

## ТЕМА № 2

### **МЕТАЛИ І СПЛАВИ РІЗНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ. НЕМЕТАЛІЧНІ ПРОВІДНІ МАТЕРІАЛИ**

- 2.1. Сплави високого опору
- 2.2. Сплави для термопар
- 2.3. Тугоплавкі метали
- 2.4. Сплави тугоплавких металів
- 2.5. Благородні метали
- 2.6. Metали із середнім значенням температури плавлення
- 2.7. Сплави для електровакуумних приладів
- 2.8. Припої
- 2.9. Неметалічні провідні матеріали
  - 2.9.1. Вуглецеві матеріали
  - 2.9.2. Композиційні провідні матеріали
  - 2.9.3. Провідні матеріали на основі оксидів

## 2.1. Сплави високого опору

Сплавами високого опору називають провідникові матеріали у яких значення питомого опору  $\rho$  за нормальних умов складають не менше 0,3 мкОм·м. Їх застосовують при виготовленні електровимірювальних приладів, еталонних резисторів, реостатів і електронагрівальних пристроїв. При використанні сплавів в електровимірювальній техніці від них потрібен не тільки високий питомий опір, але і якомога менше значення  $\alpha_\rho$ , а також мала термо-е.р.с. відносно міді. Провідникові матеріали в електронагрівальних приладах повинні довго працювати на повітрі при температурах порядку 1000°C. Серед великої кількості матеріалів для зазначених цілей найбільш розповсюдженими на практиці є сплави на мідній основі – манганін і константан, а також хромонікелеві і залізохромоалюмінієві сплави.

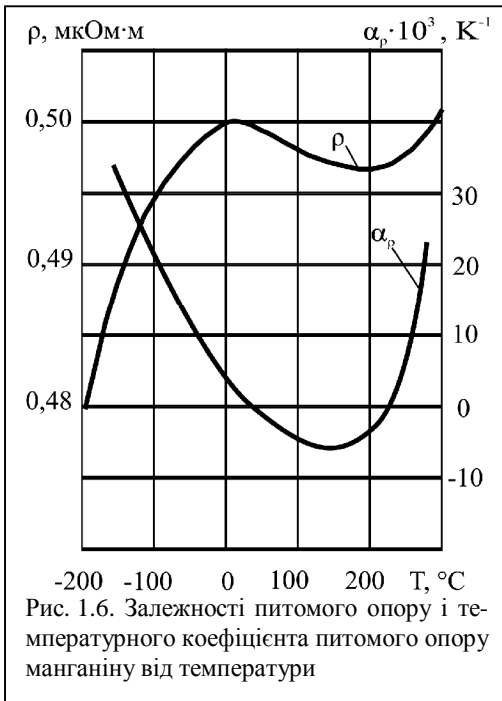


Рис. 1.6. Залежності питомого опору і температурного коефіцієнта питомого опору манганіну від температури

1 мм і шириною 10–300 мм.

Для одержання малого  $\alpha_\rho$  і високої стабільності опору в часі манганін піддають спеціальній термічній обробці – відпалу при 350–550°C в вакуумі з наступним повільним охолодженням і додатковою тривалою витримкою при кімнатній температурі. Залежності  $\rho$  і  $\alpha_\rho$  манганіну від температури наведені на рис. 1.6.

вати на повітрі при температурах порядку 1000°C. Серед великої кількості матеріалів для зазначених цілей найбільш розповсюдженими на практиці є сплави на мідній основі – манганін і константан, а також хромонікелеві і залізохромоалюмінієві сплави.

**2.1.1. Манганін** – основний сплав на мідній основі для електровимірювальних приладів і еталонних резисторів. Манганін відрізняється жовтуватим відтінком; добре витягується в тонкий дріт до діаметра 0,02 мм. З манганіну виготовляють також стрічку товщиною 0,01–

**2.1.2. Константан** – сплав міді й нікелю. Вміст нікелю в сплаві приблизно відповідає максимуму  $\rho$  і мінімуму  $\alpha_p$  для сплавів Cu-Ni. Константан добре піддається обробці; його можна протягувати в дріт і прокатувати в стрічку тих же розмірів, що і з манганіну. Значення  $\alpha_p$  константану близьке до нуля і звичайно, має негативний знак.

Константан застосовують для виготовлення реостатів і електро-нагрівальних елементів у тих випадках, коли робоча температура не перевищує 400–450°C.

При нагріванні до високої температури на поверхні константану утворюється плівка оксиду, що має електроізоляційні властивості (оксидна ізоляція). Покритий такою ізоляцією константановий дріт можна намотувати щільно, виток до витка, без особливої ізоляції між витками, якщо тільки напруга між сусідніми витками не перевищує 1 В.

Таким чином, наприклад, виготовляють реостати. Для окиснення константанового дроту, що дає досить гнучку й міцну плівку оксиду, потрібно швидкий (не більш 3 с) нагрів дроту до температури 900°C з наступним охолодженням на повітрі.

Константан у парі з міддю чи залізом набуває великої термо е.р.с. Це є недоліком при використанні константанових резисторів у вимірвальних схемах; за рахунок різниці температур у місцях контакту константанових провідників із мідними виникають термо-е.р.с., що можуть бути джерелом помилок, особливо при нульових вимірах у потенціометричних схемах.

Константан з успіхом застосовують для виготовлення термопар, що служать для виміру температури, якщо остання не перевищує декількох сотень градусів.

**2.1.3. Хромонікелєві сплави (ніхроми)** використовують для виготовлення нагрівальних елементів електричних печей, плиток, паяльників і т.д. З цих сплавів виготовляють дріт діаметром 0,02 мм і більше, стрічку перерізом 0,1x1,0 мм і більше.

Високу жаростійкість ніхрому можна пояснити значною стійкістю цього сплаву до прогресуючого окиснення на повітрі при високих температурах.

Швидкість окиснення металів у значній мірі залежить від властивостей оксиду, що утвориться. Якщо оксид леткий, то він відділяється з поверхні металу і не може захистити метал, що залишився, від подальшого окиснення. Так, оксиди вольфраму й молібдену легко відділяються, а тому ці метали не можуть експлуатуватися в нагрітому стані при доступі кисню. Якщо ж оксид металу нелеткий, то він утворює шар на поверхні металу.

Стійкість хромонікелевих сплавів при високій температурі на повітрі пояснюється близькими значеннями температурних коефіцієнтів лінійного розширення сплавів і їхніх оксидних плівок. Тому останні не розтріскуються і не відокремлюються від дроту при його нагріванні й розширенні. Однак хоча температурні коефіцієнти розширення сплаву й оксидів хрому й нікелю близькі, вони не однакові. Внаслідок цього при різких змінах температури може відбуватися розтріскування шару оксидів; при наступному нагріванні кисень проникає в тріщини і робить додаткове окиснення сплаву. Отже, при багаторазовому короткочасному включенні електронагрівальний елемент із хромонікелевого сплаву може перегоріти скоріше, ніж у випадку безупинного режиму нагрівання (температура нагрівання та сама в обох порівнюваних випадках, а термін служби може відрізнятись в 20–30 разів).

Термін служби нагрівальних елементів можна збільшити, якщо закрити спіралі у тверде інертне середовище типу глини-шамоту, що захищає їх від механічних дій і доступу кисню.

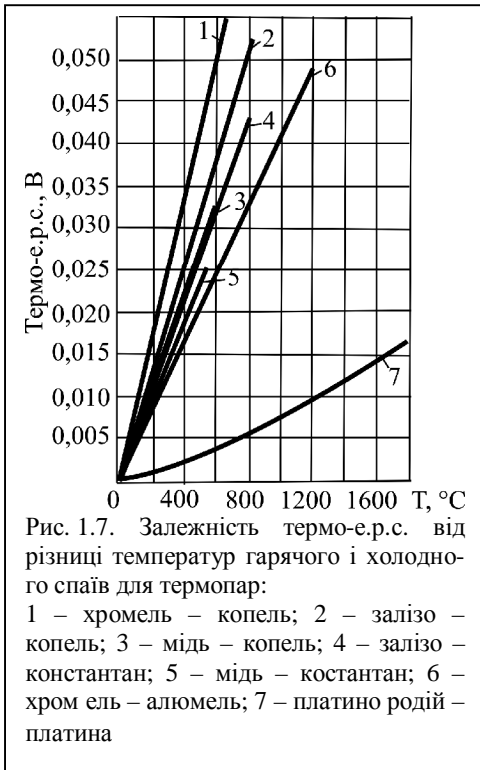
Окисні плівки на поверхні ніхрому мають невеликі й стабільні в широкому інтервалі температур контактні опори навіть при малих контактних зусиллях. Завдяки цьому тонкий пластичний ніхромовий дріт використовується для виготовлення мініатюрних високоомних змінних резисторів із хорошими технічними характеристиками.

Тонкі плівки з ніхрому Х20Н80, одержувані методом термічного випарювання і конденсації у вакуумі, широко застосовуються для виготовлення тонкопліткових резисторів, зокрема, резисторів інтегральних мікросхем. Хімічний склад плівок може помітно відрізнятись від складу вихідного сплаву, який випаровується, що обумовлено значними різницями в тисках пари нікелю й хрому при температурах випарювання. Тому склад конденсату залежить від багатьох технологічних факторів: швидкості осадження, температури й матеріалу підкладки, тиску залишкових парів у камері та ін.

Звичайно, застосовують тонкі ніхромові плівки з поверхневим опором  $R = 50 \div 300 \text{ Ом}$  і  $\alpha_R$ , що змінюється в межах від  $-3 \cdot 10^{-4}$  до  $+2 \cdot 10^{-4}$ . Такі плівки володіють досить хорошою адгезією до діелектричних підкладок і високою стабільністю властивостей.

## 2.2. Сплави для термопар

Хоча багато неметалічних матеріалів (в першу чергу напівпровідники) мають великі потенційні можливості для успішного застосування в термоелектричній термометрії, технологія їхнього виготовлення є недостатньо досконалою. Тому переважна більшість термопар



виготовляється з металічних компонентів. Найбільш часто застосовують наступні сплави: 1) копель (56% Cu і 44% Ni); 2) алюмель (95% Ni, інші – Al, Si і Mn); 3) хромель (90% Ni і 10% Cr); 4) платинородій (90% Pt і 10% Rh).

На рис. 1.7 наведені залежності термо-е.р.с. від різниці температур гарячого й холодного спаїв для найбільш уживаних термопар.

Невеликі зміни складу сплаву можуть призвести до значних змін термо-е.р.с., однак це не лімітує точності вимірів, якщо тільки термопара не використовується без попереднього градування.

Термопари можна застосовувати для вимірювання наступних температур: платинородій – платина до 1600°C; мідь – константан і мідь – копель до 350°C; залізо – константан, залізо – копель і хромель – копель до 600°C; хромель – алюмель до 900–1000°C. Із застосовуваних у практиці термопар найбільшу термо-е.р.с. при даній різниці температур має термопара хромель – копель. Знак термо-е.р.с. у наведених на рис. 1.7 термопар такий, що в холодному спаї струм спрямований від першого названого в парі матеріалу до другого (тобто від хромелю до копелю, від міді до константану і т. д.), а в гарячому спаї – у зворотному напрямку.

Більшість термопар стійко працює лише в окисному середовищі. У процесі тривалої експлуатації може спостерігатися поступова зміна питомої термо-е.р.с. Причинами нестабільності є забруднення домішками з навколишньої атмосфери, летючість компонентів, окиснення дротів, різкі перегини й деформації, що вносять внутрішні напруження і створюють фізичну неоднорідність. Найбільш високою точніс-

тю, стабільністю й відтворюваністю володіють платинородієві термопари, незважаючи на малу питому термо-е.р.с. Ці якості пояснюються хімічною інертністю матеріалу й можливістю одержувати його з високим ступенем чистоти.

### 2.3. Тугоплавкі метали

До тугоплавких відносяться метали з температурою плавлення, що перевищує 1700°C. 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 чи у вакуумі.

У щільному вигляді ці метали найчастіше одержують методами порошкової металургії – пресуванням і спіканням порошків. В електронній техніці застосовують методи електровакуумної технології виробництва чистих тугоплавких металів: плавка електронним чи лазерним променем, зонне очищення, плазмова обробка та ін. Механічна обробка цих матеріалів важка і часто вимагає їхнього підігріву. Основними тугоплавкими металами є вольфрам, молібден, тантал, ніобій, хром, ванадій, титан, цирконій і реній.

Усі тугоплавкі метали, за винятком платини, при нагріванні на повітрі до високих температур інтенсивно окиснюються з утворенням летких сполук. Тому їх можна застосовувати для виготовлення лише тих нагрівальних елементів, що працюють у вакуумі чи захисному середовищі. Одним із різновидів таких нагрівачів є випарники, застосовувані в установках для вакуумного осадження тонких плівок. Перевагою тугоплавких металів є мізерно малий тиск насиченої пари, навіть при високих робочих температурах. Ця умова є основною вимогою до матеріалу випарника.

**2.3.1. Вольфрам** – дуже важкий, твердий метал сірого кольору. З усіх металів вольфрам має найбільш високу температуру плавлення. У природі зустрічається тільки у вигляді сполук. Унаслідок високої температури плавлення, одержання вольфраму у вигляді компактного злитка пов'язане зі значними труднощами. Вихідною сировиною для одержання вольфраму служать його власні мінерали – вольфраміт ( $\text{FeWO}_4 + \text{MnWO}_4$ ) і шеєліт ( $\text{CaWO}_4$ ). Кінцевим продуктом збагачення вольфрамових руд є чистий триоксиген  $\text{WO}_3$ , із якого відновленням воднем при нагріванні до 900°C одержують металевий вольфрам у вигляді дрібного порошку. З цього порошку при тиску до 200 МПа відпресовують стрижні, що надалі піддають складній термічній обробці в атмосфері водню (щоб уникнути окиснення), куванню й волочінню в дріт діаметром до 0,01 мм, прокатці в листи і т.п.

Характерною рисою вольфраму, що відрізняє його від інших металів, є висока внутрікристалічна міцність при дуже слабкому зчепленні між окремими зернами. Тому спечені вироби, що володіють дрібнозернистою будовою, крихкі і легко ламаються. У результаті механічної обробки куванням і волочінням вольфрам набуває волокнистої структури, і зламати його дуже важко. Цим пояснюється гнучкість тонких вольфрамових ниток.

Крім того, при зменшенні товщини вольфрамового дроту сильно зростає його межа міцності при розтягуванні (від 500–600 МПа для кутих стержнів діаметром 5 мм до 3000–4000 МПа для тонких ниток; останні мають відносне видовження при розриві близько 4%).

При нагріванні тягненого вольфраму до високих температур починається процес рекристалізації, тобто укрупнення зерен. Волокниста структура поступово зникає, а окремі зерна збільшуються в розмірах до площі поперечного перерізу дроту. Такий рекристалізований вольфрам унаслідок слабого міжзернового зчеплення стає дуже крихким. Крім того, при високих температурах великі кристали, що утворилися, одержують можливість сковзати, „провисати” під дією власної маси один відносно одного. Тому дріт і спіралі, виготовлені з чистого вольфраму, при високих температурах виявляються дуже неміцними і формонестійкими. Для покращення властивостей чистого вольфраму в нього вводять різні присадки. Найбільш ефективною присадкою, що сповільнює процес рекристалізації, є оксид торію  $\text{Th}_2\text{O}_3$ , що утворює прошарки між зернами вольфраму, утруднює дифузію його атомів і внаслідок цього перешкоджає росту кристалів.

Для досягнення більшої формостійкості вводять добавки оксидів кремнію, алюмінію, кальцію. Зазначені присадки викликають кристалізацію головним чином у напрямку осі дроту, утворюючи структуру з взаємно зчепленими по великій поверхні, тобто розташованими „навхрест”, видовженими кристалами. Такий вольфрам одержав назву непровисаючого. Він використовується для виготовлення ниток ламп розжарення. У цій області застосування вольфрам не має конкурентів.

Вольфрам є одним із найважливіших матеріалів електровакуумної техніки. З нього виготовляють електроди, підігрівники, пружини, гачки в електронних лампах, рентгенівських трубках і т.п.

У електровакуумному виробництві застосовують вольфрам марок ВА (з кремній-алюмініевою присадкою) і ВТ (із присадкою оксиду торію). Додавка оксиду торію не тільки підвищує механічну міцність вольфраму, але й поліпшує емісійні властивості катодів за рахунок зниження роботи виходу електронів.

Вольфрам володіє найменшим температурним коефіцієнтом лінійного розширення серед усіх чистих металів. Ця його властивість виявляється необхідною при виготовленні термічно погоджених спаїв вольфраму з тугоплавким склом, що теж має низький температурний коефіцієнт лінійного розширення.

**2.3.2. Молібден** – метал, за зовнішнім виглядом, а також за технологією обробки близький до вольфраму. Найважливішою промисловою рудою молібдену є молібденіт  $\text{MoS}_2$ .

Мікроструктура спеченого, кутого і тягненого молібдену подібна до структури аналогічно оброблених зразків вольфраму. Однак волокниста структура тягненого молібдену виражена менш чітко.

Нерекристалізований молібден за механічними властивостями близький до вольфраму, але в рекристалізованому стані між ними існує істотне розходження, яке полягає в тому, що рекристалізований вольфрам при кімнатній температурі завжди крихкий, у той час як відпалений дрібнозернистий молібден характеризується високою пластичністю. Завдяки цьому механічна обробка заготовок з молібдену при одержанні різних деталей не складає особливих труднощів.

Поліпшення структури й підвищення механічної міцності молібдену домагаються введенням спеціальних присадок, таких як оксид кремнію, оксид торію й ін.

При кімнатній температурі молібден – хімічно відносно інертний метал, але більш активний, ніж вольфрам. На повітрі починає окиснюватися при  $300^\circ\text{C}$  з утворенням нижчих оксидів, а при температурі вище  $600^\circ\text{C}$  утворюється триоксид  $\text{MoO}_3$ , що швидко випаровується при  $700^\circ\text{C}$ . Тому деталі, що нагріваються, повинні працювати у вакуумі чи відновному середовищі.

Серед усіх тугоплавких металів молібден володіє найменшим питомим опором. Висока міцність молібдену в поєднанні з гарною пластичністю роблять його 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 різні допоміжні деталі електровакuumних приладів із напруженим тепловим режимом. Дуже важливим є застосування молібдену для виготовлення вакуумнощільних, термічно погоджених ввідів у балони з тугоплавкого скла. Молібден використовується також у нагрівальних елементах електричних печей. Такі елементи в захисній атмосфері можуть стійко працювати при температурах  $1700^\circ\text{C}$ , при яких ще слабо виражені процеси рекристалізації у молібдені.



В електровакуумній техніці найбільш поширені марки молібдену МЧ (молібден чистий) і МК (молібден із присадкою окису кремнію). Останній володіє підвищеною механічною міцністю при високих температурах.

**2.3.3. Тантал** одержують з мало поширеної руди – танталіту  $\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2$  методами порошкової металургії подібно до вольфраму й молібдену. Основна відмінність його полягає лише в тому, що процес спікання пресованих штабиків здійснюють у вакуумних печах. Це викликано тим, що тантал схильний до поглинання газів, у результаті чого він стає крихким. Механічні операції кування і протягування, на відміну від вольфраму й молібдену, роблять при кімнатній температурі. Тантал виготовляють у вигляді дроту, прутів, листів, стрічок і фольги товщиною до 10 мкм. У виробництві використовують матеріал Т (тантал підвищеної чистоти), ТЧ (тантал високої чистоти) і сплави танталу з ніобієм, що маркуються ТН. Тантал характеризується високою пластичністю навіть при кімнатній температурі. Межа міцності на розтяг може змінюватися в залежності від механічної й термічної обробки від 350 до 1250 МПа.

При нагріванні на повітрі і при анодному окисненні на поверхні танталу утворюється щільна плівка оксиду  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , що не розкладається до температури, порядку  $1500^\circ\text{C}$ . На противагу вольфраму й молібдену тантал не стає крихким при нагріванні у вакуумі до дуже високих температур.

Здатність попередньо дегазованого танталу поглинати гази в діапазоні температур  $600\text{--}1200^\circ\text{C}$  в поєднанні з тугоплавкістю, гарною пластичністю і формостійкістю ставлять цей метал у ряд найважливіших матеріалів електровакуумної техніки. Однак через природну дефіцитність і високу вартість тантал використовується переважно для відповідальних виробів, що працюють у напруженому тепловому режимі, чи в тих випадках, коли до вакууму висувають жорсткі вимоги. Зокрема, з танталу виготовляють аноди і сітки генераторних ламп, катоди прямого й непрямого розжарення і різні допоміжні деталі електровакуумних приладів. Тантал широко використовується у вакуумній технології як випарник при осадженні тонких плівок різних речовин.

Особливе значення тантал має при виробництві конденсаторів. Широке застосування одержали електролітичні і тонкоплівкові конденсатори, одержувані анодуванням. Тантал являє собою приклад металу, що утворює однорідні плівки оксиду у водяних розчинах майже будь-якого електроліту. Завдяки підвищеній діелектричній проникності п'ятиоксиду  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ( $\epsilon = 25$ ) такі конденсатори володіють великою питомою ємністю.

Складовою частиною „танталової технології” є виробництво тонкоплівкових резисторів із цього матеріалу. Внаслідок високої тугоплавкості танталу для одержання тонких плівок кращими є методи катодного чи йонно-плазмового розпилення в чистому аргоні, а не термічне випарювання у вакуумі. У металевих плівок танталу спостерігається істотна зміна питомого опору під електричним навантаженням в атмосферних умовах, що пояснюється розчиненням у них азоту й кисню. В міру легування танталу азотом стабільність плівок поліпшується. Найкращою часовою стабільністю володіють плівки нітриду  $Ta_2N$ , що найбільш широко застосовують для виготовлення резисторів. Важлива властивість азотомісних танталових плівок полягає в тому, що їх можна анодувати, як і чистий тантал.

**2.3.4. Ніобій** – метал, за своїми властивостями близький до танталу і знаходиться, як правило, у тих же рудах, що і тантал. Одержують його також методами порошкової металургії. Метал, що має 99,4% Nb, високопластичний і випускається у вигляді прутів, листів, стрічки, фольги і дроту.

Ніобій володіє високою газопоглинаючою здатністю в інтервалі температур 400–900°C. Тому в електровакуумних приладах конструктивні деталі з ніобію одночасно виконують функції гетера, що не розпилюється. Серед тугоплавких металів ніобій має найменшу роботу виходу електронів. Тому його застосовують у якості нагрівних катодів у потужних генераторних лампах. Серед усіх елементарних речовин ніобій характеризується найбільш високою критичною температурою переходу в стан надпровідності (9,2 К). Однак критичні напруженості магнітного поля у ніобію недостатні для його широкого застосування.

**2.3.5. Хром** – досить розповсюджений у земній корі елемент, що володіє високою стійкістю до окиснення, а тому використовується для захисних покриттів виробів, у тому числі експлуатованих при підвищених температурах. Хромування проводять електролітично чи за допомогою насичення хромом поверхневих шарів сталевих виробів дифузією із зовнішнього середовища. З тонких плівок хрому виготовляють резистори й адгезійні підшари для контактних площадок і струмопровідних з’єднань в інтегральних мікросхемах, а також світлонепроникні шари фотошаблонів. Електричні властивості хромових плівок дуже чутливі до умов нанесення внаслідок поглинання залишкових газів у процесі осадження. Однак хром має гарну адгезію до скляних, ситалових і керамічних підкладок. Крім того, хром добре сумісний з будь-яким провідним матеріалом. Додатковою перевагою хрому є легкість сублимації при одержанні плівок. Звичайно для цих цілей використовують вольфрамовий чи молібденовий випарник. Термообробка

плівок хрому у вакуумі викликає зниження опору внаслідок ефектів відпалу, відсутніх у більш тугоплавких плівок, таких, наприклад, як тантал.

Хром входить до складу великої кількості сплавів для нагрівальних приладів, термопар, конструкційних нержавіючих, жароміцних сталей і магнітних матеріалів.

**2.3.6. Реній** – один з дуже важких металів, із температурою плавлення, близькою до температури плавлення вольфраму. Одержують реній методами порошкової металургії. Він відрізняється рідкісним поєднанням властивостей, що задовольняють більшість вимог електровакуумної техніки. В атмосфері водню й у вологому середовищі він випаровується менше, ніж вольфрам. 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 з вольфрамом дозволяють створювати термопари для вимірювання температур до 2500–2800°C у вакуумі, водні чи інертному середовищі.

У радіоелектроніці реній застосовують для захисту від корозії й зношення деталей з міді, срібла, вольфраму, молібдену. Тонкі плівки ренію, одержувані шляхом випарювання електронним променем у високому вакуумі, використовуються для створення прецизійних резисторів в інтегральних схемах.

## 2.4. Сплави тугоплавких металів

Крім чистих тугоплавких металів, у електровакуумній техніці для арматури приладів застосовують сплави вольфраму з молібденом, молібдену з ренієм, вольфраму з ренієм, а також танталовольфраміві сплави. Зміною вмісту компонентів вдається одержувати потрібні механічні властивості і пластичність при необхідних електричних і термічних властивостях виробу. Наприклад, при сплавленні молібдену і вольфраму, що утворюють неперервний ряд твердих розчинів, трохи знижується тугоплавкість при збереженні твердості й збільшенні питомого опору. Сплав вольфраму з невеликими додатками ренію характеризується більш високою температурою рекристалізації у порівнянні з чистим вольфрамом.

## 2.5. Благородні метали

До благородних металів відносяться найбільш хімічно стійкі метали: золото, срібло, платина, паладій. Вони зустрічаються в природі у вигляді самородків і в різних рудах. У результаті металургійної, хі-

мічної й електролітичної переробки вдається одержати метали дуже високої чистоти:

золото – 99,998%; срібло – 99,999%;

платина – 99,9998%; паладій – 99,94%.

**2.5.1. Золото** – блискучий метал жовтого кольору, що володіє високою пластичністю. Межа міцності на розтяг золотого дроту складає 150 МПа, відносне видовження при розриві порядку 40%.

В електронній техніці золото використовують як контактний матеріал, матеріал для корозійно стійких покриттів резонаторів НВЧ, внутрішніх поверхонь хвилеводів. Істотною 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 між'єднань і контактних площадок у плівкових мікросхемах. В останньому випадку через погану адгезію до діелектричних підкладок плівки золота наносять звичайно з адгезійним підшаром (найчастіше хрому). В контактах золота з алюмінієм відбувається поступове утворення ряду інтерметалічних сполук, що володіють підвищеним питомим опором і крихкістю. Тому контакти тонких плівок золота й алюмінію ненадійні.

**2.5.2. Срібло** – білий, блискучий метал, стійкий до окиснення при нормальній температурі; від інших металів відрізняється найменшим питомим опором.

Межа міцності на розтяг для срібного дроту складає близько 200 МПа, відносне видовження при розриві – порядку 50%.

Срібло застосовується у широкій номенклатурі контактів в апаратурі різних потужностей. Високі значення питомих теплоємності, теплопровідності й електричної провідності срібла забезпечують у порівнянні з іншими металами найменше нагрівання контактів і швидкий відвід тепла від контактних точок. Срібло застосовують також для безпосереднього нанесення на діелектрики, як електроди, у виробництві керамічних і слюдяних конденсаторів. Для цього застосовують метод впікання чи випару у вакуумі. Сріблом покривають внутрішні поверхні хвилеводів для одержання шару високої провідності. З цією ж метою срібленню піддають провідники високочастотних котушок.

Недоліком срібла є схильність до міграції всередину діелектрика, на який воно нанесено, в умовах високої вологості, а також при високих температурах навколишнього середовища. У порівнянні з іншими благородними металами срібло володіє зниженою хімічною стійкістю. Зокрема, срібло має схильність до утворення непровідних

темних плівок сульфиду  $\text{Ag}_2\text{S}$  у результаті взаємодії із сірководнем, мізерні кількості якого завжди присутні в атмосфері. Наявність вологи прискорює протікання реакції. Тому срібні контакти не рекомендується застосовувати по сусідству з гумою, ебонітом та іншими матеріалами, що містять сірку. Срібло добре паяється звичайними припоями. Широке застосування срібла стримується його великим природнім дефіцитом.

**2.5.3. Платина** – білий метал, що практично не сполучається з киснем і дуже стійкий до хімічних реагентів. Платина прекрасно піддається механічній обробці, витягується в дуже тонкі нитки й стрічки. На відміну від срібла, платина не утворює сірчистих плівок при взаємодії з атмосферою, що забезпечує платиновим контактам стабільний перехідний опір. Вона практично не розчиняє водень, пропускаючи його через себе в нагрітому стані. Після відпалу у водні платина зберігає свої властивості. Однак при прожаренні у вуглецевовмісному середовищі платина насичується вуглецем і стає крихкою.

Платину застосовують для виготовлення термопар, розрахованих на робочі температури до  $1600^\circ\text{C}$  (у парі зі сплавом платинородій). Особливо тонкі нитки з платини діаметром близько  $0,001$  мм для підвісок рухомих систем в електрометрах і інших чутливих приладах одержують багаторазовим волочінням біметалічного дроту платина – срібло з наступним розчиненням зовнішнього шару срібла в азотній кислоті (на платину азотна кислота не діє).

Внаслідок малої твердості платина рідко використовується для контактів у чистому вигляді, але є основою для деяких контактних сплавів. Найбільш розповсюдженими є сплави платини з іридієм; вони не окиснюються, мають високу твердість, мале механічне зношення, однак дорогі і застосовуються в тих випадках, коли необхідно забезпечити високу надійність контактів.

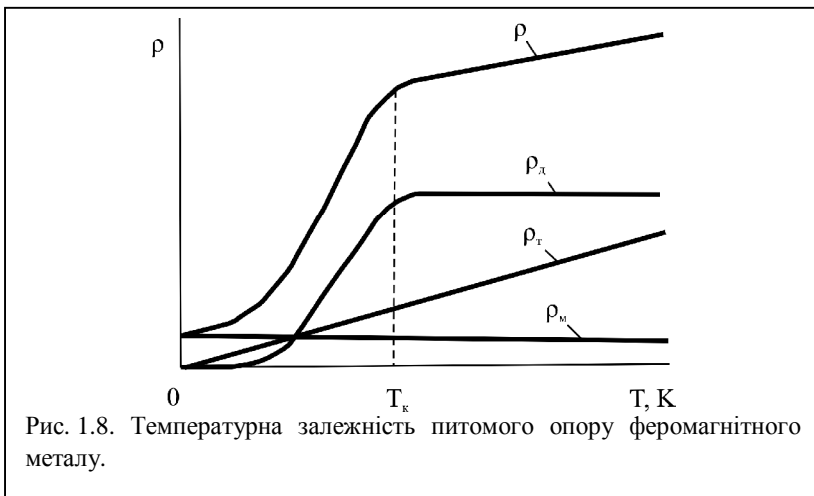
**2.5.4. Паладій** за деякими властивостями близький до платини і часто служить її заміником, тому що дешевший в 4–5 разів. Використання паладію в електровакуумній техніці обумовлено його здатністю інтенсивно поглинати водень. Останній, на відміну від інших газів, дифундує в паладій при порівняно низьких температурах ( $150\text{--}300^\circ\text{C}$ ) і надлишковому тиску  $0,015\text{--}0,1$  МПа, а потім знову виділяється в чистому вигляді при нагріванні паладію у вакуумі до температур  $350\text{--}500^\circ\text{C}$ . Твердий паладій поглинає більш ніж 850-кратний об'єм водню стосовно власного об'єму. Виділеним із паладію чистим воднем наповнюють деякі типи газорозрядних приладів. Паладій і його сплави зі сріблом і міддю застосовують як контактні матеріали. У відпаленому

стані паладій має дуже гарні механічні властивості: межа міцності на розтяг – порядку 200 МПа, відносне подовження при розриві – до 40%.

## 2.6. Метали із середнім значенням температури плавлення

З металів із середнім значенням температури плавлення розглянемо найбільш часто застосовувані в електронній техніці – залізо, нікель і кобальт. При будь-якому застосуванні їх в апаратурі й приладах варто мати на увазі, що вони феромагнітні. Крім того, вони володіють підвищеним температурним коефіцієнтом питомого опору (у 1,5 рази перевищує  $\alpha_p$  міді і більшості інших електротехнічних металів). Дуже важливе практичне значення мають сплави розглянутих металів.

**2.6.1. Залізо (сталь)** як найбільш дешевий і доступний метал, що володіє до того ж високою механічною міцністю, становить інтерес і як провідниковий матеріал. Але навіть чисте залізо має більш високий у порівнянні з міддю й алюмінієм питомий опір (близько 0,1 мкОм·м). Характерною рисою заліза й інших феромагнітних металів і сплавів є нелінійна залежність питомого опору від температури (рис. 1.10). Ця особливість, обумовлена зміною спонтанної намагніченості в міру наближення до температури Кюрі ( $T_k$ ), вище якої феромагнітні властивості відсутні. При дуже низьких температурах усі спінові магнітні моменти атомів у феромагнітних металах орієнтовані паралельно. Завдяки такому упорядкованому, періодичному розташуванню вони не викликають розсіювання електронів, що рухаються під дією електричного поля. При підвищенні температури спінова упорядкова-



ність порушується, що викликає додаткове розсіювання електронів провідності. Згідно правила Маттісена, різні механізми розсіювання дають адитивний вклад у повний опір:  $\rho = \rho_T + \rho_d + \rho_M$ , де  $\rho_T, \rho_d$  – опір, обумовлений розсіюванням на теплових коливаннях ґратки і на домішках,  $\rho_M$  – магнітний вклад в електроопір обумовлений безпорядком в системі спінів.

Окремі складові питомого опору феромагнітного металу схематично показані на рис. 1.8. Вище температури  $T_k$  магнітна складова  $\rho_M$  залишається постійною, завдяки чому залежність опору від температури приймає лінійний характер.

Питомий опір заліза, як і інших металів, залежить від вмісту домішок. Як впливає з рис. 1.9, найбільш сильний вплив на електричні властивості заліза робить домішка кремнію. Це використовується при виплавці електротехнічної сталі, що володіє, завдяки підвищеному

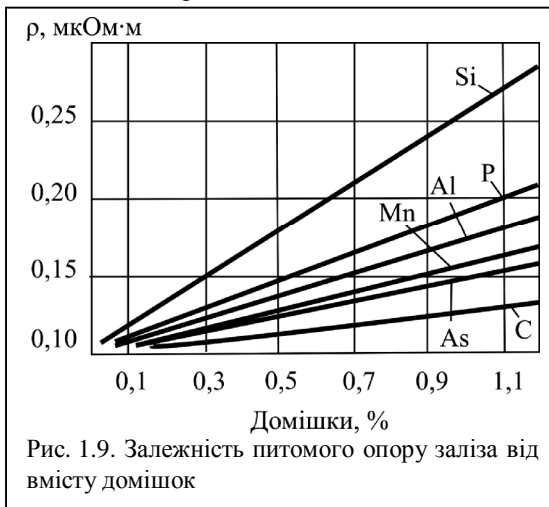


Рис. 1.9. Залежність питомого опору заліза від вмісту домішок

питому опору, меншими втратами на вихрові струми в порівнянні з чистим залізом.

Через високу магнітну проникність у залізі й сталях помітно проявляється скін-ефект, навіть у полях промислової частоти. Залізо використовують для виготовлення корпусів електровакуумних і напівпровідникових

приладів, що працюють при температурі до  $500^\circ\text{C}$ . При цьому газовиділення із заліза мале і не порушує нормальну експлуатацію приладів.

**2.6.2. Нікель** – сріблясто-білий метал із густиною, що дорівнює густині міді, широко застосовують в електровакуумній техніці як матеріал для арматури електронних ламп, деяких типів катодів, так як його досить легко одержати в чистому вигляді (99,99% Ni) і ввести в нього спеціальні легуючі присадки кремнію, марганцю та ін. Нікель одержують із його сірчистих чи кисневих сполук металургійним шляхом і піддають електролітичному рафінуванню. Дуже чистий порошок

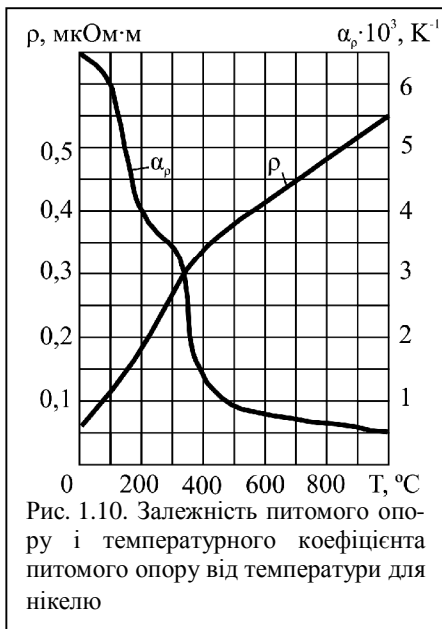


Рис. 1.10. Залежність питомого опору і температурного коефіцієнта питомого опору від температури для нікелю

коподібний нікель можна одержати шляхом термічного розкладання карбонілу нікелю при температурі порядку 220°C.

До позитивних властивостей нікелю варто віднести достатню механічну міцність його після відпалу при великому відносному видовженні ( $\sigma_p = 400\text{--}600$  МПа,  $\Delta l/l = 35\text{--}50\%$ ). Він навіть у холодному стані легко піддається усім видам механічної обробки: куванню, пресуванню, прокатці, штампуванню, волочінню і т.п. З нікелю можна виготовити різні за розмірами і складні по конфігурації вироби з строго витриманими

допусками. З усіх домішок найбільш шкідливою виявляється сірка, що різко знижує механічну міцність матеріалу.

Цінною властивістю нікелю є хімічна стійкість, особливо до рочинів лугів, що не діють на нього навіть у нагрітому стані.

На рис. 1.10 показана температурна зміна питомого опору нікелю. Чітко помітний злам графіка залежності в області точки Кюрі ( $T_K = 357^\circ\text{C}$ )

Крім застосування в електровакуумній техніці нікель використовують як компонент ряду магнітних і провідникових сплавів, а також для захисного й декоративного покриття виробів із заліза.

Дуже подібними механічними й електричними властивостями володіє кобальт. Його використовують як складову частину багатьох магнітних і жаростійких сплавів, а також сплавів із малими температурними коефіцієнтами лінійного розширення.

## 2.7. Сплави для електровакуумних приладів

На основі металів із середнім значенням температури плавлення створені сплави, що широко застосовують у електровакуумному виробництві, так як вони мають певні значення температурного коефіцієнта лінійного розширення, що дозволяє одержувати з'єднані металеві



конструкції й спаї зі склом. Серед таких сплавів найбільше поширення одержав ковар, що містить 29% Ni, 17% Co і 54% Fe. Він має температурний коефіцієнт лінійного розширення  $(4,4-5,7) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  і призначений для впаювання в скло замість вольфраму й молібдену. Тонка, щільна і міцна плівка оксидів, що утворюється при нагріванні на поверхні коvara, добре розчиняється в склі і забезпечує надійний спай.

## 2.8. Припої

Припої являють собою спеціальні сплави, застосовувані при пайці. Пайку здійснюють з метою створення механічно міцного (іноді герметичного) шва, чи для одержання електричного контакту з малим перехідним опором. При пайці місця з'єднання й припій нагрівають. Так як припій має температуру плавлення значно нижчу, ніж метал (чи метали), що з'єднується, то він плавиться, у той час як основний метал залишається твердим. На границі зіткнення розплавленого припою і твердого металу відбуваються різні фізико-хімічні процеси. Припій змочує метал, розтікається по ньому і заповнює зазори між деталями, що з'єднуються. При цьому компоненти припою дифундують в основний метал, основний метал розчиняється в припої, у результаті чого утворюється проміжний прошарок, що після застигання з'єднує деталі в одне ціле.

Припої прийнято поділяти на дві групи – м'які і тверді. До м'яких відносяться припої з температурою плавлення до  $300^\circ\text{C}$ , до твердих – вище  $300^\circ\text{C}$ . Крім того, припої істотно відрізняються механічною міцністю. М'які припої мають межу міцності на розтяг 16–100 МПа, тверді – 100–500 МПа.

Вибирають припій з урахуванням фізико-хімічних властивостей металів, що з'єднуються, необхідної механічної міцності спаю, його корозійної стійкості й вартості. При пайці струмопровідних частин необхідно враховувати питому провідність припою.

В різних галузях радіоелектроніки застосовують м'які і тверді припої.

М'якими припоями є олов'яно-свинцеві сплави (ПОС) із вмістом олова від 10 (ПОС-10) до 90% (ПОС-90), решта – свинець. Їх провідність складає 9–15% провідності чистої міді, а  $\alpha_1 = (26-27)10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ . Велика кількість олов'яно-свинцевих припоїв містить невеликий відсоток сурми (наприклад ПОС-61-05).

Найбільш розповсюдженими твердими припоями є мідноцинкові (ПМЦ) і срібні (ПСр) з різними добавками.

Допоміжні матеріали для одержання надійної пайки називають флюсами. Вони повинні: 1) розчиняти і видаляти оксиди й забруднен-

ня з поверхні металів, що спаюються; 2) захищати в процесі пайки поверхню, а також розплавлений припій від окиснення; 3) зменшувати поверхневий натяг розплавленого припою; 4) поліпшувати розтікання припою і змочуваність ним поверхонь, що з'єднуються.

За впливом на метал, що піддається пайці, флюси поділяють на кілька груп.

Активні чи кислотні флюси готують на основі активних речовин – соляної кислоти, хлористих і фтористих металів і т.д. Ці флюси інтенсивно розчиняють оксидні плівки на поверхні металу, завдяки чому забезпечується гарна адгезія, а отже, висока механічна міцність з'єднання. Залишок флюсу після пайки викликає інтенсивну корозію сполуки й основного металу. Застосовують ці флюси тільки в тому випадку, коли можливе ретельне промивання і повне видалення їхніх залишків.

При монтажній пайці електрорадіоприладів застосування активних флюсів категорично заборонено.

Безкислотними флюсами називають каніфоль і флюси, що готуються на її основі з додаванням неактивних речовин (спирту, гліцерину).

Активовані флюси виготовляють на основі каніфолі з додавкою активізаторів – невеликих кількостей солянокислого чи фосфорнокислого аніліну, саліцилової кислоти, солянокислого диетиламіну і т.д. Висока активність деяких активованих флюсів дозволяє робити пайку без попереднього видалення оксидів після знежирення.

Антикорозійні флюси одержують на основі фосфорної кислоти з додаванням різних органічних сполук і розчинників, а також на основі органічних кислот. Залишки флюсів не викликають корозії.

## **2.9. Неметалічні провідні матеріали**

Поряд з металами і металевими сплавами в якості резистивних, контактних і струмопровідних елементів досить широко використовуються різні композиційні матеріали, деякі оксиди і провідні модифікації вуглецю. Як правило, ці матеріали мають вузькоспеціалізоване призначення.

### **2.9.1. Вуглецеві матеріали**

Серед твердих неметалічних провідників найбільш широке застосування в електротехніці одержав графіт – одна з алотропних модифікацій чистого вуглецю. Поряд із малим питомим опором цінними властивостями графіту є значна теплопровідність, стійкість до бага-

тьох хімічно агресивних середовищ, висока нагрівостійкість, легкість механічної обробки. Для виробництва електровуглецевих виробів використовують природний графіт, антрацит і піролітичний вуглець.

Природний графіт являє собою крупнокристалічний матеріал із дуже високою температурою плавлення (порядку 3900°C). При вільному доступі кисню і високій температурі він окиснюється, утворюючи газоподібні оксиди CO й CO<sub>2</sub>.

Піролітичний вуглець одержують шляхом термічного розкладання парів вуглеводнів у вакуумі чи в середовищі інертного газу (піроліз). Як речовини, що піддаються піролізу, звичайно, вибирають сполуки метанового ряду. Для одержання щільної структури потрібна температура піролізу не менше 900°C. Плівки піролітичного вуглецю широко застосовують для одержання лінійних резисторів поверхневого типу.

Дрібнодисперсною різновидністю вуглецю є сажа. Її одержують як продукт неповного згоряння чи термічного розкладання вуглецевмісних речовин. Будучи введеною в речовину, сажа виявляє схильність до структуроутворення.

Виробництво більшості вугільних виробів полягає у здрібненні вуглецевої сировини в порошок, змішанні його зі зв'язувальними речовинами, формуванні і випалі, після якого виробу набувають достатньої механічної міцності і твердості, допускають механічну обробку.

Графіт широко використовується в технології напівпровідникових матеріалів для виготовлення різного роду нагрівачів і екранів, човників, тиглів, касет і т.п. У вакуумі чи захисних газових середовищах виробу з графіту можуть експлуатуватися при температурах до 2500°C.

Особливу модифікацію графіту являє скловуглець, який одержують полімеризацією органічних полімерних смол типу бакеліту, що проводиться в атмосфері нейтральних газів протягом тривалого часу. Вироби, що виготовляються, мають блискучу поверхню, склоподібний вигляд і раковистий злам. Скловуглець відрізняється від звичайного графіту підвищеною хімічною стійкістю.

### **2.9.2. Композиційні провідні матеріали**

Композиційні матеріали являють собою механічну суміш провідного наповнювача з діелектричною зв'язкою. Шляхом зміни складу і характеру розподілу компонентів можна в досить широких межах керувати електричними властивостями таких матеріалів. Особливістю всіх композиційних матеріалів є частотна залежність провідності й

старіння при тривалому навантаженні. У ряді випадків помітно виражена нелінійність електричних властивостей.

В якості компонентів провідної фази використовують метали, графіт, сажу, деякі оксиди й карбіди. Функції сполучної речовини можуть виконувати як органічні, так і неорганічні діелектрики.

Серед розмаїття комбінованих провідних матеріалів найбільшої уваги заслуговують контактоли і кермети.

Контактоли, що використовують як струмопровідні клеї, фарби, покриття й емалі, являють собою малов'язкі або пастоподібні полімерні композиції. Як сполучну речовину в них використовують різні синтетичні смоли (епоксидні, фенол-формальдегідні, кремнійорганічні та ін.), а струмопровідними наповнювачами є дрібнодисперсні порошки металів (срібла, нікелю, паладію). Необхідна в'язкість контактолів перед їх нанесенням на поверхню забезпечується введенням розчинників (ацетон, спирт і т.п.)

Велику роль у формуванні контактів між частинами металів у композиції відіграють внутрішні напруги, що виникають при затвердінні в результаті всідання через зникнення розчинника і полімеризації сполучної речовини. Внутрішні напруги приводять до появи контактного тиску між частками наповнювача, що обумовлює різке зменшення контактних опорів.

Контактоли використовують для одержання контактів між металами, металами і напівпровідниками, створення 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. Найбільше поширення одержала мікрокомпозиція  $\text{Cr-SiO}_2$ , тонкі плівки якої виготовляють методом термічного випарювання і конденсації у вакуумі з наступною термообробкою для стабілізації властивостей. При термообробці за рахунок взаємодії компонентів відбувається витиснення окисного прошарку між зернами з утворенням фази  $\text{Cr}_3\text{Si}$ . У результаті опір ізоляційних прошарків між зернами замінюється опором контактування.

У товстоплівкових мікросхемах використовують резистори, одержувані на основі композиції скла з паладієм і сріблом. Для цієї мети скло розмелюють у порошок до розміру зерен 3–5 мкм, змішують з порошком срібла і паладію, допоміжною органічною зв'язкою і розчинником. Одержувану пасту наносять на керамічну підкладку і спі-

кають у звичайній атмосфері. Питомий опір плівок залежить від процентного вмісту провідних компонентів і режиму спікання.

### 2.9.3. Провідні матеріали на основі оксидів

Переважна більшість чистих оксидів металів у нормальних умовах є добрими діелектриками. Однак при неповному окисненні (при порушенні стехіометричного складу за рахунок утворення кисневих вакансій), а також при введенні деяких домішок провідність оксидів різко підвищується. Такі матеріали можна використовувати в якості контактних і резистивних шарів. Найбільший практичний інтерес у цьому плані представляє двоокис олова. У радіоелектроніці він використовується переважно у вигляді тонких плівок. Такі плівки одержують різними способами: термічним вакуумним випаром і конденсацією з наступним відпалом на повітрі, окисненням плівок металевого олова, осадженого на діелектричну підкладку, реактивним катодним чи йонно-плазмовим розпиленням та ін. Оксидні плівки  $\text{SnO}_2$  відрізняються дуже сильним зчепленням із керамічною чи скляною підкладкою. Міцність зчеплення досягає 20 МПа, що набагато більше, ніж у металевих плівок. Питомий опір плівок залежить від ступеня порушення стехіометричного складу і може складати  $10^{-5}$  Ом·м. Нагрівання плівок із  $\text{SnO}_2$  вище  $240^\circ\text{C}$  призводить до необоротної зміни опору в

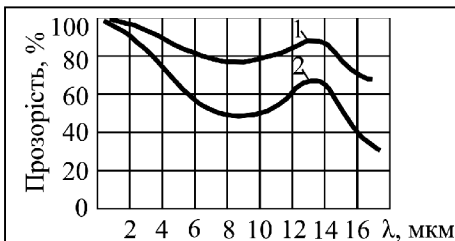


Рис. 1.11. Спектральні характеристики оптичного пропускання тонких шарів двооксиду олова з різною провідністю:

- 1 –  $h = 0,35$  мкм,  $\nu = 1,5 \cdot 10^3$   $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ ;  
 2 –  $h = 0,35$  мкм,  $\nu = 1,2 \cdot 10^4$   $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$

результаті більш повного окиснення. Разом з тим плівки стійкі до багатьох хімічних середовищ – руйнуються тільки плавиковою кислотою і киплячим лугом. Тонкі шари двооксиду олова володіють цінною оптичною властивістю – високою прозорістю у видимій та інфрачервоній частинах спектра (рис. 1.11). Власне поглинання плівкою  $\text{SnO}_2$  товщиною до 2 мкм у видимій частині спектра не перевищує 3%.

Поєднання високої оптичної прозорості і підвищеної електричної провідності плівок двооксиду олова обумовлює застосування їх як провідних покриттів на внутрішніх стінках скляних балонів електровакуумних приладів, електродів електролюмінесцентних конденсаторів і

рідкокристалічних індикаторів, в передавальних телевізійних трубках, перетворювачах і підсилювачах зображення та ін.

Крім двооксиду олова, високою електричною провідністю й прозорістю у видимій частині спектра, володіють плівки оксиду індію  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Вони мають аналогічне застосування.

### Література

1. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. – М.: Высшая школа, 1990. – 306 с.
2. Богородицкий Н.П., Пасынков В.В., Тареев Б.М. Электротехнические материалы. – Л.: Энергоатомиздат, 1985. – 304 с.
3. Материалы микроэлектронной техники. Под ред. В.М. Андреева. – М.: Радио и связь, 1989. – 350 с.
4. Антипов Б.Л., Сорокин В.С., Терехов В.А. Материалы электронной техники. Задачи и вопросы. – СПб.: Лань, 2003. – 208 с.
5. Ван-Флек Л. Теоретическое и прикладное материаловедение / Пер. с англ. О.А. Алексеева. – М.: Атомиздат, 1975. – 472 с.
6. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и металловедение. – М.: Металлургия, 1973. – 496 с.
7. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Пер. с англ. под ред. А.А. Гусева. – М.: Наука, 1978. – 792 с.

### Питання для самоперевірки

1. Які металеві сплави високого опору знайшли застосування в електронній техніці і для яких цілей?
2. Яким чином забезпечується міцність і стійкість форми вольфрамових ниток і спіралей при високих температурах експлуатації?
3. Чим обумовлене широке застосування танталу при виготовленні конденсаторів?
4. Чому феромагнітні метали мають нелінійну залежність питомого опору від температури?
5. Що розуміють під м'якими й твердими припоями?
6. Назвіть неметалічні провідникові матеріали і наведіть приклади їхнього застосування в електронній техніці