляти дуже тонку (6...7 мкм) фольгу, застосовувану в якості обкладок у паперових конденсаторах, або пластин конденсаторів змінної ємності.
- Алюміній активно окислюється й покривається тонкою плівкою окису з великим електричним опором. Така плівка охороняє алюміній від корозії, але створює великий перехідний опір у місцях контакту алюмінієвих дротів, що унеможлиблює пайку алюмінію звичайними методами. Тому для пайки алюмінію застосовують спеціальні пасти-припої або використовують ультразвукові паяльники.
- За допомогою електрохімічної обробки алюмінію створюють більш товстий шар окису, що є надійною електричною ізоляцією на порівняно високі напруги. З окисованого алюмінію виготовляють різні котушки без додаткової міжвиткової та міжшарової ізоляції. Недоліками оксидної ізоляції дротів є її обмежена гнучкість і помітна гігроскопічність. Оксидну ізоляцію використовують в електrolітичних конденсаторах, а також у деяких типах випрямлячів і розрядників.
- Плівки алюмінію широко використовують в інтегральних мікросхемах як контакти й міжз'єднання, що забезпечують зв'язок між окремими елементами схеми й зовнішні приєднання. Перевагами алюмінію як контактного матеріалу є те, що він легко напилюється, має хорошу адгезію до кремнію й плівкової ізоляції з SiO_2 , широко використовуваної в кремнієвих інтегральних схемах. До того ж алюміній утворює хороші омичні контакти із кремнієм. Недоліком алюмінію є значна схильність до електроміграції, що призводить до збільшення опору або навіть розриву міжз'єднання.

- **Надпровідні матеріали.**
- Більшість із надпровідних металів є надпровідниками I роду із критичними температурами переходу нижче 4,2 К. Через те більшість надпровідних металів для електротехнічних цілей застосувати не вдається. Надпровідність не мають метали, що є найкращими провідниками в нормальних умовах, - срібло, мідь, золото. Крім чистих металів надпровідниками є багато інтерметалічних сполук та сплавів. Ще 13 елементів проявляють надпровідні властивості при високих тисках: кремній, германій, селен, телур, сурма і інші. Загальна кількість найменувань відомих у цей час надпровідників становить близько 2000. Серед них найвищими критичними параметрами характеризуються сплави й сполуки ніобію (табл.2).
- Деякі з них дозволяють використати надпровідного стану замість рідкого гелію холодоагент - рідкий водень.
- Всі надпровідні інтерметалічні сполуки й сплави відносяться до надпровідників II роду.
- Надпровідність ніколи не спостерігається в системах, у яких існує феро- або антиферомагнетизм. Утворенню надпровідного стану в напівпровідниках і діелектриках перешкоджає мала концентрація вільних електронів. Однак у матеріалах з великою діелектричною проникністю сили кулонівського відштовхування між електронами значною мірою послаблені. Тому деякі з них також проявляють властивості надпровідників при низьких температурах. Прикладом може служити сегнетоелектрик **титанат стронцію** (SrTiO_3). Ряд напівпровідників вдається перевести в надпровідний стан добавкою великої концентрації легуючих домішок (GeTe , SnTe , Cu і ін.).

- В теперішній час промисловість випускає різноманітний асортимент надпровідних дротів і стрічок. Виготовлення таких провідників пов'язане з великими технологічними труднощами, що обумовлені поганими механічними властивостями багатьох надпровідників, їхньою низькою теплопровідністю й складною структурою дротів. Внаслідок великої крихкості інтерметалічних сполук з хорошими критичними параметрами замість простих дротів і стрічок доводиться створювати композиції із двох (звичайно надпровідник з міддю) і навіть декількох металів.
- **Застосування надпровідників.**
- Надпровідні елементи й пристрої застосовуються у багатьох галузях науки й техніки. Надпровідні соленоїди дозволяють створювати однорідні магнітні поля напруженістю понад 10^7 А/м у досить великій області простору, у той час як межею звичайних електромагнітів із залізними сердечниками є напруженості порядку 10^6 А/м. До того ж у надпровідних магнітних системах циркулює незатухаючий струм, тому їм не потрібне зовнішнє джерело живлення. Надпровідні соленоїди дозволяють значною мірою зменшити габарити й споживання енергії в синхрофазотронах і інших прискорювачах елементарних частинок. Перспективним є використання надпровідних магнітних систем для втримання плазми в реакторах керованого термоядерного синтезу, у магнітогідродинамічних (МГД) перетворювачах теплової енергії в електричну, в індуктивних накопичувачах енергії для покриття пікових потужностей у масштабах великих енергосистем. Розробляються електричні машини з надпровідними обмотками збудження. Економічно обґрунтованим є створення надпровідних трансформаторів, розрахованих на високий рівень потужності (десятки-сотні мегават). Розроблено експериментальні зразки імпульсних надпровідних котушок для живлення плазмених гармат і систем накачування твердотільних лазерів. У радіотехніці використовують надпровідні об'ємні резонатори, що завдяки мізерно малому електричному опору мають дуже високу добротність.

- За принципом механічного виштовхування надпровідників з магнітного поля створюється надшвидкісний залізничний транспорт на «магнітній подушці».
- Порушення надпровідності матеріалу зовнішнім магнітним полем використовується в роботі приладу, що називають кріотроном (рис. 3).
- На кріотронних елементах можна виготовити комірку обчислювальних машин. Із кріотронів можна зібрати будь-яку схему пам'яті або перемикачів.
- Два стани з нульовим і кінцевим опором природно ототожнити з позиціями 0 і 1 у двійковій системі числення. Перевагами комірок на плівкових кріотронах є висока швидкодія, малі втрати й надзвичайна компактність.



Хрестоподібний плівковий кріотрон: 1 - керуюча плівка (Pb); 2 - ізолюючий шар (SiO₂); 3 - керована плівка (Sn); 4 - ізоляція (SiO₂); 5 - екрануючий прошарок (Pb); 6 - підкладка; I_y - керуючий електричний струм; I_b - керований електричний струм

Рисунок 3 - Схема плівкового кріотрона

- Широкі перспективи застосування надпровідників відкриває вимірвальна техніка. Надпровідні елементи дозволяють реєструвати дуже тонкі фізичні ефекти, вимірювати з високою точністю й обробляти велику кількість інформації. Вже зараз на основі надпровідності створені високочутливі болометри для реєстрації інфрачервоного випромінювання, магнітометри для виміру слабких магнітних потоків, індикатори надмалих напруг і струмів. Коло цих приладів безупинно розширюється.
- **9 Сплави високого опору та сплави для термопар**
- Сплавами високого опору називають провідникові матеріали, у яких у нормальних умовах $\rho \geq 0,3 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$. Їх застосовують при виготовленні електровимірвальних та електронагрівальних пристроїв і приладів, зразкових резисторів, реостатів. При використанні сплавів в електровимірвальній техніці від них потрібні не тільки високий питомий опір, але й можливо менше значення $\alpha\rho$, а також мала термо-е.р.с. щодо міді. Провідникові матеріали в електронагрівальних приладах повинні довгостроково працювати на повітрі при температурах $\sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Серед великої кількості матеріалів для зазначених цілей найпоширенішими в практиці є сплави на мідній основі - манганін і константан, а також хромонікелеві й залізохромоалюмінієві сплави (табл. 3).
- **Манганін** - основний сплав на мідній основі для електровимірвальних приладів і зразкових резисторів Манганін має жовтуватий відтінок, добре витягається в тонкий дріт до діаметра 0,02 мм. З манганіну виготовляють також стрічку товщиною 0,01... 1 мм і шириною 10...300 мм.

- **Константан** - сплав міді та нікелю. Вміст нікелю в сплаві приблизно відповідає максимуму ρ і мінімуму α_R для сплавів Cu-Ni. Константан добре піддається обробці, як і манганін. Значення α_R константану близько до нуля й звичайно має негативний знак.
- З константану виготовляють реостати і електронагрівальні елементи, робоча температура яких не перевищує 400...450 °С. Константан у парі з міддю або залізом має велику термо-е.р.с. Це є недоліком при використанні константанових резисторів у вимірювальних схемах; при наявності різниці температур у місцях контакту константанових провідників з мідними виникають термо-е.р.с, які можуть стати джерелом помилок, особливо при нульових вимірах у потенціометричних схемах. Константан з успіхом застосовують для виготовлення термопар, які служать для виміру температури, якщо остання не перевищує декількох сотень градусів.
- **Хромонікелеві сплави (ніхроми)** (табл. 3) використовують для виготовлення нагрівальних елементів електричних печей, плиток, паяльників і т.ін. Із цих сплавів виготовляють дріт діаметром 0,02 мм і більше й стрічку перетином 0,1 x 1,0 мм² і більше
- Тонкі плівки з ніхрому Х20Н80, одержувані методом термічного випару й конденсації у вакуумі, широко застосовуються для виготовлення тонкопліткових резисторів, зокрема, резисторів інтегральних мікросхем. Звичайно застосовують тонкі ніхромові плівки з поверхневим опором $R = 50..300 \text{ Ом}$ і α_R , що змінюється в межах від $-3 \cdot 10^{-4}$ до $+2 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$. Такі плівки мають досить добру адгезію до діелектричних підкладок і високою стабільністю властивостей.

- **В термопарах** найчастіше застосовують наступні сплави: **копель** (56 % Cu та 44 % Ni); **алюмель** (95 % Ni, інші складові - Al, Si і Mn); **хромель** (90 % Ni і 10 % Cr); **платинородій** (90 % Pt і 10 % Rh). Термопари можна використовувати для виміру наступних температур: платинородій-платина - до 1600 °С; мідь-константан і мідь-копель - до 350 °С; залізо-константан, залізо-копель і хромель-копель - до 600 °С; хромель-алюмель 900... 1000 °С.
- Із використовуваних у практиці термопар найбільшу термо-е.р.с. при даній різниці температур має термопара хромель-копель. Знак термо-е.р.с. у зазначених вище термопар такий, що в холодному спаї струм спрямований від першого названого в парі матеріалу до другого (тобто від хромелі до копелі, від міді до константану й т.д.), а в гарячому спаї - у зворотному напрямку.
- У процесі тривалої експлуатації може спостерігатися поступова зміна питомої термо-е.р.с термопар. Причинами нестабільності є забруднення домішками з навколишньої атмосфери, леткість компонентів, окислювання дротів, різкі перегини й деформації, які вносять внутрішні напруження й створюють фізичну неоднорідність. Найбільш високу точність, стабільність й відтворюваність мають платина-платинородієві термопари, незважаючи на малу питому термо-е.р.с. Ці якості пояснюються хімічною інертністю цих матеріалів й можливістю одержувати їх з високим ступенем чистоти.
- **10 Metali i сплави різного призначення**
- **Тугоплавкі метали**
- До тугоплавких відносяться метали з температурою плавлення, що перевищує 1700 °С. Як правило, вони хімічно стійкі при низьких температурах, але стають активними при підвищених. Експлуатація їх при високих температурах може бути забезпечена в атмосфері інертних газів або у вакуумі. Основними тугоплавкими металами є вольфрам, молібден, тантал, ніобій, хром, ванадій, титан, цирконій і реній.

- **Вольфрам** - дуже важкий, твердий метал сірих кольорів. Із всіх металів вольфрам має найбільш високу температуру плавлення. У природі зустрічається тільки у вигляді сполук. Волокниста структура обумовлює гнучкість тонких вольфрамових ниток. Межа міцності при розтяганні для тонких ниток - 3000...4000 МПа, а відносне подовження при розриві ~ 4 %.
- Вольфрам використовується для виготовлення ниток ламп накаливання з 1890 року. Вольфрам є одним з найважливіших матеріалів електровакуумної техніки. З нього виготовляють електроди, підігрівники, пружини, гачки в електронних лампах, рентгенівських трубках і т.п.
- Вольфрам має найменший температурний коефіцієнт лінійного розширення серед всіх чистих металів. Ця його властивість використовується при виготовленні термічно погоджених спаїв вольфраму з тугоплавкими стеклами, які теж мають низький температурний коефіцієнт лінійного розширення.
- **Молібден** - метал, за зовнішнім виглядом та технологією обробки близький до вольфраму. Відпалений дрібнозернистий молібден характеризується високою пластичністю. Поліпшення структури й підвищення механічної міцності молібдену домагаються введенням спеціальних присадок.
- При кімнатній температурі молібден - хімічно відносно інертний метал, хоча й більш активний, ніж вольфрам. На повітрі він окислюється, починаючи з температури 300 °С. Тому молібдєнові деталі, що нагрівають, повинні працювати у вакуумі або відновлюючому середовищі.
- Серед тугоплавких металів молібден має найменший питомий опір. Висока міцність та пластичність роблять молібден одним із кращих провідникових матеріалів для виготовлення деталей складної конфігурації, що працюють при високих температурах. З молібдену виготовляють сітки й електроди електронних ламп, рентгенівських трубок і допоміжні деталі електровакуумних приладів з напруженим тепловим режимом.

- **Тантал** виготовляють у вигляді дроту, прутків, листів, стрічок і фольги товщиною ~ 10 мкм. Межа міцності його при розтяганні залежно від механічної й термічної обробки 350... 1250 МПа. На противагу вольфраму й молібдену тантал не стає крихким при нагріванні у вакуумі до досить високих температур. Завдяки здатності попередньо дегазованого танталу поглинати гази в діапазоні температур 600... 1200 °С, а також тугоплавкості, пластичності й формостійкості тантал є одним з найважливіших матеріалів електровакуумної техніки. Однак через природну дефіцитність і високу вартість тантал використовується переважно для відповідальних виробів, що працюють у напруженому тепловому режимі, або коли до вакууму висувують підвищені вимоги. З танталу виготовляють аноди й сітки генераторних ламп, катоди прямого й непрямого розжарення й різні допоміжні деталі електровакуумних приладів. Широко застосовуються електролітичні й тонкоплівкові конденсатори з великою питомою ємністю, виготовлені на основі танталу. Із танталу виробляють тонкоплівкові резистори. Внаслідок високої тугоплавкості танталу для одержання тонких плівок кращими є методи катодного або іонно-плазмового розпилення в чистому аргоні.
- **Ніобій** - метал, за властивостями близький до танталу. Метал, що містить 99,4 % Nb, є високопластичним і випускається у вигляді прутків, листів, стрічки, фольги й дроту. Ніобій має високе газопоглинання в інтервалі температур 400... 900 °С. В електровакуумних приладах конструктивні деталі з ніобію одночасно виконують функції нерозпорошуючого геттера. Серед тугоплавких металів ніобій має найменшу роботу виходу електронів. Йому його застосовують як розжарювані катоди в потужних генераторних лампах.
- **Хром** має високу стійкість до окислювання, тому використовується для захисних покриттів виробів, експлуатованих при підвищених температурах.

- З тонких плівок хрому виготовляють резистори і адгезійні підшари для контактних площадок і струмопровідних з'єднань в інтегральних мікросхемах, а також світлонепроникні шари фотошаблонів. Хром має добру адгезію до скляних, ситалових і керамічних підкладок. Крім того, хром добре з'єднується з будь-яким провідниковим матеріалом.
- **Реній** - один з рідких дуже важких металів, з температурою плавлення, близькою до температури плавлення вольфраму. Реній і його сплави з вольфрамом застосовують у виробництві електроламп і електровакуумних приладів замість вольфраму. Це забезпечує більш тривалий термін служби в умовах динамічних навантажень. Реній і його сплави разом з вольфрамом дозволяють створювати термопари для вимірів температур до 2500...2800 °С у вакуумі, водні або інертному середовищі.
- У радіоелектроніці реній застосовують для захисту від корозії й зношування деталей з міді, срібла, вольфраму, молібдену. Тонкі плівки ренію, використовуються для прецизійних резисторів в інтегральних схемах.
- **Благородні метали**
- **Благородні метали** - це найбільш хімічно стійкі метали: золото, срібло, платина, паладій. Вони зустрічаються в природі у вигляді самородків і домішок у різних рудах. У результаті металургійної, хімічної й електролітичної переробки вдається одержати метали дуже високої чистоти: золото - 99,998 %; срібло - 99,999 %; платину - 99,9998 %; паладій - 99,94 %.
- **Золото** має високу пластичність. Межа міцності при розтяганні золотого дроту становить 150 МПа, відносне подовження при розриві - порядку 40 %.
- В електронній техніці золото використовують як контактний матеріал, матеріал для корозійно-стійких покриттів резонаторів НВЧ, внутрішніх поверхонь хвилеводів. Перевагою золота як контактного матеріалу є його стійкість проти утворення сірчистих і окисних плівок в атмосферних умовах, як при кімнатній температурі, так і при нагріванні.

- Тонкі плівки золота застосовуються як напівпрозорі електроди у фоторезисторах і напівпровідникових фотоелементах, а також у якості міжз'єднань і контактних площадок у плівкових мікросхемах.
- **Срібло** є стійким до окислювання при нормальній температурі; має серед металів найменший питомий опір. Межа міцності при розтяганні для срібного дроту становить близько 200 МПа, відносне подовження при розриві ~ 50 %. Срібло застосовується в широкій номенклатурі контактів в апаратурі різної потужності. Високі значення питомих теплоємності, теплопровідності й електричної провідності срібла забезпечують у порівнянні з іншими металами найменше нагрівання контактів і швидкий відвід теплоти від контактних точок. Срібло застосовують також для безпосереднього нанесення на діелектрики в якості електродів у виробництві керамічних і слюдяних конденсаторів. Їм покривають внутрішні поверхні хвилеводів для одержання шарів високої провідності. Срібленню піддають провідники високочастотних котушок.
- Недоліком срібла є схильність до міграції усередину напівпровідника або діелектрика, на який воно нанесено, в умовах високої вологості, а також при високих температурах навколишнього середовища. У порівнянні з іншими благородними металами срібло має знижену хімічну стійкість. Срібло легко паяється звичайними припоями. Широке застосування срібла стримується його природним дефіцитом.
- **Платина** практично не з'єднується з киснем і є досить стійкою до хімічних реагентів, що забезпечує платиновим контактам стабільний перехідний опір. Платина прекрасно піддається механічній обробці, витягається в дуже тонкі нитки й стрічки.

- ІІ застосовують для виготовлення термопар, розрахованих на робочі температури до 1600 °С, у парі зі сплавом платинородій. Особливо тонкі нитки із платини діаметром близько 0,001 мм використовують для підвісок рухливих систем в електрометрах і інших чутливих приладах.
- Внаслідок малої твердості платина рідко використовується для контактів у чистому вигляді, але є основою контактних сплавів для напівпровідників.
- **Паладій** за рядом властивостей близький до платини и часто служить її замінником, тому що дешевше її в 4...5 разів. Використання паладія в електровакуумній техніці обумовлено його здатністю інтенсивно поглинати водень - більш ніж 850-кратний об'єм водню відносно власного об'єму. Виділеним з паладія чистим воднем наповнюють деякі типи газорозрядних приладів. Паладій і його сплави зі сріблом і міддю застосовують як контактні матеріали. У відпаленому стані паладій має досить хороші механічні властивості: межа міцності при розтяганні - порядку 200 МПа, відносне подовження при розриві - до 40%.
- **Припої**
- Припої - це спеціальні сплави, застосовувані при пайці. Пайку здійснюють або з метою створення механічно міцного (іноді герметичного) шва або електричного контакту з малим перехідним опором. При пайці на границі зіткнення розплавленого припою й твердого металу припій змочує метал, розтікається по ньому й заповнює зазори між з'єднуваними деталями. При цьому компоненти припою дифундують в основний метал, який розчиняється в припої, в результаті чого утворюється проміжний прошарок, що після застигання з'єднує деталі в одне ціле.
- Припої прийнято ділити на м'які й тверді. До м'яких відносять припої з температурою плавлення до 300 °С, до твердих - вище 300 °С. М'які припої мають межу міцності при розтяганні 16... 100 МПа, тверді - 100...500 МПа.

- М'якими припоями є олов'яно-свинцеві сплави (ПОС) зі вмістом олова від 10 (ПОС-10) до 90 % (ПОС-90), інша складова - свинець. Провідність цих припоїв становить 9... 15 % провідності чистої міді, а $\alpha l = (26...7) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.
- Найпоширенішими твердими припоями є мідно-цинкові (ПМЦ) і срібні (ПСр) з різними добавками.
- **11 Неметалічні провідникові матеріали**
- Поряд з металами й металевими сплавами для створення резистивних, контактних і струмопровідних елементів досить широко використовуються різні композиційні матеріали, деякі окисли й провідні модифікації вуглецю.
- **Вуглецеві матеріали**
- Серед твердих неметалічних провідників найбільш широко використовується в електротехніці графіт (одна з алотропних форм чистого вуглецю) (рис.4). Графіт має малий питомий опір, значну теплопровідність, стійкість до багатьох хімічно агресивних середовищ, високу нагрівостійкість, легкість механічної обробки. У вакуумі або захисних газових середовищах вироби із графіту можуть експлуатуватися при температурах до 2500 °С. Графіт широко використовується в технології напівпровідникових матеріалів для виготовлення різного роду нагрівачів і екранів, човників, тиглів, касет і т.п.

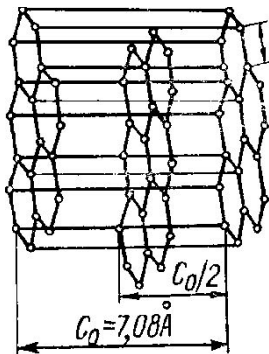


Рисунок 4. Структура графіту. Представляє собою одну з модифікацій чистого вуглецю шаруватої структури з великою анізотропією як електричних так і механічних властивостей. ледует відзначити що чистий вуглець в модифікації алмазу є діелектрик з досить високим питомим опором

- Для виготовлення лінійних резисторів поверхневого типу широко використовуються плівки піролітичного вуглецю, що виготовляються шляхом термічного розкладання парів вуглеводнів у вакуумі або в середовищі інертного газу.
- **Композиційні провідні матеріали** - це механічна суміш провідного наповнювача з діелектричною зв'язкою. Шляхом зміни складу й характеру розподілу компонентів можна в досить широких межах управляти електричними властивостями таких матеріалів. Особливістю всіх композиційних матеріалів є частотна залежність провідності й старіння при тривалому навантаженні, іноді -нелінійність електричних властивостей. В таких матеріалах провідна фаза - це метали, графіт, сажа, деякі окисли й карбіди, а зв'язувальна речовина - органічні та неорганічні діелектрики.
- **Контактоли** - це малов'язкі або пастоподібні полімерні композиції. Їх використовують як струмопровідні клеї, фарби, покриття та емалі, для створення контактів між металами, металами й напівпровідниками, електродів на діелектриках, екранування приміщень і приладів від перешкод, для струмопровідних комунікацій на діелектричних підкладках, у гнучких хвилеводах і інших виробках електронної промисловості.
- **Керметами** називають металодіелектричні композиції з неорганічною зв'язкою. Вони призначені для виготовлення тонкоплівкових резисторів. Істотною перевагою керметних плівок є можливість варіювання їхнім питомим опором у широких межах. Найбільш поширеною є мікрокомпозиція Cr—Si.
- У товстоплівкових мікросхемах використовують резистори, виготовлені на основі композиції скла з паладієм і сріблом. Питомий опір плівок залежить від процентного вмісту провідних компонентів і режиму спікання.

- **Провідникові матеріали на основі окислів**
- Переважна більшість чистих окислів металів у нормальних умовах є хорошими діелектриками. Однак при порушенні стехіометричного складу завдяки утворенню кисневих вакансій, а також при введенні деяких домішок їх провідність підвищується. Використовуються як контактні і резистивні шари.
- Найчастіше у радіоелектроніці використовується двоокис олова, переважно у вигляді тонких плівок. Окисні плівки SnO_2 мають дуже велику міцність зчепленням з керамічною або скляною підкладкою - до 20 МПа, що набагато більше, ніж у металевих плівок. Питомий опір плівок залежить від ступеня порушення стехіометричного складу й може становити 10-5 Ом · м. Нагрівання плівок з SnO_2 вище 240°C призводить до незворотної зміни опору в результаті більш повного окислювання. Разом з тим, плівки стійкі до багатьох хімічних середовищ - руйнуються тільки плавиковою кислотою й киплячим лугом. Тонкі шари двоокису олова мають високу прозорість у видимій і інфрачервоній частинах спектра. Власне поглинання плівок SnO_2 товщиною до 2 мкм у видимій частині спектра не перевищує 3 %.
- Висока оптична прозорість разом з підвищеною електричною провідністю плівок двоокису олова обумовлює застосування їх як прозорих провідних покриттів на внутрішніх стінках скляних балонів електровакуумних приладів, електродів електролюмінісцентних конденсаторів і рідкокристалічних індикаторів, передаючих телевізійних трубок, перетворювачів і підсилювачів зображення, сонячних елементів.

- **12 Полімерні провідники**

- Переважна більшість полімерів мають високі електроізоляційні властивості. Але такі полімери, молекули яких складаються з атомів вуглецю, з'єднаних по черзі одинарними й подвійними хімічними зв'язками, проводять струм. Якщо така молекула містить функціональну групу, що легко віддає електрон, то в полімерному матеріалі утворюються численні вільні носії електричного заряду. Полімер стає провідним.
- Полімерами з електронною провідністю є **редокс-полімери** – сполуки, де перенос електрона відбувається переважно завдяки процесу окислювально-відновлювальних реакцій між сусідніми фрагментами полімерного ланцюга. Їх перевагою є можливість керування оптичними властивостями полімерів за допомогою електричного керуючого сигналу. Такі матеріали можна використовувати в найрізноманітніших модифікаціях - у вигляді волокна, плівки, у порошкоподібному вигляді (рис. 5).
- Плівки із провідних полімерних матеріалів мають властивість міняти оптичні параметри залежно від рівня окислювання. При цьому спостерігається електрохромний ефект, при якому редокс-полімери при переході з окисленого у відновлений стан змінюють свої кольори з темно-зеленого, жовтогарячого, червоно-коричневого, синього (залежно від природи металевого центра) на жовтий різних відтінків.
- З використанням цього ефекту створюються електрохромні системи, які знаходять широке застосування в пристроях, а також у виробництві кольорових дисплеїв.
- Ефект зміни провідності залежно від рівня окислювання в провідникових полімерах застосовується для створення хемотронних мікропристроїв, наприклад, в електрохімічному транзисторі.

- Нанотехнології при виробництві так званих хемотронних пристроїв дозволяють зменшити відстані між мікроелектродами, які в найближчому майбутньому стануть вимірятися нанометрами.
- На основі редокс-полімерів вже створені електрохімічні сенсорні елементи, робота яких ґрунтується на залежності властивостей редокс-полімеру від складу й концентрації компонентів електроліту. Полімерні датчики можуть подавати сигнал про підвищення температури шляхом зменшення провідності. Матеріалами для таких сенсорів є, зокрема, полімери класу індолів, тιοфенолів, полипиролів, анілінів або фуранів.
- Сенсори на основі провідникових полімерів працюють при кімнатних температурах, прості в експлуатації й налагодженні. Вони мають високу чутливість, що дозволяє визначати наявність в навколишньому середовищі речовин з концентрацією від 0,1 ppm (одна десятимільйонна) до 100 ppm.
- Ефект зміни провідності залежно від рівня окислювання в провідникових полімерах застосовується для створення хемотронних мікропристроїв, наприклад, в електрохімічному транзисторі.
- Нанотехнології при виробництві так званих хемотронних пристроїв дозволяють зменшити відстані між мікроелектродами, які в найближчому майбутньому стануть вимірятися нанометрами.
- На основі редокс-полімерів вже створені електрохімічні сенсорні елементи, робота яких ґрунтується на залежності властивостей редокс-полімеру від складу й концентрації компонентів електроліту. Полімерні датчики можуть подавати сигнал про підвищення температури шляхом зменшення провідності.

- Матеріалами для таких сенсорів є, зокрема, полімери класу індолів, тιοфенолів, полипиролів, анілінів або фуранів.
- Сенсори на основі провідникових полімерів працюють при кімнатних температурах, прості в експлуатації й налагодженні. Вони мають високу чутливість, що дозволяє визначати наявність в навколишньому середовищі речовин з концентрацією від 0,1 ppm (одна десятимільйонна) до 100 ppm.
- Традиційні електропровідні полімерні матеріали (ЕПМ) представляють собою композиції на основі різних полімерів (термо- і реактопластів, гуми) і електропровідних наповнювачів (сажі, графіт, вуглецеві, металеві, металізовані волокна, металева пудра) і застосовуються в антистатичних виробках, електромагнітних захисних покриттях, високоомних резисторах, електричних неметалічних нагрівачах, в токопроводящих лаках і клеях.
- Полісопряженні полімери, завдяки своїй структурі та її модифікації донорно-акцепторними компонентами (допування), забезпечують високу електропровідність ($10^3 \text{ (ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ і вище) без створення композицій з електропровідними добавками (сажа, металеві порошки, волокна і ін.). Щоб перетворити такі полімери, як поліацетилен, поліпіррол, поліфенілацетилен, поли-п-фенілен і інші, в електропровідні, їх модифікують - хімічно або електрохімічно допують. Електрохімічне допування дозволяє досягати більш високої стабільності властивостей таких полімерів.

- ЕПМ з власною провідністю (поліацетилен, поліанілін, поліпіррол, поліпарафенілен) стають електропровідними в результаті хімічної взаємодії з донорами електронів (різні відновники, йод) або акцепторами електронів (пентафторид миш'яку AsF_5 , CBr_4 , тетраціанетілен). Провідність таких ЕПМ може досягати провідності ртуті.
- Електропровідність електропровідних полімерів пов'язана з рухливістю електронів в полімерних молекулах, при легуванні (допуванні) яких система переходить в новий енергетичний стан з провідністю, близькою до металевій.
- Плівки, які за зовнішнім виглядом нагадують алюмінієву фольгу, а по еластичності - поліетилен, отримують з ацетилену з металевими каталізаторами. Поганий напівпровідник р-типу (рух позитивних зарядів - «дірок») після введення допуючих добавок в трильйони разів збільшує провідність. П'яти фтористий миш'як, хлор, бром збільшують провідність р-типу.
- Введення калію, натрію, AsF_5 (більше 1%) різко змінює провідність від «дорочної» до металевій, величина її залежить від кількості допанта.
- Полімерні листи з допованого поліацетилену здатні перетворювати сонячну енергію в електричну за ККД, близьким до кремнієвих сонячних батарей (після термокаталітичного старіння провідність 10^5 (ом·см)⁻¹).
- Основні напрямки використання електропровідних полімерів, які легко піддаються формуванню і обробці, - мініатюризація в мікроелектроніці з використанням в електронних твердотільних схемах компонентів потрібної конфігурації з розмірами молекулярного рівня.

- Питання для самоперевірки
- Чому питомий опір металів збільшується з підвищенням температури? Що називають температурним коефіцієнтом питомого опору? Чи є він константою для даного металу?
- Як впливають домішки на питомий опір металів? Сформулюйте правило Матіссена.
- Чому металеві сплави типу твердих розчинів мають більш високий питомий опір, ніж чисті компоненти, що утворюють сплав?
- Чому при термічному загартуванні питомий опір металів зростає, а при термічному відпалі - зменшується? Як і чому змінюється питомий опір металів при плавленні?
- Поясніть поведінку провідників в електромагнітному полі на високих частотах. Намалюйте графік розподілу густини струму по перетину циліндричного провідника при впливі на нього напруги високої частоти.
- Які метали й у яких умовах можуть переходити в стан надпровідності? Як впливає магнітне поле на критичну температуру переходу в стан надпровідності?
- Як і чому змінюється питомий опір металів при механічних впливах (стиск, розтягання, вигин, пластична деформація)?
- Як залежить питомий опір тонких металевих плівок від їхньої товщини й чому?
- Які основні види провідників електричного струму вам відомі?
- Чи може метал використовуватись як електроізоляційний матеріал?
- Які властивості міді обумовлюють її широке застосування в електронній техніці?

- Які переваги й недоліки в порівнянні з міддю має алюміній як провідниковий матеріал?
- Наведіть приклади сплавів високого опору та їхнього використання.
- Які функції виконує ніхром в приладах мікроелектроніки?
- У яких умовах можлива поява термо-е.р.с. у замкнутому ланцюзі? Назвіть основні механізми, відповідальні за виникнення термо-е.р.с.
- Наведіть приклади матеріалів для термопар.
- Які метали відносять до тугоплавких? Які з тугоплавких металів використовуються в вакуумних електронних приладах?
- Які функції виконують вольфрам і молібден в напівпровідникових приладах?
- Які з благородних металів використовуються в напівпровідникових приладах та інтегральних мікросхемах? Які функції вони там виконують?
- Яка властивість срібла заважає його використанню для контактів в напівпровідникових приладах та інтегральних мікросхемах?
- Опишіть неметалічні провідникові матеріали і наведіть приклади їхнього застосування в електронній техніці.
- Опишіть полімерні провідникові матеріали і наведіть приклади їхнього застосування в електронній техніці.

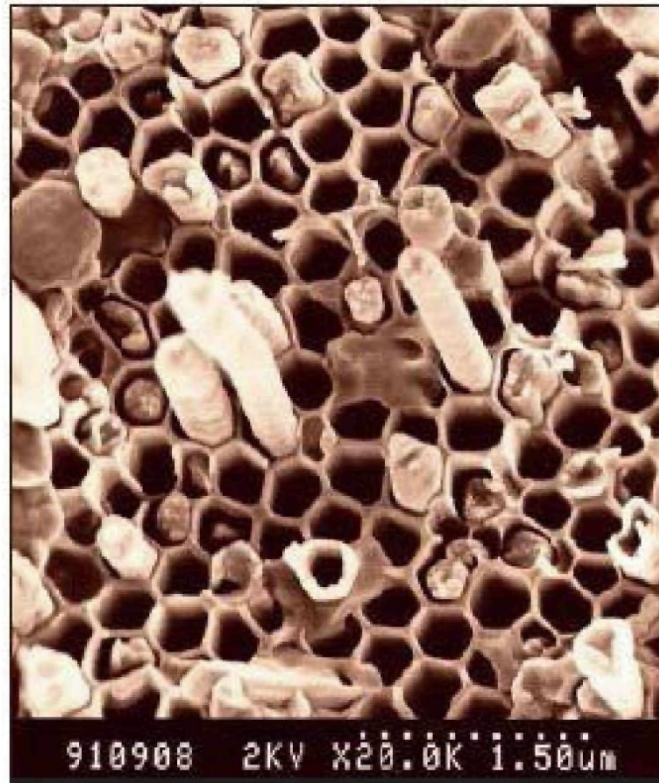


Рисунок 5- Поліпиролові стрижні в металевих комірках, x20 000

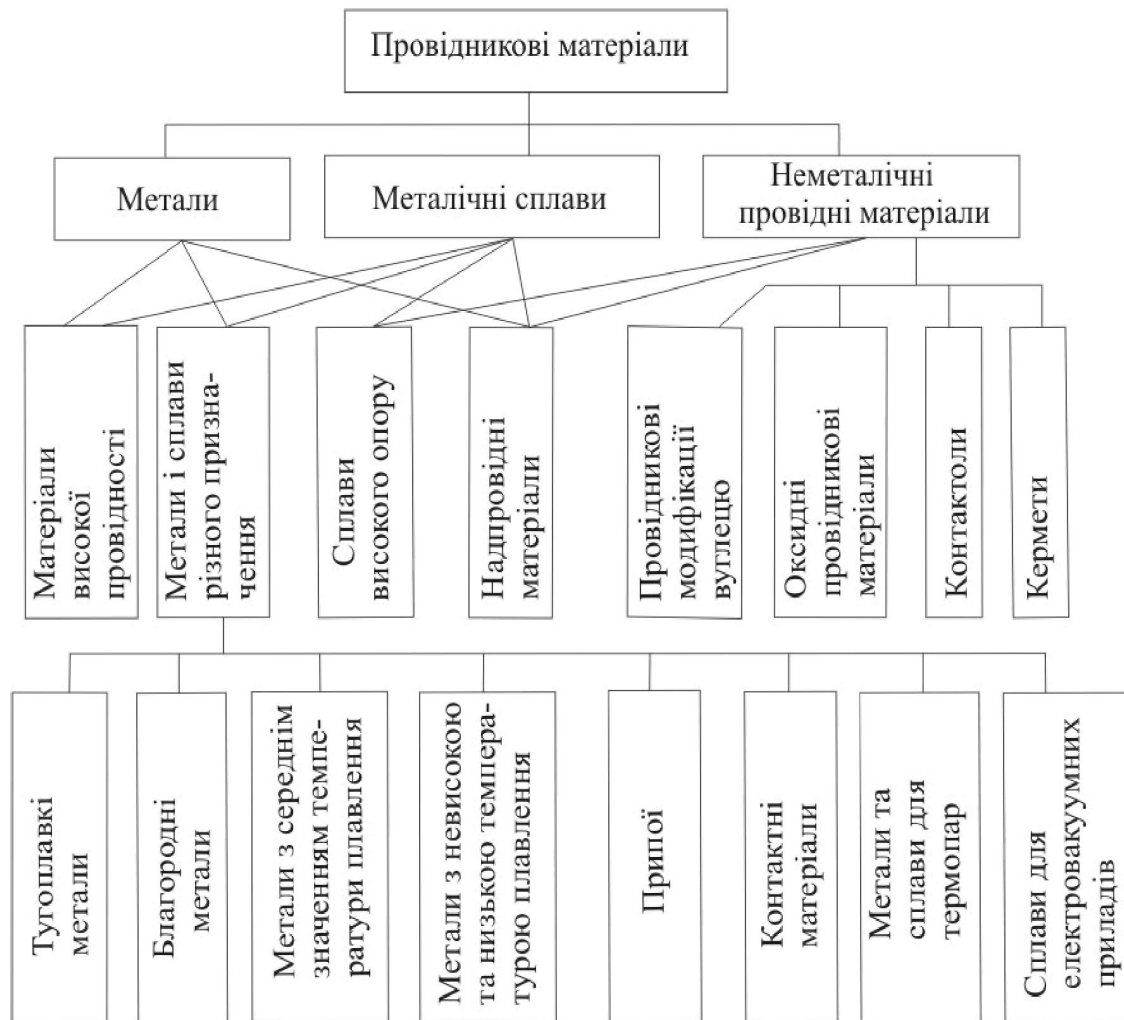


Рисунок 1 - Класифікація провідникових матеріалів



рисунок 2 Металеві провідникові матеріали

Таблиця 1 Фізичні параметри провідникових матеріалів

Метал	Густина , г/см ³	Темпер а, тура плавле ння, С	Питомий опір, мкОм·м	Температурн ий коефіцієнт питомого опору	Робота виходн, еВ
Алюміній	2.7	660	0.0265	4.1	4,25
Вольфра м	19,3	3400	0,055	5,0	4,54
Залізо	7,87	1540	0.097	6.25	4,31
Золото	19.3	1063	0.0225	3.95	4.3
Кобальт	8.85	1500	0.064	6,0	4,41
Мідь	8,92	1083	0.0168	4,3	4.4
Молібден	10,2	2620	0,05	4,33	4.3
Нікель	8.96	1453	0.068	6,7	4,5
Олово	7,29	232	0,113	4,5	4,38
Платина	21,45	1770	0.098	3,9	5,32
Ртуть	13,5	-39	0.958	0,9	4,52
Свинець	11,34	327	0.190	4,2	4,0
Срібло	10.49	961	0.016	4.1	4,3
Хром	7,19	1900	0,13	2,4	4.58
Цинк	7,14	419	0.059	4.1	4.25

Таблиця 2 - Основні властивості надпровідних сплавів

Матеріал	$T_{\text{нп}},$ К	$H_{\text{нп1}}$ Тл	$H_{\text{нп2}}$ Тл	$J_{\text{доп}},$ А/м	Особливості
V_3Ga	14,8	0,60	21,0	$1,6 \cdot 10^9$	Задовільні механічні властивості
V_3Si	17,0	0,62	23,4	$2,4 \cdot 10^9$	Задовільні механічні властивості
Nb_3Sn	18,3	0,54	24,5	$1,6 \cdot 10^9$	Велика густина струму, технологічність
Nb_3Ga	20,3	-	34,0	-	Висока температура переходу, технологічність
Nb_3Ge	24,3	-	37,0	10^9	Найвища температура переходу

Таблиця 3 - Властивості сплавів високого опору

Сплав	Питомий опір, мкОм·м	$\alpha_{\rho} \cdot 10^6, K^{-1}$	Термо-е.р.с. Відносно міді, мкВ/К	Гранична робоча температура, °С
Манганін 86 % Cu, 12 % Mn, 2 % Ni	0,42÷0,48	5÷30	1÷2	100÷200
Константан 60 % Cu, 40 % Ni	0,48÷0,52	- (5÷25)	40÷50	450÷500
Ніхром XI5H60 (5561) % Ni, (15...18) % Cr, 1,5 % Mn, Fe	1,0÷1,2	100÷200	-	1000
Ніхром X20H80 (7578) % Ni, (20...23) % Cr 1,5 % Mn, Fe	1,0÷1,1	100÷200	-	1100

Таблиця

Типи, властивості і застосування молекулярних електронних матеріалів на основі електропровідящих полімерів

Електропровідні полімери	Властивості	Область використання
Доповані перхлоратом системи поліацетилен+ літій	Висока енергоємність 300 Вт*год/кг, полегшена перезаряджаєма система	Перезаряджаємі елементи ємністю до 80 А*год/кг
Електрохімічно допований полі-N-вінілкарбазол	сталість напруги при розрядці, , полегшена перезаряджаєма система	
Полівінілпірідін + J ₂	Ефективні покриття в літійєвих елементах	
Полівінілідін	різнобічний п'єзоелектричний матеріал, який використовується в мікрофонах, гідрофонах, медичній апаратури	мікрофони і п'єзоелектричні перетворювачі
Електрохімічно допований поліпірол	Провідність від 1 до 2000(ом-см)-1, яка легко регулюється селективним допуванням	струмопроводи, струмопровідні покриття екрани від електромагнітного випромінювання
Допований (AsF ₅ , J ₂ ,Li,K) поліацетилен		
Допований (AsF ₅ , J ₂ ,Li,K) пол-п-фенілен		
Допований (AsF ₅) пол-п-феніленсульфід		
Електрохімічно допований політіофен		
Полімерні комплекси на основі поліпірола	Висока оптична прозорість та електропровідність	тонкі провідні прозорі плівки, антистатична упаковка для виробів електроніки
Поліацетилен з введеними іонами натрію	стабільний в атмосфері кисню	електронні пристрої (діоди, транзистори, конденсатори)
Поліпірол на підкладках з кремнію		
фталоціаніни (порфірини) з комплексом іонів металів Си-фталоціанін	обертання в світловому потоці	вузли біологічних роботів (двигуни молекулярні), хімічні сенсори, ремонт батарей штучних органів

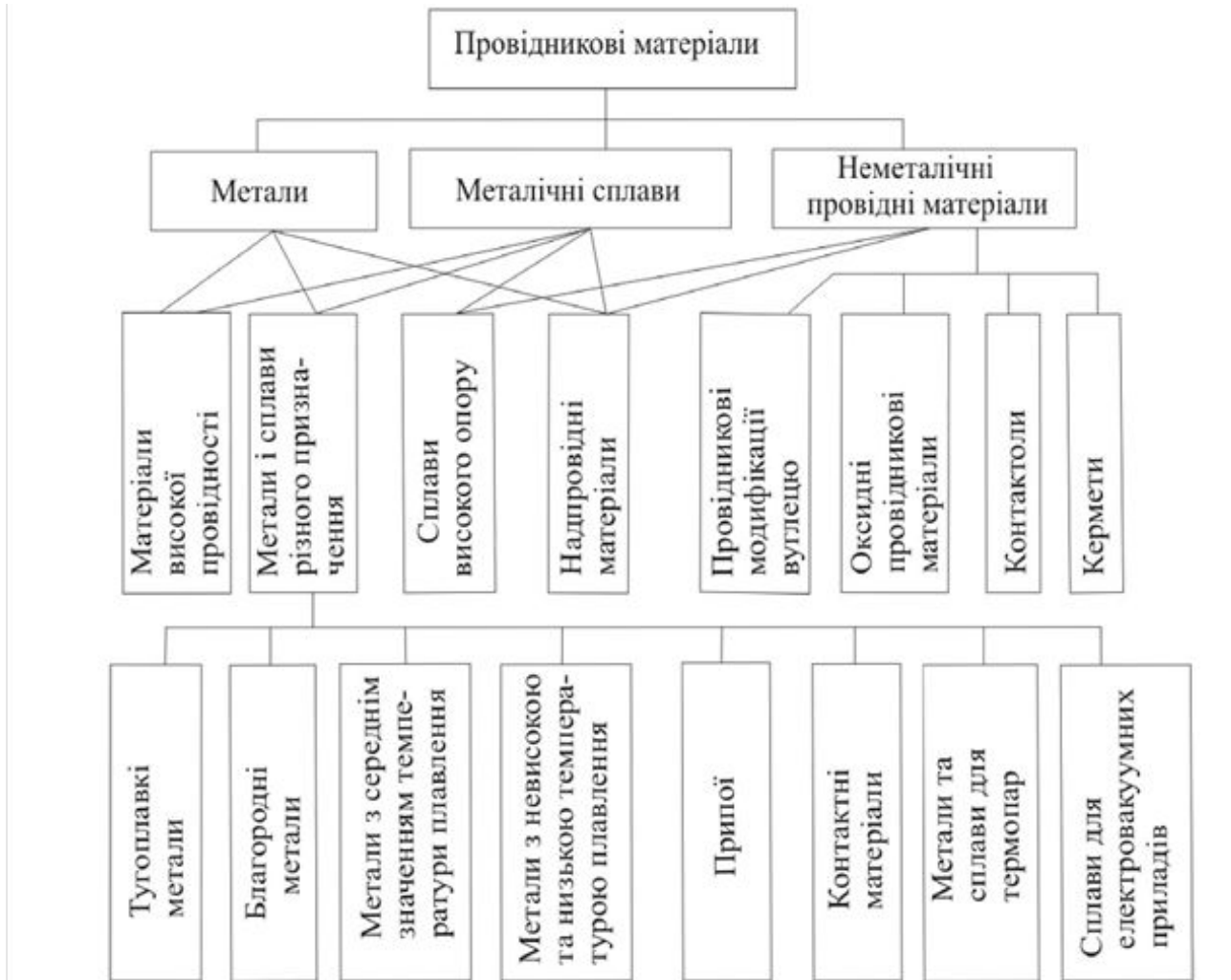


Рисунок 1 - Класифікація провідникових матеріалів



рисунок 2 Металеві провідникові матеріали

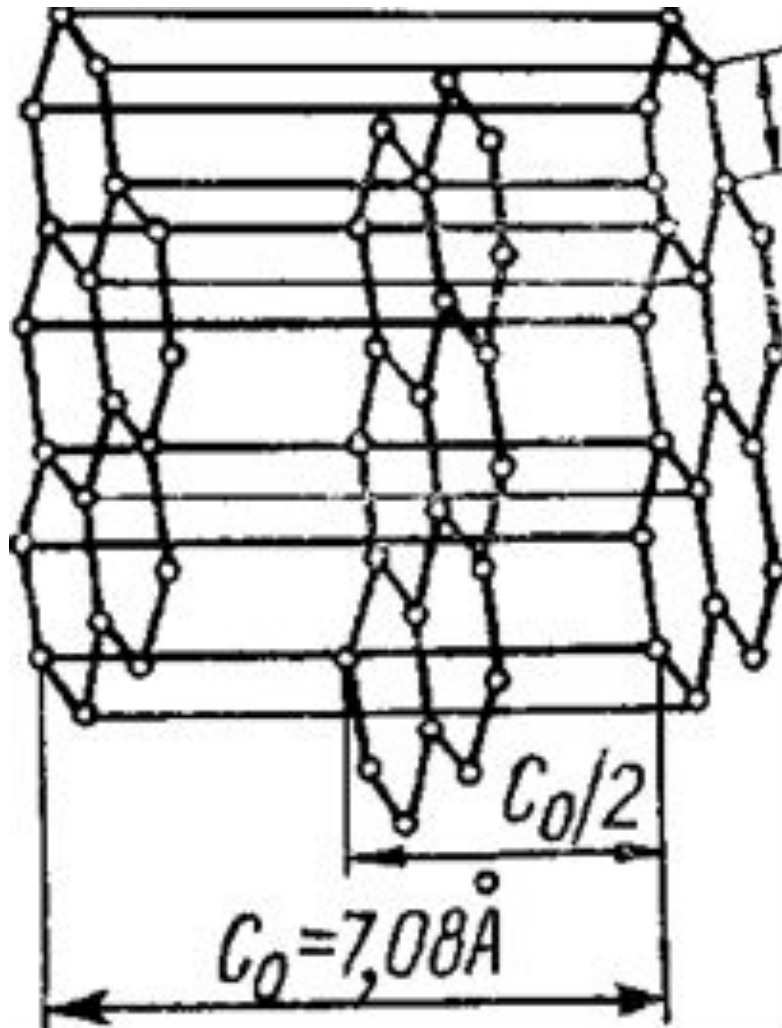


Рисунок 4. Структура графіту. Представляє собою одну з модифікацій чистого вуглецю шаруватої структури з великою анізотропією як електричних так і механічних властивостей. ледует відзначити що чистий вуглець в модифікації алмазу є діелектрик з досить високим питомим опором

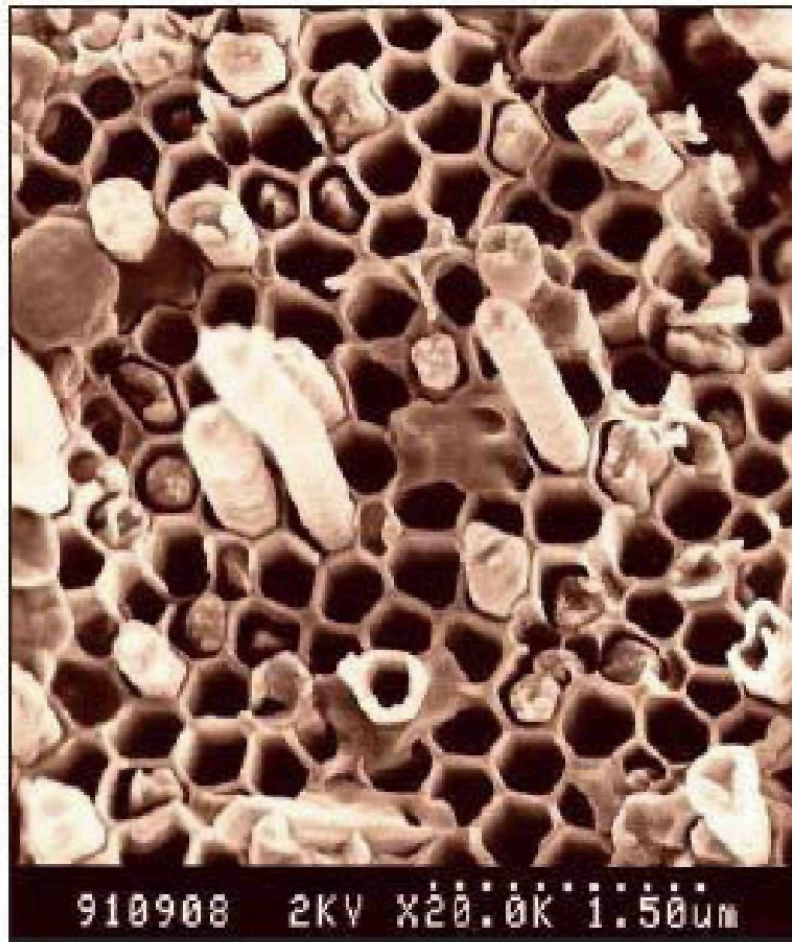


Рисунок 5- Поліпіролові стрижні в металевих комірках, x20 000