



Некоммерческое
акционерное
общество

АЛМАТИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
ЭНЕРГЕТИКИ И
СВЯЗИ

*Кафедра
промышленной
теплоэнергетики*

ХИМИЯ РАДИОМАТЕРИАЛОВ

Конспект лекций
для студентов специальности
5В074600 – Космическая техника и технологии

Алматы 2015

СОСТАВИТЕЛЬ: Султанбаева Б.М. Химия радиоматериалов. Конспект лекций для студентов специальности 5В074600 - Космическая техника и технологии - Алматы: АУЭС, 2015.- 39с.

Конспект лекций по химии радиоматериалов предназначен для бакалавров специальности 5В074600 – Космическая техника и технологии и подготовлен в соответствии с образовательным стандартом для технических направлений по курсу «Химия радиоматериалов».

Ил. 10, библиогр. - 8 назв.

Рецензент: кандидат технических наук, доцент Е.Г.Надиров

Печатается по плану издания некоммерческого акционерного общества «Алматинский университет энергетики и связи» 2015 г.

© НАО «Алматинский университет энергетики и связи», 2015 г.

Султанбаева Болдых Мирсадыковна

ХИМИЯ РАДИОМАТЕРИАЛОВ

Конспект лекций
для студентов специальности
5В074600 – Космическая техника и технологии

Редактор Л.Т. Сластихина
Специалист по стандартизации Н.К. Молдабекова

Подписано в печать _____

Тираж 50 экз.

Объем 2,5 уч.- изд. л.

Формат 60×84 1/16

Бумага типографская № _____

Заказ _____ Цена 1250 тг.

Копировально-множительное бюро
некоммерческого акционерного общества
«Алматинский университет энергетики и связи»
050013, Алматы, Байгурсынова, 126

Некоммерческое акционерное общество
АЛМАТИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ЭНЕРГЕТИКИ И СВЯЗИ
Кафедра промышленной теплоэнергетики

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебно-методической
работе

_____ С.В. Коньшин
" ___ " _____ 2015 г.

ХИМИЯ РАДИОМАТЕРИАЛОВ

Конспект лекций
для студентов специальности
5В074600 – Космическая техника и технологии

СОГЛАСОВАНО
Начальник УМО
_____ М.А.Мустафин
" ___ " _____ 2015г.

Председатель УМК по МО и
экспертизе УМС АУЭС
_____ Б.К.Курпенов
" ___ " _____ 2015г.

Редактор

" ___ " _____ 2015г.

Специалист по стандартизации

" ___ " _____ 2015г

Рассмотрено и одобрено на
заседании кафедры ПТЭ
Протокол
№ 6 от " 07 " 04 2015г.
Зав. кафедрой ПТЭ

_____ Р.А.Мусабеков

Зав. кафедрой СУАТ
_____ Б.Д.Хисаров

" ___ " _____ 2015г

Составитель:

_____ Б.М.Султанбаева

Алматы 2015

Введение

Для создания электронных приборов необходим целый арсенал материалов и уникальных, тонких технологических процессов. Современная радиотехника и особенно высокочастотная техника (радиосвязь), приборы и аппаратура радиоэлектроники требуют большого количества конструкционных и специальных радиотехнических материалов, свойства которых должны удовлетворять самым разнообразным условиям их применения.

Химия *радиоматериалов* – один из разделов химии, изучающий строение и свойства веществ, применяемых для производства радиоматериалов.

Радиотехническими (далее *радиоматериалами*) называют такие материалы, которые имеют специфическое назначение в электрорадиоаппаратуре при воздействии электромагнитного поля, отличаются хорошими электрическими и магнитными свойствами. Применяемые в радиотехнике и электронике материалы, подразделяются на

- электроизоляционные (диэлектрические);
- проводниковые;
- полупроводниковые;
- магнитные.

Значение материалов в промышленности возрастает по мере развития радиотехники и электроники. Вопросы уменьшения габаритов и веса радиоаппаратуры (микроминиатюризация), повышение дальности и избирательности связи, повышение надежности, особенно в экстремальных условиях наземного и космического применения, внедрение квантовой электроники в большой мере зависят от радиоматериалов.

Настоящий конспект лекций предназначен для бакалавров, изучающих химию радиоматериалов в объеме двух кредитов. Содержание конспекта лекций соответствует учебной программе курса химии радиоматериалов и состоит из 8 блоков, включающих темы: строение атома и периодическая система Д.И.Менделеева; химическая связь и строение молекул; диэлектрики; проводниковые материалы; полупроводниковые материалы; магнитные материалы.

Знание этой дисциплины необходимо для успешной производственной деятельности современного инженера любого уровня и направления специализации. При изучении химии радиоматериалов студент получает представление о строении и свойствах радиоматериалов, их практическом применении и перспективах развития материалов, применяемых в радиоэлектронике.

Данный конспект лекций поможет бакалавру при самостоятельном изучении курса «Химия радиоматериалов».

1 Лекция №1. Строение атома. Периодический закон и периодическая система элементов Д.И.Менделеева

Содержание лекции: развитие представлений об атоме и его строении, квантово-механическая теория строения атома, распределение электронов в атоме, периодический закон и периодическая система элементов Д.И.Менделеева, изменение важнейших свойств элементов.

Цель лекции: изучить основные этапы развития представлений о строении атома; дать представление об атомной орбитали, квантовых числах; ознакомить с основными принципами распределения электронов в атоме; изучить структуру периодической системы, характер изменения некоторых свойств атомов элементов и их соединений.

1.1 Развитие представлений об атоме и его строении

В 1904 году Д. Томсон (Кембриджский университет) предложил *модель строения атома*, согласно которой атом можно представить в виде положительно заряженной сферы одинаковой плотности по всему объему диаметром порядка 0,1 нм.

В 1910 году Резерфорд предложил *ядерную планетарную модель атома*, состоящего из тяжелого ядра, вокруг которого двигаются по орбитам электроны, подобно планетам солнечной системы. Однако, как показывает теория электромагнитного поля, электроны в этом случае должны двигаться по спирали, непрерывно излучая энергию, и падать на ядро.

Датский учёный Н. Бор (1913 г.), используя модель Резерфорда и теорию Планка, предложил первую *квантовую модель строения атома* водорода, согласно которой электроны двигаются вокруг ядра не по любым, а лишь по разрешённым орбитам, на которых электрон обладает определёнными энергиями. При переходе электрона с одной орбиты на другую атом поглощает или испускает энергию в виде квантов. Но теория Бора не смогла объяснить поведение электрона в магнитном поле, оказалась непригодной для многоэлектронных атомов.

1.2 Квантово-механическая теория строения атома

В 1924 г. Луи де Бройль (Франция) выдвинул предположение, что электрон, как и другие микрочастицы, характеризуется корпускулярно – волновой двойственностью. Де Бройль предложил уравнение, связывающее длину волны λ электрона с массой m и скоростью v :

$$\lambda = \frac{h}{mv}. \quad (1.1)$$

В 1927 г. В. Гейзенберг (Германия) постулировал *принцип неопределённости*, согласно которому положение и импульс движения микрочастицы принципиально невозможно определить в любой момент времени с абсолютной точностью.

Быстро движущийся электрон, обладающий свойствами волны, может находиться в любой части пространства, окружающего ядро, и совокупность различных его положений рассматривается как электронное облако с определённой плотностью отрицательного заряда.

Атомная орбиталь (АО) или электронное облако – это пространство вокруг ядра, в котором вероятность пребывания электрона составляет не менее 90%. АО могут различаться размерами, формой, ориентацией в пространстве. Электронное облако – это квантово – механическая модель движения электрона в атоме.

1.3 Квантовые числа

Главное квантовое число n определяет энергию электрона на энергетическом уровне и размер атомной орбитали. Оно может принимать целочисленные значения от 1 до ∞ (практически от 1 до 7 соответственно номеру периода, в котором находится элемент). Чем больше n , тем больше энергия электрона и размер атомной орбитали (электронного облака).

Состояние электрона, характеризующееся определённым значением главного квантового числа, принято называть *энергетическим уровнем электрона в атоме*. Энергетические уровни обозначают прописными буквами:

- значение n : 1 2 3 4 5 6 7;
- обозначение: К L M N O P Q.

Орбитальное квантовое число l характеризует форму атомной орбитали (электронного облака) и энергию электрона на энергетическом подуровне. Состояния электрона, характеризующиеся различными значениями орбитального квантового числа l , принято называть *энергетическими подуровнями электрона в атоме (подоболочками)*.

Как и n , l квантуется, т.е. изменяется только целочисленно, принимая значения от 0 до $(n-1)$, где n – главное квантовое число, всего n значений. Энергетические подуровни обозначают буквами:

- значение l : 0 1 2 3 4 5;
- обозначение подуровня: s p d f g h.

Число подуровней равно номеру уровня.

Электроны с орбитальным квантовым числом 0 называются s – электронами. Орбитали имеют сферическую форму (рисунок 1.1, а).

Электроны с орбитальным квантовым числом 1 называются p – электронами. Орбитали имеют «гантелевидную» форму (рисунок 1.1, б).

Электроны с $l = 2$ называют d – электронами. Орбитали имеют форму сложной «четырёхлепестковой» фигуры (рисунок 1.1, в).

Электроны с $l = 3$ получили название f – электронов. Форма их орбиталей ещё сложнее, чем форма d – орбиталей.

В одном и том же энергетическом уровне энергия подуровней возрастает в ряду $E_s < E_p < E_d < E_f$.

Магнитное квантовое число m_l характеризует пространственную ориентацию атомной орбитали и связано с числом l , квантуется и принимает целочисленные значения, от $-l$ до $+l$, включая ноль. Число значений m_l равно $2l + 1$. Это число орбиталей с данным значением l , т.е. число энергетических состояний, в которых могут находиться электроны данного подуровня.

Определим число состояний (орбиталей) электронов в соответствующем подуровне.

Подуровень	Орбитальное квантовое число, l	Магнитное квантовое число, m_l	Число орбиталей с данным l , $2l + 1$
s	0	0	1
p	1	-1, 0, +1	3
d	2	-2, -1, 0, +1, +2	5
f	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7

Общее число состояний (орбиталей) на уровне равно n^2 . На рисунке 1.1 показаны формы и ориентация в пространстве $1s$ -, $2p$ -, $3d$ - орбиталей.

На основе представлений о квантовых числах можно уточнить определение *атомной орбитали (АО)*: совокупность положений электрона в атоме, характеризуемых определёнными значениями квантовых чисел n , l и m_l . Условно АО обозначают в виде клеточки – □. Соответственно, для s – подуровня одна АО – □, для p – подуровня три АО – □□□, для d – подуровня пять АО – □□□□□, для f – подуровня семь АО – □□□□□□□.

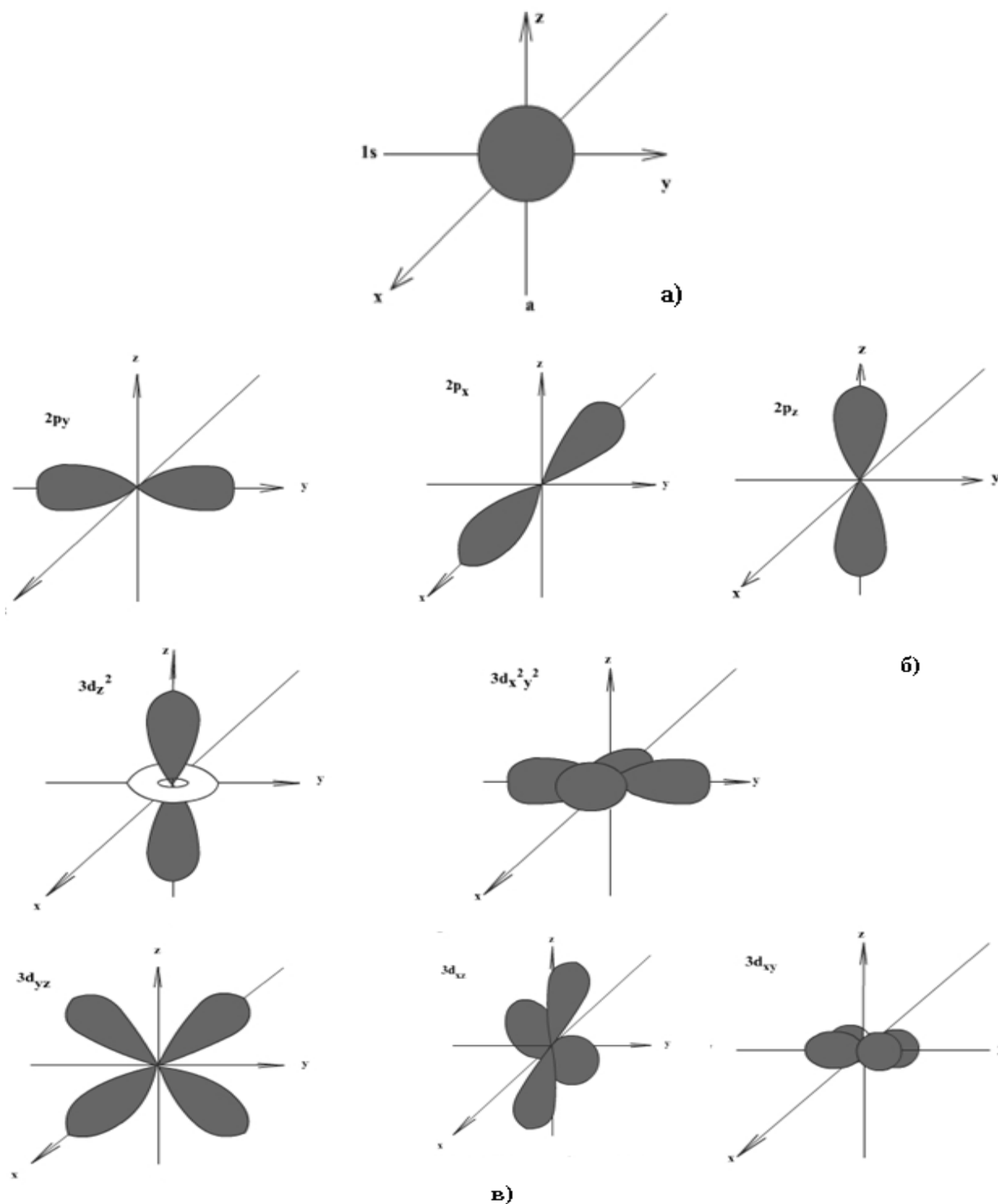
Спиновое квантовое число m_s характеризует собственный момент количества движения электрона, обусловленный его движением вокруг своей оси; $m_s = \pm 1/2$. Знаки “+” и “-” соответствуют различным направлениям вращения электрона: по направлению или против часовой стрелки.

1.4 Распределение электронов в атомах

Последовательность заполнения электронами уровней, подуровней, орбиталей в многоэлектронных атомах определяется различными принципами.

Принцип наименьшей энергии: максимуму устойчивости системы соответствует минимум её энергии.

Следовательно, в соответствии с данным принципом электроны будут вначале располагаться на атомных орбиталях, имеющих минимальную энергию, в этом случае связь электронов с ядром наиболее прочная, и атомная система находится в состоянии максимальной устойчивости.



а – s -АО; б - p -АО; в - d -АО.

Рисунок 1.1 - Формы электронных облаков

Порядок возрастания энергии атомных орбиталей в сложных атомах описывается *правилом Клечковского*: при увеличении заряда ядра атома заполнение орбиталей происходит в порядке возрастания суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$), а при равных значениях суммы ($n + l$) – в порядке возрастания n .

Соответственно правилу подуровни выстраиваются в следующий ряд:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 4f \approx 5d < 6p < 7s \approx 5f \approx 6d$$

Исключения составляют d - и f - элементы с полностью и наполовину заполненными подуровнями, у которых наблюдается так называемый провал электронов, например: *Cu, Ag, Cr, Mo, Nb, Ru, Rh, Pt, Au*.

Принцип запрета Паули: в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором четырех квантовых чисел.

Правило Гунда: устойчивому (невозбужденному) состоянию атома соответствует такое распределение электронов в пределах энергетического подуровня, при котором абсолютное значение их суммарного спинового числа максимально ($|\sum m_s|$).

1.5 Периодический закон и периодическая система химических элементов Д.И.Менделеева

Важнейшим событием химии в XIX веке было *открытие периодического закона*, сделанное в 1869 г. гениальным русским ученым Д. И. Менделеевым, современная формулировка которого: свойства химических элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда атомных ядер.

Период представляет собой последовательный ряд элементов, в атомах которых происходит заполнение одинакового числа энергетических уровней (электронных слоев). Номер периода указывает на число электронных слоев в атомах элементов.

В соответствии с максимальным числом электронов на внешнем уровне невозбужденных атомов элементы периодической системы подразделяются на восемь групп. *Группы элементов* – это совокупность элементов с одинаковым количеством валентных электронов в атоме. Номер группы равен числу валентных электронов.

Положение в группах s - и p - элементов определяется общим числом электронов внешнего слоя. Положение в группах d - элементов обуславливается общим числом s – электронов внешнего и d – электронов предвнешнего уровня. В атомах d – элементов на внешнем уровне содержится по два электрона, за исключением *Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Ag, Pt, Au*, у которых наблюдается энергетически выгодный «провал» одного электрона с внешнего уровня на d – подуровень предвнешнего уровня.

Подгруппы включают в себя элементы - аналоги. s - и p - элементы составляют так называемую главную подгруппу, или подгруппу А, d - элементы – побочную, или подгруппу В, f – элементы вынесены в отдельные строки, в соответствии с особенностями их конфигурации.

1.6 Периодичность свойств элементов

Атомный радиус элементов периодически изменяется в зависимости от величины заряда ядра.

В периоде атомные радиусы с ростом порядкового номера уменьшаются (от щелочного металла к инертному газу). Объяснить это можно тем, что с увеличением заряда ядра увеличивается сила кулоновского притяжения электронов к ядру, которая превалирует над силами взаимного отталкивания электронов.

В пределах каждой подгруппы элементов радиусы, как правило, увеличиваются при увеличении номера периода (или z), так как возрастает число энергетических уровней.

Энергия ионизации - энергия, необходимая для отрыва электрона от невозбужденного атома, I , [кДж/моль, либо в эВ/атом ($1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$)]. В результате ионизации атомы превращаются в положительно заряженные ионы: $\text{Э} - \bar{e} = \text{Э}^+$.

Энергия ионизации и восстановительные свойства элементов *в периоде* возрастают слева направо. Наименьшие значения I имеют щелочные элементы, наибольшими значениями I характеризуются благородные газы, что обусловлено возрастанием заряда ядра и уменьшением размеров атомов.

В главных подгруппах с увеличением порядкового номера энергия ионизации уменьшается, что обусловлено увеличением размеров атомов по мере увеличения числа электронных слоев.

Энергия сродства к электрону (сродство к электрону) - энергетический эффект присоединения электрона к нейтральному атому, E , [кДж/моль или эВ/атом]. Принимая электроны, атом превращается в отрицательно заряженный ион по схеме: $\text{Э} + \bar{e} = \text{Э}^-$.

В периодах слева направо E и окислительные свойства элементов возрастают (исключение для N и P). В группах сверху вниз E , как правило, уменьшается.

2 Лекция №2. Химическая связь. Строение молекул

Содержание лекции: теория метода валентных связей, ковалентная связь, ионная связь, металлическая связь.

Цель лекции: ознакомить с основными положениями метода валентных связей, изучить механизм образования и свойства всех типов связи.

2.1 Теория метода валентных связей (МВС)

Химическая связь - это сложные протонно-электронные взаимодействия атомов, которые приводят к образованию молекул простых или сложных веществ или кристаллов.

В зависимости от характера распределений электронной плотности между взаимодействующими атомами различают три основных типа химической связи: *ковалентную, ионную и металлическую*.

В настоящее время известны два метода количественного описания химической связи: метод валентных связей, метод молекулярных орбиталей.

Метод валентных связей разработан В. Гейтлером и Дж. Лондоном, большой вклад в его развитие внесли Дж. Слейтер и Л. Полинг.

Основные положения метода валентных связей:

1) Химическая связь образуется двумя валентными электронами различных атомов с антипараллельными спинами.

Основатели метода валентных связей Гейтлер и Лондон (1927 г.) рассчитали потенциальную энергию системы, состоящей из двух атомов водорода. Для расчета энергетического состояния электронов в молекуле водорода было использовано уравнение Шредингера для двух вариантов: а) спины электронов сближающихся атомов антипараллельны, $\uparrow\downarrow$; б) спины электронов сближающихся атомов параллельны, $\uparrow\uparrow$ (рисунок 2.1).

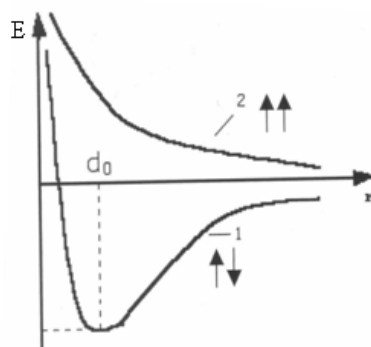


Рисунок 2.1 - Потенциальная энергия системы из двух атомов

Проведенный расчет показал, что

- при сближении двух атомов водорода с антипараллельными спинами (кривая 1) на расстояние d_0 система имеет минимальную энергию; в этом случае образуется устойчивая химическая связь с энергией $E_{св}$ и длиной связи l : $l = 0,074 \text{ нм} < 2r_0 = 0,106 \text{ нм}$ (r_0 – радиус атома водорода);

- если спины электронов параллельны ($\uparrow\uparrow$), энергия системы при любом расстоянии между сближающимися атомами больше, чем сумма энергий двух отдельных атомов (кривая 2) и образование химической связи невозможно.

2) В пространстве связь располагается по направлению, в котором возможность перекрывания электронных облаков наибольшая.

3) Количество электронов, отдаваемых атомом на образование связи, определяет его валентность.

2.2 Ковалентная связь. Механизм образования ковалентной связи.

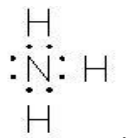
Химическая связь между атомами, осуществляемая обобществленными электронами, называется *ковалентной*.

Обменный механизм образования ковалентной связи заключается в том, что каждый из соединяющихся атомов предоставляет на образование общей электронной пары по одному неспаренному электрону. Электроны взаимодействующих атомов должны при этом иметь противоположные спины.

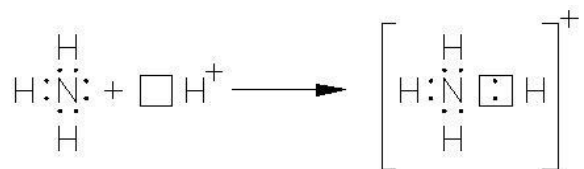
Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи заключается в том, что одна частица – донор – предоставляет на образование

связи электронную пару, а вторая – акцептор – свободную орбиталь. В этом случае химическая связь возникает за счет двухэлектронного облака одного атома и свободной орбитали другого.

Рассмотрим механизм образования иона аммония NH_4^+ . В молекуле аммиака NH_3 азот имеет неподеленную пару электронов:



У иона водорода свободна $1s$ - орбиталь, что можно обозначить как $\square H^+$. При сближении молекулы аммиака с ионом водорода двухэлектронное облако атома азота становится общим для азота и водорода, то есть превращается в молекулярное электронное облако. Возникает четвертая ковалентная связь. Заряд иона водорода при этом делокализуется между всеми атомами. Процесс образования иона аммония можно представить схемой:



2.3.1 Свойства ковалентной связи.

Ковалентная химическая связь характеризуется свойствами: полярность, насыщенность, направленность.

Полярность ковалентной связи. Ковалентная связь, в которой обобществленная электронная плотность симметрична по отношению к ядрам взаимодействующих атомов, называется *неполярной ковалентной связью*. Такая связь реализуется в молекулах простых веществ, состоящих из одинаковых атомов ($H-H$, $O=O$, $Cl=Cl$, $N \equiv N$ и т. д.). Она также может проявляться между разными атомами, обладающими одинаковой относительной электроотрицательностью.

Ковалентная связь с несимметричным распределением обобществленной электронной плотности называется *полярной ковалентной связью* (например, в молекулах H_2O и NH_3 , в кристаллах SiC).

Насыщенность ковалентной связи характеризует способность атомов участвовать в образовании определенного ограниченного числа ковалентных связей и определяет стехиометрический состав молекул.

Направленность ковалентной связи заключается в том, что максимальное перекрывание валентных электронных облаков взаимодействующих атомов возможно при определенной их взаимной ориентации. В зависимости от направления перекрывания атомных орбиталей различают σ -, π - и δ - связи.

σ - *связью* называется связь, образованная перекрыванием АО по линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов. Сигма-связь может возникать

при перекрывании s - орбиталей (рисунок 2.2, а), s -, p - орбиталей (рисунок 2.2, б), p - орбиталей (рисунок 2.2, в), d - орбиталей (рисунок 2.2, г), а также d -, s - орбиталей и f - орбиталей с друг другом и другими орбиталями. σ - связь обычно охватывает два атома и не простирается за их пределы, поэтому является локализованной двухцентровой связью.

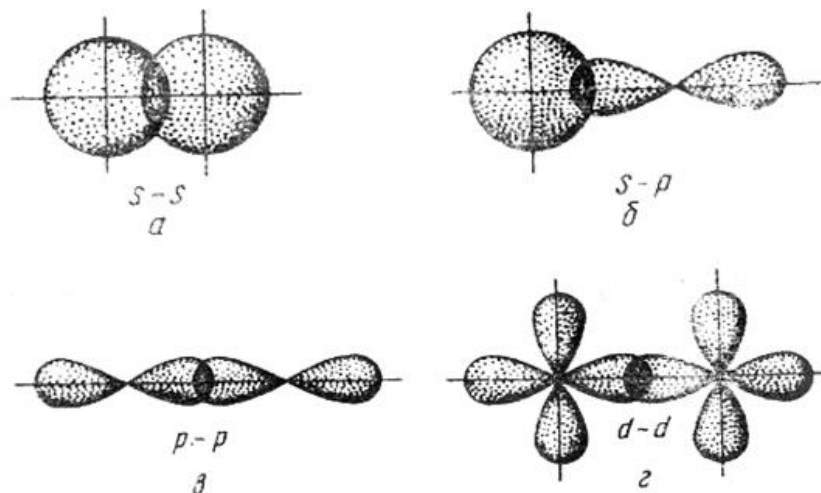


Рисунок 2.2 - Перекрывание атомных орбиталей при образовании σ - связей

π - *связью* называется связь, образованная перекрыванием АО по обе стороны линии, соединяющей ядра атомов (боковые перекрывания). Пи-связь может образовываться при перекрывании p - p - орбиталей (рисунок 2.3, а), p - d - орбиталей (рисунок 2.3, б), d - d - орбиталей (рисунок 2.3, в), а также f - p -, f - d - и f - f - орбиталей.

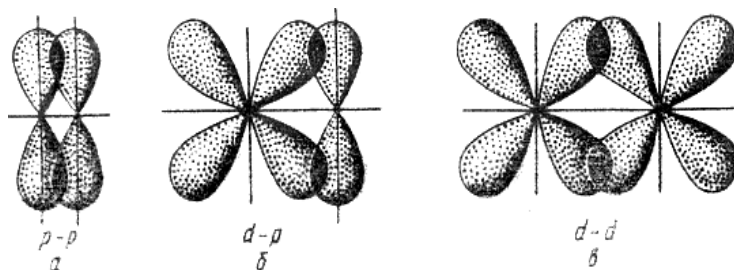


Рисунок 2.3 - Перекрывание атомных орбиталей при образовании π - связей

δ - *связью* называется связь, образованная перекрыванием d - орбиталей всеми четырьмя «лепестками» (рисунок 2.4).

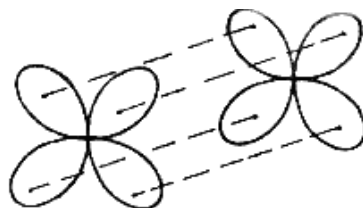


Рисунок 2.4 - Направления перекрывания атомных d - орбиталей при образовании δ - связей

2.3 Ионная связь

Связь, которая осуществляется в результате образования и электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов, называется *ионной*. К типичным соединениям с ионной связью относятся галогениды щелочных металлов, например, CsF , $CsCl$, $NaCl$.

Ионная связь характеризуется:

- ненаправленностью: электрическое поле иона имеет сферический характер и равноценно во всех направлениях;
- ненасыщаемостью: при взаимодействии ионов не происходит полной взаимной компенсации их силовых полей, и ионы сохраняют способность электростатически взаимодействовать с другими ионами.

Соединения с ионной связью представляют собой кристаллические вещества. Весь кристалл можно рассматривать как единую гигантскую молекулу, состоящую из очень большого числа ионов.

Теория ионной связи разработана в 1916 г. немецким ученым В. Косселем. Согласно этой теории, устойчивой конфигурацией является оболочка инертного газа s^2p^6 . При этом атомы металлов отдают свои валентные электроны, приобретая оболочку предыдущего инертного газа и положительный заряд. Атомы неметаллов принимают электроны, приобретая оболочку последующего инертного газа и отрицательный заряд.

2.4 Металлическая связь

Металлическая связь – это сильно нелокализованная химическая связь, возникающая в том случае, когда атомы имеют мало валентных электронов по сравнению с количеством свободных валентных орбиталей, а валентные электроны из-за малой энергии ионизации слабо удерживаются ядром. Металлическая связь характерна для металлов, находящихся в твердом и жидком состоянии.

Металлическая связь имеет некоторое сходство с ковалентной. Однако, при ковалентной связи обобщены валентные электроны только двух соседних атомов, в то время как при металлической связи в обобществлении этих электронов принимают участие все атомы. Именно поэтому кристаллы с ковалентной связью хрупки, а с металлической — пластичны; в последнем случае возможно взаимное смещение ионов и электронов без нарушения связи. Это говорит об отсутствии направленности металлической связи.

3 Лекция №3. Отличительные свойства металлов, полупроводников и диэлектриков

Содержание лекции: общие представления об электропроводности металлов, полупроводников и диэлектриков; понятие о зонной теории твердых тел.

Цель лекции: изучить причину различия электропроводности металлов, полупроводников и диэлектриков; ознакомить с основными положениями зонной теории твердых тел.

3.1 Общие представления об электропроводности металлов, полупроводников и диэлектриков.

Металлы относятся к веществам с очень хорошей электронной проводимостью (проводники первого рода). Их удельная электропроводность от 10^4 до $10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ или в системе СИ от 10^6 до $10^8 \text{ сим} \cdot \text{м}^{-1}$ ($1 \text{ сим} = 1 \text{ Ом}^{-1}$). Несколько меньшей проводимостью, чем чистые металлы, обладают их сплавы, некоторые интерметаллические соединения и различные карбиды, гидриды, нитриды металлов, являющиеся фазами переменного состава. Удельная проводимость металлов выражается уравнением

$$\sigma = neu, \quad (3.1)$$

где n — концентрация электронов проводимости, см^{-3} ;

e — заряд электрона, равный $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ К}$;

u — подвижность электронов, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{сек})$.

Если число атомов в 1 см^3 металла порядка 10^{22} , число валентных электронов каждого атома единица, то σ при $u = 100 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{сек})$ будет порядка $10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Так как концентрация электронов проводимости n в данном металле практически постоянна и не зависит от температуры, то σ будет зависеть только от тех факторов, которые влияют на подвижность электронов u . В частности, при повышении температуры увеличивается амплитуда колебаний положительных ионов металлической решетки. Из-за этого более интенсивно рассеиваются электроны и уменьшается их подвижность, вследствие чего электропроводность металлов при нагревании уменьшается. Наоборот, при приближении к абсолютному нулю уменьшается амплитуда колебания ионов, кристаллическая решетка упорядочивается, уменьшается влияние ионов на электроны проводимости и облегчается продвижение последних в металле. Многие металлы в силу особых квантовых условий при низких температурах становятся сверхпроводниками.

Диэлектрики в противоположность металлам характеризуются жесткой локализацией валентных электронов около определенных атомов, находящихся в ковалентной связи с соседними атомами. В типично ионных решетках электроны тоже прочно удерживаются около каждого иона. По этой причине диэлектрики имеют очень малую удельную электропроводность (от 10^{-10} до $10^{-22} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и обладают изолирующими свойствами.

К диэлектрикам относятся некоторые простые вещества (алмаз), подавляющее большинство органических соединений, керамические материалы, слюда, силикатные стекла и др. Особо важное значение имеют полимерные материалы как диэлектрики, используемые в качестве хороших изоляторов. К газообразным диэлектрикам относятся N_2 , SF_6 и др.

Между металлами, как очень хорошими электронными проводниками, и диэлектриками, обладающими более или менее высокими изолирующими свойствами, находится громадная группа веществ с удельной электропроводностью от 10^{-10} до $10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Вещества этой группы называют

полупроводниками. Под полупроводниками понимают обычно неметаллические проводники с электронным механизмом тока.

При повышении температуры проводимость полупроводников в отличие от металлов обычно возрастает. Электропроводность диэлектриков тоже возрастает. При температуре, близкой к абсолютному нулю, проводимость полупроводников и диэлектриков практически нулевая. По электрическим свойствам полупроводники стоят ближе к диэлектрикам, чем к металлам.

По сравнению с металлами проводимость полупроводников не уменьшается, а увеличивается при введении ничтожных количеств примесей, при появлении других дефектов строения кристаллической решетки, при действии различных излучений. Электрофизические свойства полупроводниковых соединений весьма чувствительны к отклонениям от стехиометрического состава. В отличие от металлов полупроводники хрупки и менее теплопроводны, хуже отражают видимые лучи.

Малая проводимость их по сравнению с металлами вызвана не тем, что подвижность носителей заряда сильно отличается в металлах и полупроводниках, а главным образом тем, что ток в последних переносится небольшой частью электронов, например, стомиллионной долей от общего числа валентных электронов. Уменьшение σ при охлаждении полупроводников может быть объяснено только быстрым уменьшением числа электронов проводимости n , так как известно, что подвижность электронов возрастает при охлаждении. Стремление σ и n к нулю при $T \rightarrow 0$ указывает на то, что электроны проводимости в полупроводниках создаются тепловым движением (или другими видами энергии, сообщенной извне). Это основное отличие полупроводников от металлов.

3.2 Понятие о зонной теории твердых тел. Зона проводимости, валентная и запрещенная зоны

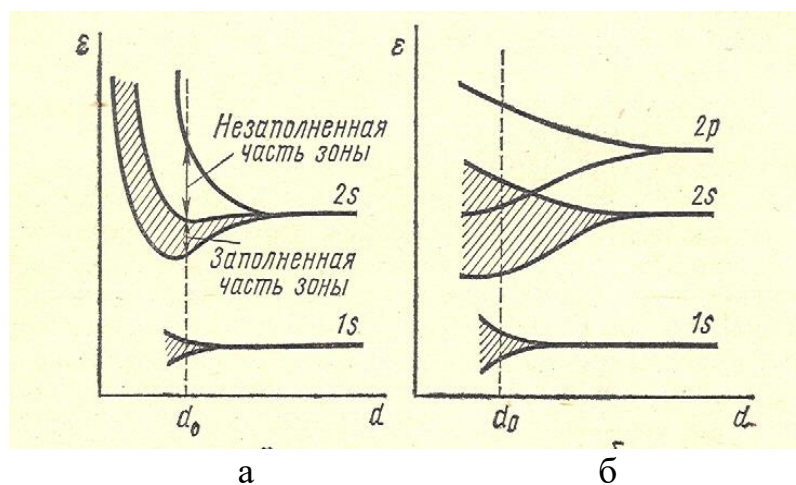
Объяснение электропроводности металлов, полупроводников и диэлектриков дается на основе квантовой теории строения кристаллических тел — так называемой зонной теории.

Переход атомных паров в кристаллическое вещество можно рассматривать как химическую реакцию, так как оптические, термодинамические, электрофизические и другие свойства твердых тел отличаются от свойств газов. Важно отметить, что атомные спектры газов имеют линейчатое строение, а спектры твердых тел имеют сплошной характер или полосатую, очень сложную структуру. Уже при взаимодействии двух одинаковых атомов дискретные атомные энергетические уровни расщепляются и превращаются в полосы. Тем большее расщепление уровней происходит, когда большое число N атомов, например, лития, сближается с далекими расстояний до расстояний, на которых они находятся в кристаллической решетке. На рисунке 3.1,*a* это расстояние между ядрами обозначено на оси абсцисс буквой d_0 . По оси ординат отложена энергия. Находясь на больших расстояниях, атомы не взаимодействуют друг с другом, и диаграмма уровней

будет такая же, как и для изолированного атома лития ($1s^2 2s^1$). При сближении атомов начнется взаимодействие между ними, прежде всего у каждого из них станет расщепляться уровень валентных электронов ($2s$). Уровень ($2s$) расщепляется в систему весьма близко расположенных N уровней, образуя целую полосу (зону) уровней. Более глубокие уровни при образовании кристалла оказываются совсем не расщепленными или только незначительно расщепленными.

Если ширина зоны валентных состояний в кристалле равна 1 эВ , а число атомов N , образующих 1 см^3 кристалла, имеет порядок 10^{22} , то энергетические уровни в зоне расположены в среднем на расстояниях $1/10^{22} \text{ эВ}$ друг от друга. Между зонами состояний $1s$ и $2s$ в кристалле лития находится область неразрешенных состояний (запрещенная зона).

Заполнение уровней разрешенных зон электронами подчиняется принципу Паули, поэтому число электронов не может быть больше числа возможных состояний в данной зоне. Максимальное число электронов в зоне должно быть не больше qN (где q — степень вырождения исходных уровней атома). Следовательно, в зоне s могут находиться лишь $2N$ электронов, так как степень вырождения s -уровней равна двум (из-за двух различных значений спинового числа). В зоне p могут находиться максимум $6N$ электронов (из-за шестикратного вырождения p -уровней) и т. д.



a — для лития; b — для бериллия.

Рисунок 3.1 - Расщепление энергетических уровней атома в зоны при взаимодействии атомов в твердом теле

3.3 Электронная и дырочная проводимость

На основе зонной теории легко объяснима электропроводность твердого тела. Чем, например, объясняется электропроводность лития и других щелочных металлов? У них валентная зона занята только наполовину, так как N атомов имеют N валентных электронов (по одному s -электрону на атом), а число мест в s -зоне $2N$. Незаполненность верхней (валентной) зоны порождает электронную проводимость, характерную для металла. Действительно, под

влиянием электрического поля валентные электроны должны начать движение к положительному полюсу, т. е. приобретать дополнительную энергию. Такое наращивание этой энергии очень малыми порциями (почти непрерывное) возможно, если в зоне валентных состояний есть уровни, свободные от электронов. Если зона валентных состояний полностью заполнена электронами, то проводимость должна отсутствовать, т. е. тело должно иметь свойства диэлектрика. В полностью заполненной зоне электроны не могут наращивать энергию малыми порциями, так как принцип Паули запрещает переходы внутри заполненной зоны.

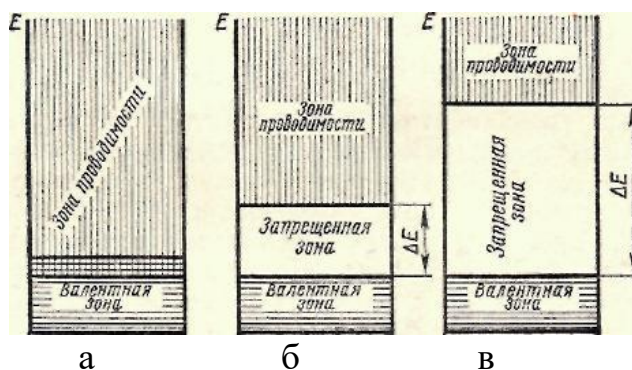
С этой точки зрения атомы бериллия и других элементов 2-й группы имеют полностью заполненную s -зону валентных состояний: N атомов, образующих кристалл, поставляют $2N$ электронов (по два s -электрона каждый), что отвечает числу возможных состояний в зоне. Однако кристаллы этих веществ не являются изоляторами (диэлектриками) и хорошо проводят ток как металлы. Это объясняется следующим. При сближении атомов бериллия и других элементов 2-й группы до расстояния, равного параметру решетки d_0 , расщепленные уровни s - и p -состояний перекрывают друг друга (рисунок 3.1, б) и образуют объединенную зону sp -состояний, в которой имеется SN мест. Таким образом, верхняя sp -зона имеет только $1/4$ занятых мест в кристаллах элементов 2-ой группы, $3/4$ мест остаются свободными. Поэтому указанные вещества имеют металлическую проводимость. У других металлов тоже только частично заполнена верхняя (валентная) энергетическая зона.

Дискретным уровням атома в твердом теле соответствует всегда дискретная система разрешенных зон, разделенных запретными зонами. «Как правило, если электроны образуют в атоме или молекуле законченную группу, то при объединении их в твердое или жидкое тело создаются зоны, все уровни которых заполнены, поэтому такие вещества будут обладать при абсолютном нуле свойствами изоляторов». Сюда относятся решетки благородных газов, молекулярные и ионные решетки соединений с насыщенными связями. В решетках алмаза, кремния, германия, α -олова, соединений типа $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, CSi каждый атом связан единичными валентными связями с четырьмя ближайшими соседями, так что вокруг него образуется законченная группа электронов s^2p^6 и валентная зона оказывается заполненной.

Полупроводники и диэлектрики отличаются от металлов тем, что валентная зона у них при $T \approx 0^\circ K$ всегда полностью заполнена электронами, а ближайшая свободная зона (зона проводимости) отделена от валентной зоной запрещенных состояний. Ширина запрещенной зоны ΔE у полупроводников — от десятых долей электрон-вольт до 3 эВ (условно), а у диэлектриков — от 3 до 5 эВ (условно). Чтобы проходил ток в металле, не требуется никакого другого воздействия, кроме наложения электрического поля, так как валентная зона в металле не заполнена или перекрывается с зоной проводимости (рисунок 3.2, а).

Для возбуждения проводимости в полупроводнике необходимо к электрону, находящемуся в заполненной валентной зоне, подвести энергию,

достаточную для преодоления зоны запрещенных состояний. Только при поглощении энергии не меньше, чем ΔE , электрон будет переброшен из верхнего края валентной зоны в свободную зону (зону проводимости). Если этот энергетический порог преодолен, то чистый (собственно) полупроводник имеет электронную проводимость. Чем меньше ширина запрещенной зоны ΔE , тем больше проводимость при данной температуре. Так как у диэлектриков ΔE очень велика, то проводимость их очень мала.



а — в металле; б — в полупроводнике; в — в диэлектрике;
 ΔE — ширина запрещенной зоны.

Рисунок 3.2 - Схема энергетических зон

При приближении к абсолютному нулю термическое возбуждение оказывается недостаточным и полупроводники становятся диэлектриками, а металлы становятся сверхпроводниками. Чем выше температура и чем более интенсивно полупроводник облучается квантами с энергией $h\nu$ не меньше ΔE , тем больше проводимость собственно полупроводника, так как увеличивается число электронов, перебрасываемых из валентной зоны в зону проводимости.

Уход электрона из валентной зоны полупроводника в зону проводимости оставляет свободное место (дырку) в валентной зоне с положительным зарядом, численно равным заряду электрона. Таким образом, *дыркой* называется освобожденное от электрона место в области нарушенной ковалентной связи, соединяющей соседние атомы собственно полупроводника, имеющее единичный положительный заряд.

4 Лекция №4. Диэлектрики

Содержание лекции: классификация диэлектрических материалов; электропроводность, химические свойства диэлектриков; полимеры.

Цель лекции: изучить классификацию диэлектрических материалов; ознакомить с свойствами диэлектриков; изучить полимеризационные и поликонденсационные методы получения полимеров.

4.1 Классификация диэлектрических материалов

Диэлектрическими свойствами обладают вещества, которые имеют либо ковалентную решетку при очень маленьких радиусах атома (например,

алмаз), либо ионную решетку с большой долей ионности и с малыми дефектами кристаллической решетки. Поскольку молекулярные кристаллические решетки в обычных условиях для неорганических соединений не существуют, то речь идет только об органических веществах.

По области применения все диэлектрические материалы можно разделить на *электроизоляционные* и *диэлектрики в электрических конденсаторах*.

Первые используются для создания электрической изоляции, которая окружает токоведущие части электрических устройств и отделяет друг от друга части, находящиеся под различными электрическими потенциалами.

Вторые используются для создания определенного значения электрической емкости конденсатора, а в некоторых случаях для обеспечения определенного вида зависимости этой емкости от температуры и других факторов.

По возможности управления электрическими свойствами диэлектрические материалы можно разделить на *пассивные* с постоянными свойствами и *активные*, свойствами которых можно управлять (сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики, пироэлектрики, электреты и др.).

Диэлектрические материалы подразделяются по их агрегатному состоянию на *газообразные, жидкие* и *твердые*. В особую группу могут быть выделены *твердеющие материалы*, которые в исходном состоянии являются жидкостями, но затем отверждаются и в готовой, находящейся в эксплуатации изоляции, представляют собой твердые тела (лаки и компаунды).

В соответствии с химической природой все диэлектрики делятся на *органические* и *неорганические*. Под органическими веществами подразумеваются соединения углерода; обычно они содержат также водород, кислород, азот, галогены или иные элементы. Прочие вещества считаются неорганическими; многие из них содержат кремний, алюминий и др. металлы, кислород и т.п.

4.2 Электропроводность диэлектриков

Все диэлектрические материалы под воздействием постоянного напряжения пропускают некоторый незначительный ток, называемый током утечки. Чем выше удельное сопротивление материала ρ , тем выше качество электроизоляционного материала. Электропроводность диэлектриков имеет ряд характерных особенностей.

Во-первых, ввиду очень большого удельного сопротивления диэлектрика ток через объем участка изоляции - объемный сквозной ток I_V - очень мал и сравнимым с ним оказывается ток по поверхности - поверхностный сквозной ток I_S . Поэтому необходимо учитывать наряду с объемным и поверхностный ток, полагая общий ток участка изоляции равным

$$I = I_V + I_S. \quad (4.1)$$

Следовательно, проводимость $G = I / U$ складывается из проводимостей *объемной* $G = I_V / U$ и *поверхностной* $G = I_S / U$

$$G = G_V + G_S. \quad (4.2)$$

Величины, обратные указанным проводимостям, называют сопротивлениями участка изоляции - объемным R_V и поверхностным R_S . Общее сопротивление изоляции определяют как результирующее двух параллельно включенных сопротивлений

$$R = 1/G = R_V R_S / (R_V + R_S). \quad (4.3)$$

Под удельным сопротивлением диэлектрика ρ обычно понимают удельное объемное сопротивление, а для характеристики R_S вводят понятие удельного поверхностного сопротивления r_s .

Второй характерной особенностью электропроводности диэлектриков является постепенное спадание тока со временем после подключения постоянного напряжения. Медленно меняющуюся составляющую тока, обусловленную перераспределением свободных зарядов в объеме диэлектрика, называют током *абсорбции* $I_{абс}$.

Ток абсорбции связан с поглощением носителей заряда объемом диэлектрика: часть носителей заряда встречает на своем пути дефекты решетки, захватывающие и удерживающие носители. Со временем, когда все дефекты заполнятся носителями, ток абсорбции прекращается и остается только не изменяющийся во времени сквозной ток $I_{скв}$, который обусловлен прохождением носителей заряда от одного электрода до другого и равен сумме объемного и поверхностного сквозных токов

$$I_{скв} = I_V + I_S. \quad (4.4)$$

Ток абсорбции приводит к накоплению носителей заряда в определенных местах диэлектрика - дефектах решетки, границах раздела, неоднородностях. Вследствие появления объемных зарядов распределение напряженности поля в диэлектрике становится неоднородным.

4.3 Химические свойства диэлектриков

При длительной работе диэлектрики не должны разрушаться с выделением побочных продуктов и не вызывать коррозии соприкасающихся с ними металлов; не реагировать с различными веществами (например, газами, водой, кислотами, щелочами, растворами солей и т.п.). Стойкость к действию всех этих веществ у различных диэлектриков весьма разнообразна.

Материалы в производстве деталей могут обрабатываться различными химико-технологическими способами: склеиваться, растворяться в растворителях с образованием лаков и т.д. Растворимость твердых материалов может быть оценена количеством материала, переходящим в раствор за единицу времени с единицы поверхности материала, соприкасающейся с растворителем. Кроме того, нередко оценивают растворимость по тому наибольшему количеству вещества, которое может быть растворено в данном растворе (т.е. по концентрации насыщенного раствора). Легче всего растворяются вещества, близкие к растворителю по химической природе и содержащие в молекулах похожие группировки атомов; дипольные вещества легче растворяются в дипольных жидкостях, нейтральные – в нейтральных.

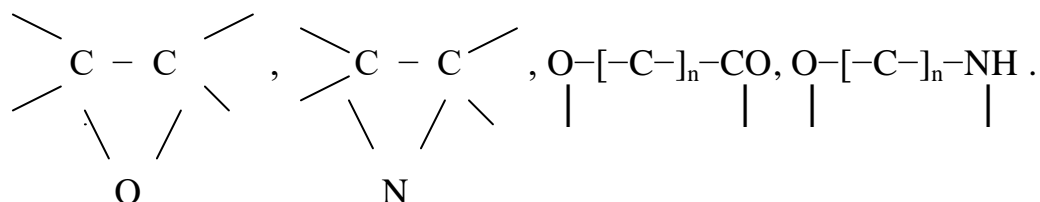
Так, неполярные или слабополярные углеводороды (парафин, каучук) легко растворяются в жидких углеводородах, например, в бензине; полярные смолы, содержащие гидроксильные группировки (фенолформальдегидные и др. смолы), растворяются в спирте и иных полярных растворителях. Растворимость уменьшается с повышением степени полимеризации, высокомолекулярные вещества с линейной структурой молекул растворяются сравнительно легко, а с пространственной структурой – весьма трудно. При повышении температуры растворимость обычно увеличивается.

4.4 Органические диэлектрики

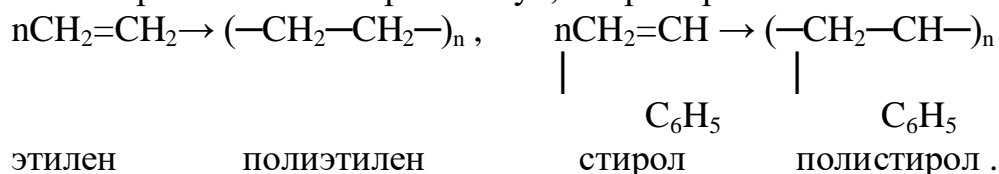
Практически все органические вещества являются диэлектриками. Диэлектрические свойства органических соединений выражены неодинаково, зависят от состава и строения этих соединений.

Полимеры - высокомолекулярные соединения, которые характеризуются молекулярной массой от нескольких тысяч до многих миллионов.

Полимеры получают методами полимеризации или поликонденсации. *Полимеризация* (полиприсоединение)- это реакция образования полимеров путем последовательного присоединения низкомолекулярного вещества (мономера). При полимеризации не образуются побочные продукты и соответственно элементный состав макромолекул не отличается от состава молекул мономеров. В качестве мономеров используются соединения с кратными связями: $C\equiv N$, $C\equiv C$, $C=O$, $C=C=O$, $C=C=C$, $C=N$, либо соединения с циклическими группами, способными раскрываться, например:



В процессе полимеризации происходит разрыв кратных связей или раскрытие циклов у мономеров и возникновение химических связей между группами с образованием макромолекул, например:



Полиэтилен весьма устойчив к действию агрессивных сред. Но он стареет под действием ультрафиолетового излучения. Ценное качество – диэлектричность. Широко применяется для изготовления высокочастотных кабелей.

Полистирол термопластичен, не гигроскопичен и обладает устойчивостью к воде, кислотам и щелочам, но растворяется в ацетоне, эфире и некоторых других растворителях. Он является очень хорошим диэлектриком

и широко применяется в высококачественной изоляции, в телевидении и средствах связи. Из него готовят конденсаторы, антенны, высокочастотные кабели. Используется как важный материал в приборостроении. Недостаток – низкая теплостойкость и хрупкость, температура размягчения 80-85°C.

Реакция синтеза полимера из соединений, имеющих две или более функциональные группы, сопровождающаяся образованием низкомолекулярных продуктов (H_2O , NH_3 , HCl , CH_2O и др.), называется *поликонденсацией*.

Поликонденсация бифункциональных соединений получила название линейной, например: $2NH_2-(CH_2)_5-COOH \rightarrow NH_2-(CH_2)_5-CO-NH-(CH_2)_5-COOH + H_2O \rightarrow NH_2-(CH_2)_5-CO-NH-(CH_2)_5-COOH + NH_2-(CH_2)_5-COOH \rightarrow NH_2-(CH_2)_5-CO-NH-(CH_2)_5-CO-NH-(CH_2)_5-COOH + H_2O$ и т.д.

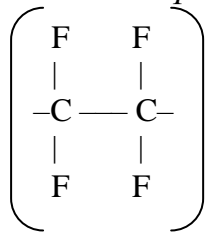
Макромолекулы полимеров могут быть линейными, разветвленными и сетчатыми. *Линейные полимеры* образуются при полимеризации мономеров или линейной поликонденсации. *Разветвленные полимеры* могут образовываться как при полимеризации, так и при поликонденсации. Разветвленные полимеры образуются при поликонденсации многофункциональных соединений, а также в результате прививки к макромолекулам боковых цепей. Прививки проводят либо путем взаимодействия полимеров с олигомерами или мономерами, или путем физического воздействия (например, γ -облучения) на смесь полимера и мономеров. *Сетчатые полимеры* образуются в результате сшивки цепей при вулканизации, образовании терморезактивных смол и т.д. Форма макромолекул влияет на структуру и свойства полимеров.

Для линейных и разветвленных полимеров характерно высокоэластическое состояние, т.е. способность к обратимой деформации под действием относительно небольших, внешних сил. Они также обладают термопластическими свойствами, т.е. способны размягчаться при нагревании и затвердевать при охлаждении без химических превращений.

На основе полимеров получают волокна, пленки, резины, лаки, клеи, пластмассы и композиционные материалы (композиты).

Пластмассы - это материалы, содержащие полимер, который при формировании изделия находится в вязкотекучем состоянии, а при его эксплуатации - в стеклообразном. Все пластмассы подразделяются на реактопласты и термопласты. При формовании реактопластов происходит необратимая реакция отвердевания, заключающаяся в образовании сетчатой структуры. К реактопластам относятся материалы на основе фенолоформальдегидных, мочевиноформальдегидных, эпоксидных и других смол. Термопласты способны многократно переходить в вязкотекучее состояние при нагревании и стеклообразное - при охлаждении. К термопластам относятся материалы на основе полиэтилена, политетрафторэтилена, полипропилена, поливинилхлорида, полистирола, полиамидов и других полимеров.

Фторопласт 4 (политетрафторэтилен) $(-CF_2-CF_2-)_n$ - линейный, неполярный, термопластичный полимер, обладает исключительно высокой химической стойкостью. Он разрушается под действием расплавленных щелочных металлов и фтора. Очень термостойкий, сохраняет свойства при $-190 - 300^\circ C$, плавится при $327^\circ C$, разрушается при $400^\circ C$ с выделением токсичных отходов. Он является наилучшим диэлектриком, особенно в полях высоких и сверхвысоких частот.



5 Лекция № 5. Проводниковые материалы

Содержание лекции: общие сведения о проводниках; электропроводность, теплопроводность, механические свойства проводников; материалы высокой проводимости.

Цель лекции: изучить классификацию проводников; ознакомить с некоторыми физическими и химическими свойствами проводников.

5.1 Классификация проводниковых материалов

В качестве проводников электрического тока могут быть использованы как твердые тела, так и жидкости, а при соответствующих условиях (в состоянии ионизации) и газы.

Твёрдыми проводниками являются металлы, металлические сплавы и некоторые модификации углерода. За последнее время получены также органические полимеры. Среди металлических проводников различают:

а) материалы, обладающие высокой проводимостью (имеющие удельное сопротивление при нормальной температуре не более $0.05 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$), которые используют для изготовления проводов, кабелей, проводящих соединений в микросхемах, обмоток трансформаторов, волноводов, анодов мощных генераторных ламп и т.д.

б) металлы и сплавы, обладающие высоким сопротивлением (с удельным сопротивлением не менее $0.3 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$), которые применяются в электронагревательных приборах, лампах накаливания, резисторах, реостатах.

К *жидким проводникам* относятся расплавленные металлы и различные электролиты. Как правило, температура плавления металлов высока за исключением ртути ($-39^\circ C$), галлия ($29,8^\circ C$) и цезия ($26^\circ C$). Механизм прохождения тока в металлах – как в твердом, так и в жидком состоянии – обусловлен движением свободных электронов под воздействием электрического поля; поэтому металлы называют *проводниками с электронной электропроводностью* или *проводниками первого рода*. *Проводниками второго рода, или электролитами*, являются растворы, в частности, водные, кислот, щелочей и солей.

Все газы и пары, в том числе пары металлов при низкой напряженности не являются проводниками. При высоких напряженностях может произойти

ионизация газа, и ионизированный газ, при равенстве числа электронов и положительных ионов в единице объёма, представляет собой особую равновесную проводящую среду, которая называется *плазмой*.

5.2 Основные сведения о проводниковых материалах

5.2.1 Кристаллическая структура металлов.

Металлы имеют кристаллическое строение, но есть и аморфные. В сплошном куске металла кристаллы его расположены случайным образом. Их очертания имеют неправильную форму, но путём медленного выращивания из расплавленного металла можно получить крупный кристалл, который называется *монокристаллом*.

Возможны 6 вариантов кристаллических решеток металлов:

- простая кубическая $Kr = 6$;
- объёмно центрированная кубическая $Kr = 8$; Li, Na, K, Rb, Cs, Fe;
- кубическая гранецентрированная, $Kr = 12$; Cu, Ag, Au, Cr, Mo, W, Ca, Ni, Pt, Pd, Co, Ro, Ir, Rh, Fe;
- октаэдрическая структура $Kr = 6$;
- тетраэдрическая Ge, Pb, α -Sn;
- гексагональная Mg, Be, Cd, Ru, Os.

Решетки металлов, принадлежащих одной подгруппе периодической системы, обычно являются одинаковыми. Железо может кристаллизоваться в гранецентрированную и в объёмно центрированную.

5.2.2 Химическая связь в металлах.

Металлическая связь как особый вид связи осуществляется в жидком и твёрдом (кристаллическом) состояниях (имеется также и аморфное состояние металлов). В парообразном состоянии металлические атомы имеют ковалентную связь (т.е. общую электронную пару) и, следовательно, являются диэлектриками.

Элементарная решетка лития – кубическая объёмно центрированная, следовательно, надо осуществить связь по крайней мере в элементарной решетке Li, а валентный электрон всего один, и он должен находиться между всеми восемью «соседями», поэтому он должен быть делокализован. МВС (метод валентных связей) не описывает металлическую связь в кристаллах, она может быть описана только методом молекулярных орбиталей (ММО), т.е. зонной теорией твёрдого тела. Согласно зонной теории для всех металлов ширина запрещённой зоны равна 0, например: Na...3s¹, Mg...3s², Al...3s²3p¹. Na: в зоне столько уровней, сколько атомов объединилось в кристалле, на каждом уровне максимум 2 электрона. 100 атомов – 100 уровней, на которых может быть 200 электронов, а есть только 100 электронов, следовательно, для Na и других его аналогов, у которых содержится 1 электрон на валентном уровне, валентная зона заполнена наполовину, поэтому внутри валентной зоны электрон может менять энергию и участвовать в проводимости.

Следовательно, валентная зона одновременно является зоной проводимости, ширина запрещенной зоны для таких металлов = 0.

5.2.3 Электропроводность и теплопроводность металлов

Электроны в металле благодаря ничтожной массе и размерам обладают значительной подвижностью. Поэтому, если к металлу приложить некоторую разность потенциалов, электроны начнут перемещаться от отрицательного полюса к положительному, тем самым создавая электрический ток. Удельная проводимость σ зависит от заряда электрона и концентрации носителей, которая у большинства металлов практически одинакова. Их удельная электропроводность от 10^4 до $10^6 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ или в системе СИ от 10^6 до $10^8 \text{ сим}\cdot\text{м}^{-1}$ ($1 \text{ сим} = 1 \text{ Ом}^{-1}$).

За передачу тепла через металл в основном ответственны те же свободные электроны, которые определяют и электропроводность металлов и количество которых в единице объема весьма велико. Поэтому, как правило, теплопроводность γ_T металлов намного больше, чем теплопроводность диэлектриков. Очевидно, что при прочих равных условиях, чем больше удельная электрическая проводимость γ металла, тем больше должна быть и его теплопроводность. Легко также видеть, что при повышении температуры, когда подвижность электронов в металле и соответственно его удельная проводимость уменьшаются, отношение γ_T/γ должно возрастать.

5.3 Материалы высокой проводимости

К наиболее широко распространенным материалам высокой проводимости следует отнести медь и алюминий.

Медь характеризуется определенными свойствами: малое удельное сопротивление (уступает только серебру); достаточно высокая механическая прочность; удовлетворительная стойкость к коррозии; хорошая обрабатываемость (прокатывается в листы, в ленту, протягивается в проволоку); относительная легкость пайки и сварки.

Содержание примесей влияет на различные свойства меди. Медь марки М1 содержит 99.90% меди, медь марки М0 содержит 99.95% меди. Если в примесях присутствуют Zn, Cd, Ag, то они снижают электропроводность на 5%, а Ni, Sn или Al – на 25 – 40%. Еще более сильное влияние оказывают примеси Be, As, Fe, Si и P, которые снижают электропроводность на 55% и более. Поэтому медь очищают различными способами: *электролитический способ* очистки приводит к содержанию 99.97% меди; *в вакуумных печах* получают медь, содержащую 99.99% металла, которая имеет электропроводность, примерно равную электропроводности Ag.

Из специальной меди изготавливают детали магнетронов, аноды мощных генераторных ламп, выводы энергии приборов СВЧ, некоторые типы волноводов и генераторов; в микроэлектронике в виде осажденных на подложке пленок, играющих роль проводящих соединений между функциональными элементами схемы.

Алюминий почти в 3.5 раза легче меди. Марка А 97 (0.03% примесей) используется для изготовления алюминиевой фольги и электродов. Оксидная пленка предохраняет алюминий от коррозии, но создает большое сопротивление в местах спайки, что затрудняет пайку обычными методами. Из оксидированного алюминия изготавливают различные катушки без дополнительной изоляции, но при большой толщине Al_2O_3 уменьшается гибкость и увеличивается гигроскопичность.

Как уже отмечалось, при понижении температуры удельное сопротивление металлов падает. Представляет особый интерес вопрос об электропроводности металлов при весьма низких температурах, приближающихся к абсолютному нулю. Исчезновение электрического сопротивления, т.е. появление практически бесконечной электрической проводимости материала, называется *сверхпроводимостью*, а температура, при охлаждении до которой совершается переход вещества в сверхпроводящее состояние – *температурой сверхпроводникового перехода* T_c . Переход в сверхпроводящее состояние является обратимым: при повышении температуры до T_c сверхпроводимость разрушается и материал переходит в нормальное состояние, приобретая конечное значение удельной проводимости γ . В настоящее время известно 23 металла, которые в интервале от 0.3 до 9.22 К обладают сверхпроводимостью.

Большинство сверхпроводников относятся к d-элементам. У p-элементов их только 7, у f – только 2, у s – нет вообще. Сверхпроводимость наблюдается у элементов, у которых число валентных электронов больше двух, но меньше шести, и отсутствуют ферромагнитные свойства.

Таблица 1 - Положение металлов, обладающих сверхпроводимостью

Подуровни												
Период	d ²	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰	p ¹	p ³
III (1)											Al	
IV (4)		Ti	V							Zn	Ga	
V (7)		Zr	Nb		Tc	Ru				Cd	In	
V (1)	La	Hf	Ta		Re	Os				Hg		Bi
VII (2)	Th		U									

Помимо сверхпроводящих электромагнитов, можно отметить возможности использования сверхпроводников для создания электрических машин, трансформаторов и тому подобных устройств малой массы и габаритов, но с высокими КПД; линий электропередачи весьма больших мощностей на дальние расстояния; волноводов с особо малым затуханием; накопителей энергии и пр.

Помимо явления сверхпроводимости, в современной электротехнике все шире используется явление *криопроводимости*, т.е. достижение некоторыми металлами весьма малой удельной проводимости при криогенных температурах (но более высоких, чем температура сверхпроводникового

перехода, если данный металл вообще принадлежит к сверхпроводникам). Материалы, обладающие особо благоприятными свойствами для применения в качестве проводников в условиях криогенных температур, называются *криопроводниками* или *гиперпроводниками*.

6 Лекция №6. Электрохимические процессы. Коррозия металлов и методы защиты от коррозии

Содержание лекции: электродный потенциал, уравнение Нернста, гальванический элемент; электролиз растворов и расплавов, законы электролиза; коррозия металлов и защита их от коррозии.

Цель лекции: разобрать сущность процессов, происходящих в гальваническом элементе; объяснить характер электролиза в зависимости от природы электролита и электродов, рассмотреть количественные соотношения при электролизе; изучить механизм процесса коррозии и методы защиты металлов от коррозии.

6.1 Классификация электрохимических процессов

Электрохимия – это раздел химии, изучающий процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии. Такие процессы, называемые *электрохимическими*, можно разделить на две основные группы:

- процессы самопроизвольного превращения химической энергии ОВР в электрическую (гальванические элементы);
- процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз).

Металл, находящийся в контакте с электролитом, называется *электродом*. На границе «металл-раствор» возникает двойной электрический слой (заряженная поверхность металла и прилегающий к ней противоположно заряженный слой раствора) и, соответственно, ему – скачок потенциала. Разность потенциалов, возникающая между металлом и раствором, называется *электродным потенциалом*.

Абсолютную величину скачка потенциала нельзя измерить экспериментально, так как мы имеем дело с разными фазами: твердая и жидкая. Для этого измеряют разность потенциалов между исследуемым электродом и другим электродом, который взят в качестве электрода сравнения. Таким электродом сравнения является *стандартный водородный электрод*, абсолютное значение потенциала которого условно принимается равным нулю при любой температуре: $E_{2H^+/H_2}^0 = \pm 0,00 \text{ В}$.

Электродный потенциал, измеренный при стандартных условиях: $T=298 \text{ К}$, $P=101,3 \text{ кПа}$, $c(\text{Me}^{n+})=1 \text{ моль/л}$, является *стандартным электродным потенциалом* металла и обозначается $E_{\text{ОФ/ВФ}}^0 = \dots \text{ В}$.

Определив стандартные электродные потенциалы металлов относительно водородного электрода, можно расположить их по активности в

ряд напряжений металлов, предложенный Н.Н.Бекетовым: *K Ca Na Mg Al Mn Zn Fe Ni Sn Pb H₂ Cu Hg Ag Au*. Значения $E_{OФ/ВФ}^0$ определены для большинства электрохимических систем и являются табличными данными.

Ряд стандартных электродных потенциалов используется для определения последовательности разряда ионов при электролизе, а также для описания общих свойств металлов.

Зависимость электродного потенциала металла от концентрации иона в растворе выражается уравнением Нернста:

$$E_{Me^{n+}/Me} = E_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}, \quad (6.1)$$

где $E_{Me^{n+}/Me}$ – реальный электродный потенциал металла в растворе;

$E_{Me^{n+}/Me}^0$ – стандартный электродный потенциал металла;

R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/град · моль);

T – температура по шкале Кельвина;

F – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль);

n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе,

$a_{Me^{n+}}$ – концентрация ионов металла в растворе электролита, [моль/л].

Система, состоящая из двух электродов, помещенных в раствор электролита, в которой энергия окислительно - восстановительной реакции преобразуется в электрический ток, называется *гальваническим элементом*.

В гальваническом элементе можно осуществить ту окислительно-восстановительную реакцию, которая протекает самопроизвольно, поэтому $\Delta G < 0$, где ΔG – свободная энергия Гиббса.

Чем больше разность потенциалов двух электродов гальванического элемента, тем больше его электродвижущая сила (ЭДС):

$$\text{ЭДС (Г.Э.)} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} > 0, \quad (6.2)$$

где $E_{\text{катода}}$, $E_{\text{анода}}$ – электродный потенциал катода и анода.

Так как гальванический элемент – это источник электрического тока, то для него вводится понятие работы электрического тока:

$$A = n(\bar{e}) \cdot F \cdot \text{ЭДС(Г.Э.)} = n(\bar{e}) \cdot F \cdot E, \quad (6.3)$$

где E - разность потенциалов (ЭДС) гальванического элемента;

F - постоянная Фарадея;

$n(\bar{e})$ - число электронов, участвующих в ОВР.

Электролиз - это окислительно-восстановительный процесс, возникающий на электродах при прохождении электрического тока через раствор или расплав электролита. При электролизе окислительно-восстановительная реакция не протекает самопроизвольно, поэтому $\Delta G > 0$; ЭДС < 0.

Электрод, на котором протекает процесс окисления, называют всегда *анодом*. Анод при электролизе соединен с положительным полюсом источника постоянного тока. Аноды бывают растворимые (активные) и нерастворимые (инертные). Нерастворимые аноды изготавливают из платины,

палладия, графита. Растворимые аноды – из меди, железа, никеля, цинка и других металлов, в процессе электролиза окисляются.

Электрод, на котором протекает процесс восстановления, называют *катодом*. Катод при электролизе соединен с отрицательным полюсом источника постоянного тока.

При электролизе в расплавах солей на катоде происходит восстановление катионов активных и малоактивных металлов, а на аноде – окисление анионов бескислородных и кислородсодержащих кислот, причем, при окислении анионов кислородсодержащих кислот получается смесь различных продуктов.

Схема процесса электролиза расплава KBr такова:



Если электролит является водным раствором, то на катоде и аноде могут разряжаться не только ионы электролита, но и молекулы H_2O .

Последовательность восстановления катионов определяется значениями электродных потенциалов $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0$.

1) Катионы металлов, у которых стандартный электродный потенциал больше, чем у водорода (от Cu^{2+} до Au^{3+}), при электролизе практически полностью восстанавливаются на катоде.

2) Катионы металлов с малой величиной стандартного электродного потенциала (от Li^+ до Al^{3+} включительно) не восстанавливаются на катоде, а вместо них восстанавливаются молекулы воды, а в кислой среде – ионы водорода.

3) Катионы металлов, имеющих стандартный электродный потенциал меньший, чем у водорода, но больший, чем у алюминия (от Mn^{2+} до H_2). В зависимости от условий проведения электролиза (pH раствора, плотности тока, потенциала разложения и др.) возможно преимущественное восстановление молекул воды (в кислотных растворах – ионов водорода) или катионов металла, в противном случае, протекает одновременное восстановление на катоде и молекул воды, и катионов металла.

Последовательность окисления анионов зависит как от присутствия молекул воды, так и от вещества, из которого сделан анод:

- на аноде легче будут окисляться те частицы, для которых $E_{\text{ОФ/ВФ}}^0$ меньше (более отрицательное);
- первую очередь окисляются простые анионы в порядке возрастания величины их стандартных потенциалов, не превышающих 1,5 В (S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^-);

- если же раствор содержит анионы кислородсодержащих кислот или фторид - ионы, то на аноде вместо них окисляются молекулы воды с выделением кислорода.

Количественные соотношения при электролизе основываются на двух законах Фарадея.

I закон электролиза: масса вещества, выделившегося на электроде, прямо пропорциональна количеству электричества, пропущенного через раствор или расплав электролита:

$$m = K_{\text{Э}} \cdot Q, \quad (6.4)$$

где m - масса продукта электролиза, [г];

Q - количество прошедшего через раствор электричества, [Кл].

Так как количество электричества, прошедшего через раствор, равно произведению силы тока I в амперах на время τ в секундах, то

$$m = K_{\text{Э}} \cdot I \cdot \tau, \quad (6.5)$$

где $K_{\text{Э}}$ - электрохимический эквивалент, который показывает какая масса вещества выделится на электроде, если через электролит пропустить 1 Кл электричества.

II закон электролиза: если через разные электролиты пропускать одно и то же количество электричества, то массы веществ, выделяющихся на электродах двух различных электролитов, прямо пропорциональны молярным массам их эквивалентов.

Экспериментально установлено, что для выделения молярной массы эквивалента вещества ($M_{\text{Э}}$) требуется пропустить 96500 Кл электричества. Это число называется постоянной Фарадея и обозначается буквой F .

$$K_{\text{Э}} = M_{\text{Э}} / 96500. \quad (6.6)$$

Подставим выражение $K_{\text{Э}}$ в формулу (7.6) закона Фарадея

$$m = M_{\text{Э}} \cdot I \cdot \tau / 96500. \quad (6.7)$$

6.2 Коррозия и защита металлов

Коррозией называется процесс самопроизвольного разрушения металлов под влиянием внешней среды. Коррозионные разрушения имеют различные виды: равномерное, пятнами, точечное, питтинг, межкристаллитное, растрескивающее, селективное. Наиболее опасными являются питтинг и межкристаллитные разрушения.

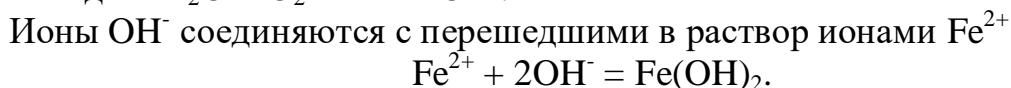
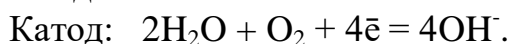
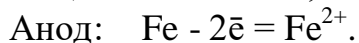
Химическая коррозия - коррозия, обусловленная взаимодействием металла с сухими газами или жидкостями, не проводящими электрического тока. Образующиеся на металле оксидные пленки часто препятствуют дальнейшему окислению.

Разрушение металла с возникновением в системе электрического тока при соприкосновении с электролитом называется *электрохимической коррозией*.

Согласно теории электрохимической коррозии при соприкосновении металла с электролитом на его поверхности возникает множество микрогальванических элементов. При этом анодами являются частицы

металлов, катодами – загрязнения, примеси и участки металла, имеющие более положительный потенциал. На катодных участках идет процесс восстановления окислителя. Наиболее распространенными окислителями являются молекулы кислорода воздуха (в нейтральной среде) и ионы водорода H^+ (в кислой среде).

Рассмотрим коррозию технического железа на воздухе. В качестве анода здесь служит основной металл – железо, катодом являются примеси, содержащиеся в металле, например, зерна графита:



Продуктом коррозии является $Fe(OH)_2$, который под действием кислорода воздуха окисляется до $FeO(OH)$ - вещества, отвечающему составу бурой ржавчины,



Скорость коррозии тем больше, чем дальше отстоят в ряду напряжений металлы, из которых образовалась гальваническая пара. Скорость коррозии возрастает с ростом температуры и с увеличением концентрации окислителя в растворе.

Широко применяются *методы защиты металлических конструкций от коррозии*. Наиболее дешевым и распространенным методом являются лакокрасочные покрытия. Для защиты от коррозии используют металлические покрытия. К анодным покрытиям относятся покрытия из металлов с более отрицательным электродным потенциалом (оцинкованное железо). К катодным относятся покрытия из менее активных металлов (луженое железо, никелевое покрытие железа).

Широко используют жаростойкое легирование, т.е. введение в состав сплава компонентов, повышающих жаростойкость. Например, для повышения коррозионной стойкости стали в нее вводят легирующие элементы - хром, никель, титан, вольфрам.

Для защиты от коррозии в коррозионную среду вводят небольшое количество добавок, или замедлителей коррозии (ингибиторов). Их тормозящее действие сводится к образованию или оксидных пленок, или пленок труднорастворимых соединений.

В агрессивных средах (морская вода, почва) применяют электрохимический метод защиты. В промышленности часто применяют так называемую протекторную защиту. К стальной конструкции корпуса судна (трубопровода) присоединяют пластины цинка или цинка с алюминием. При этом образуется макрогальванический элемент, где роль анода выполняет цинк, а защищаемая конструкция становится катодом, коррозия конструкции вследствие сдвига потенциала уменьшается или вообще прекращается. В других методах, называемых катодной защитой, аналогичный результат достигается присоединением защищаемого металла к отрицательному полюсу

внешнего источника. Сравнительно легкопассивирующие металлы такие, как титан, никель, нержавеющая сталь, можно защитить от коррозии, присоединяя их к положительному полюсу генератора (так называемая анодная защита).

7 Лекция №7. Полупроводники

Содержание лекции: общие сведения о полупроводниках; собственные и примесные полупроводники; электропроводность полупроводников; германий; кремний.

Цель лекции: изучить классификацию проводников; ознакомить с некоторыми физическими и химическими свойствами полупроводников.

7.1 Общие сведения

Все полупроводниковые материалы делятся на простые полупроводники (ПП) или элементы, полупроводниковые химические соединения и полупроводниковые комплексы. В последнее время также изучаются стеклообразные и жидкие полупроводники. Простых ПП существует около десяти. В современной технике особое значение приобрели кремний (Si), германий (Ge) и, частично, селен (Se).

Полупроводниковыми химическими соединениями являются соединения элементов различных групп таблицы Менделеева, соответствующие общим формулам $A^{II}B^{VI}$ (CdS, ZnSe), $A^{III}B^V$ (InSb, GaAs, GaP), $A^{IV}B^{VI}$ (PbS, PbSe, PbTe), также некоторые оксиды и вещества сложного состава.

К полупроводниковым комплексам можно отнести вещества с полупроводящей или проводящей фазой карбида кремния, графита, сцепленных керамической или другой связкой.

7.2 Собственные (чистые) полупроводники

На внешней оболочке атомов простых полупроводников имеется четыре валентных электрона. Когда атомы связываются в кристаллическую решетку, эти электроны становятся общими для ближайших четырех атомов, такая связь называется *ковалентной*.

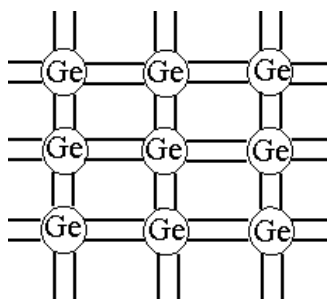


Рисунок 7.1 - Кристаллическая решетка собственного полупроводника

В невозбужденном состоянии свободных электронов нет (рисунок 7.1). Но при внешнем энергетическом воздействии какому-либо электрону сообщается дополнительная энергия, он отрывается от атома и начинает

свободно перемещаться по кристаллу. Но при этом на его месте образуется электронная дырка. Процесс *генерации* носителей в собственном полупроводнике – образование электронно-дырочной пары. А процесс исчезновения этой пары, т.е. когда дырка встречается с электроном – *рекомбинация*. Дырки и электроны, образованные в процессе генерации, есть собственные носители зарядов n_i, p_i .

7.3 Примесные полупроводники

Для большинства полупроводниковых приборов используются примесные полупроводники. Поэтому в практике важное значение имеют такие полупроводниковые материалы, у которых ощутимая концентрация собственных носителей заряда наблюдается при достаточно высокой температуре, т.е. с большой шириной запрещенной зоны. Поставщиками свободных носителей зарядов в рабочем интервале температур в таких ПП являются примеси.

Примесями в простых полупроводниках являются чужеродные атомы. В химических же соединениях это не только чужеродные атомы, но и атомы тех самых элементов, избыточные по стехиометрическому составу. Кроме того, роль примесей играют дефекты кристаллической решетки.

Рассмотрим роль примесей, атомы которых создают дискретные энергетические уровни в запрещенной зоне полупроводника.

7.3.1 Донорные примеси.

Если в кристаллическую решетку IV валентного элемента ввести атом элемента с валентностью V, то четыре электрона на его внешней оболочке свяжутся с четырьмя атомами IV валентного элемента, а один электрон становится избыточным, слабосвязанным со своим атомом. Он под влиянием тепловой энергии начнет свободно блуждать по полупроводнику, а под воздействием электрического поля он станет направленно перемещаться (электропроводность типа n), а атом, отдавший электрон, будет неподвижно находиться в данном месте решетки полупроводника (рисунок 7.2).

С точки зрения энергетических диаграмм донорные примеси образуют заполненные энергетические уровни в запрещенной зоне вблизи дна зоны проводимости. При этом энергия активации примесных атомов меньше ширины запрещенной зоны, поэтому при нагреве тела переброс электронов примеси будет опережать возбуждение электронов решетки.

7.3.2 Акцепторные примеси.

Если в решетку IV валентного полупроводника ввести III элемент, например, бор, то он установит три ковалентные связи с атомами германия, для связи с четвертым атомом германия у атома бора нет электрона. Таким образом, у нескольких атомов германия будет по одному электрону без ковалентной связи. Достаточно теперь небольших внешних воздействий, чтобы эти электроны покинули свои места, образовав дырки у атомов германия.

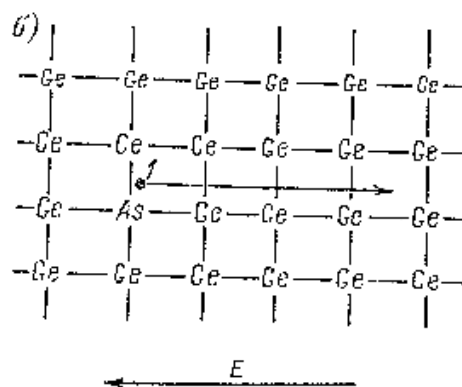


Рисунок 7.2 - Схематическое изображение кристаллической решетки Ge с донорной примесью мышьяка

Освободившиеся электроны, захваченные атомами бора, не могут создать электрический ток. А дырки у атомов германия позволяют электронам с соседних атомов перейти на них, освобождая другие дырки. Т.о., положительно заряженная дырка будет перемещаться по кристаллу, а под действием поля возникает примесный дырочный ток (рисунок 7.3).

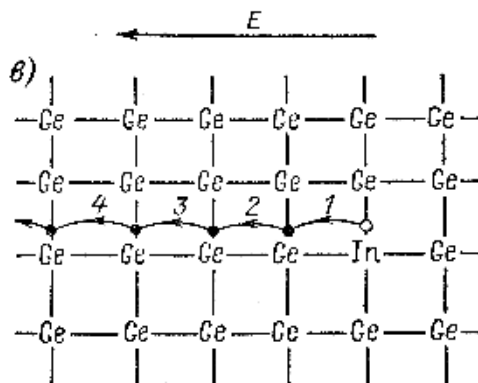


Рисунок 7.3 - Схематическое изображение кристаллической решетки Ge с акцепторной примесью In

С точки зрения зонной теории, акцепторная примесь образует незаполненные энергетические уровни в запрещенной зоне вблизи потолка валентной зоны. Тепловое возбуждение будет в первую очередь перебрасывать электроны из валентной зоны на эти энергетические уровни. Ввиду разобщенности атомов примеси, электроны, заброшенные на примесные уровни, не участвуют в образовании электрического тока. Такой полупроводник будет иметь концентрацию дырок, большую концентрации электронов, перешедших из валентной зоны в зону проводимости. И его относят к полупроводнику р-типа.

7.4 Электропроводность полупроводников

Полупроводник, не содержащий примесей, в нормальных условиях обладает так называемой собственной проводимостью или проводимостью типа *i*. Собственная проводимость обусловлена генерацией пар “электрон-

дырка”. Если концентрация электронов в зоне проводимости – n_i , а дырок в валентной зоне – p_i и $n_i = p_i$, то собственная проводимость полупроводника:

$$\sigma_i = n_i e (\mu_n + \mu_p). \quad (7.1)$$

В примесном полупроводнике $n \neq p$, поэтому электропроводность выражается следующей формулой:

$$\sigma = e (\mu_n n + \mu_p p). \quad (7.2)$$

7.5 Германий

Германий относится к числу сильно рассеянных элементов, т.е. часто встречающихся в природе, но присутствует в различных минералах в очень небольших количествах. Его содержание в земной коре составляет около $7 \cdot 10^{-4}$ %. В настоящее время основными источниками промышленного получения германия являются побочные продукты цинкового производства, коксования углей, а также германиевые концентраты, получаемые из медноцинковоцинковых руд.

Чистый германий обладает металлическим блеском, характеризуется относительно высокой твердостью и хрупкостью, подобно кремнию, он кристаллизуется в структуру алмаза.

Кристаллический германий химически устойчив на воздухе при комнатной температуре. При нагревании его до 650°C он окисляется с образованием двуокиси GeO_2 .

При комнатной температуре германий не растворяется в воде, соляной и разбавленной серной кислотах. Активные растворители – смесь азотной и плавиковой кислот. Германий обладает относительно невысокой температурой плавления – 936°C и ничтожно малым давлением насыщенного пара при этой температуре.

Для изготовления полупроводниковых приборов применяют германий с определенными добавками электрически активных примесей. На основе германия выпускается широкая номенклатура приборов самого различного назначения и, в первую очередь, диодов и транзисторов. Благодаря относительно высокой подвижности носителей заряда, германий применяют для изготовления датчиков Холла и других магниточувствительных приборов.

Оптические свойства германия позволяют использовать его для изготовления фототранзисторов и фотодиодов, оптических линз с большой светосилой, оптических фильтров, а также счетчиков ядерных частиц. Рабочий диапазон германиевых приборов от -60°C до $+70^\circ\text{C}$.

7.6 Кремний

В противоположность германию, кремний является одним из самых распространенных элементов в земной коре, где его содержится 29.5% по массе. По распространенности кремний занимает второе место после кислорода. Песок и глина представляют собой соединения кремния.

В химическом отношении кремний является относительно инертным веществом. Он не растворим в воде, не реагирует со многими кислотами в

любой концентрации. Растворяется в смеси азотной и плавиковой кислот и в кипящих щелочах. Кремний устойчив на воздухе при нагревании до 900°C. Выше этой T° он начинает активно окисляться с образованием двуоксида кремния SiO_2 . Кремний обладает сравнительно высокой температурой плавления и в расплавленном состоянии отличается высокой химической активностью.

Кремний является базовым материалом при изготовлении планарных транзисторов и интегральных микросхем.

Широкое применение в технике нашли кремниевые фоточувствительные приборы, особенно фотодиоды, отличающиеся высоким быстродействием. Для системы энергоснабжения космических аппаратов используются кремниевые солнечные батареи.

Благодаря более широкой запрещенной зоне, кремниевые приборы могут работать при более высоких температурах, чем германиевые. Верхний предел для них 180-200°C.

8 Лекция №8. Магнитные материалы

Содержание лекции: классификация веществ по магнитным свойствам; классификация магнитных материалов.

Цель лекции: изучить классификацию веществ по магнитным свойствам и классификацию магнитных материалов.

8.1 Классификация веществ по магнитным свойствам

Магнитные материалы в электро- и радиосвязи играют столь же важную роль, как проводниковые и диэлектрические материалы. В электрических машинах, трансформаторах, дросселях, электрорадиоаппаратуре и измерительных приборах всегда в том или ином виде используют магнитные материалы: в качестве магнитопровода, в виде постоянных магнитов или для экранирования магнитных полей.

Любое вещество, будучи помещенным в магнитное поле, приобретает некоторый магнитный момент M . Магнитный момент единицы объема называют намагниченностью J_M

$$J_M = M/V. \quad (8.1)$$

Намагниченность связана с напряженностью магнитного поля

$$J_M = k_M H, \quad (8.2)$$

где k_M – безразмерная величина, характеризующая способность данного вещества намагничиваться в магнитном поле и называемая *магнитной восприимчивостью*.

Первопричиной магнитных свойств вещества являются внутренние скрытые формы движения электрических зарядов, представляющие собой элементарные круговые токи, обладающие магнитными моментами. Такими токами являются орбитальные спины и орбитальное вращение электронов в атоме. Магнитные моменты протонов и нейтронов примерно в 1000 раз

меньше магнитного момента электрона, поэтому магнитные свойства атома целиком определяются электронами, магнитным моментом ядра можно пренебречь.

По реакции на внешнее магнитное поле и по характеру внутреннего магнитного упорядочения все вещества в природе можно разделить на пять групп:

- диамагнетики;
- парамагнетики;
- ферромагнетики;
- антиферромагнетики;
- ферримагнетики.

Диамагнетики – магнитная проницаемость m меньше единицы и не зависит от напряженности внешнего магнитного поля.

Диамагнетизм обусловлен небольшим изменением угловой скорости орбитального вращения электрона при внесении атома в магнитное поле.

Диамагнитный эффект является универсальным, присущим всем веществам. Однако в большинстве случаев он маскируется более сильными магнитными эффектами.

К диамагнетикам относят инертные газы, водород, азот, многие жидкости (вода, нефть), ряд металлов (медь, серебро, золото, цинк, ртуть и др.), большинство полупроводников и органических соединений. Диамагнетики – все вещества с ковалентной химической связью и вещества в сверхпроводящем состоянии.

Внешним проявлением диамагнетизма является выталкивание диамагнетиков из неоднородного магнитного поля.

Парамагнетики – вещества с m больше единицы, не зависящей от напряженности внешнего магнитного поля.

Внешнее магнитное поле вызывает преимущественную ориентацию магнитных моментов атомов в одном направлении.

Парамагнетики, помещенные в магнитное поле, втягиваются в него.

К числу парамагнетиков относятся: кислород, окись азота, щелочные и щелочно-земельные металлы, соли железа, кобальта, никеля и редкоземельных элементов.

Парамагнитный эффект по физической природе во многом сходен с дипольно-релаксационной поляризацией диэлектриков.

К *ферромагнетикам* относят вещества с большой магнитной проницаемостью (до 10^6), сильно зависящей от напряженности внешнего магнитного поля и температуры.

Ферромагнетикам присуща внутренняя магнитная упорядоченность, выражающаяся в существовании макроскопических областей с параллельно ориентированными магнитными моментами атомов. Важнейшая особенность ферромагнетиков заключается в их способности намагничиваться до насыщения в слабых магнитных полях.

Антиферромагнетиками являются вещества, в которых ниже некоторой температуры T° спонтанно возникает антипараллельная ориентация магнитных моментов одинаковых атомов или ионов кристаллической решетки

При нагревании антиферромагнетик переходит в парамагнитное состояние. Антиферромагнетизм обнаружен у хрома, марганца и ряда редкоземельных элементов (Ce, Nd, Sm, Tm и др.)

К *ферримагнетикам* относят вещества, магнитные свойства которых обусловлены нескомпенсированным антиферромагнетизмом. Магнитная проницаемость у них высока и сильно зависит от напряженности магнитного поля и температуры.

Свойствами ферримагнетиков обладают некоторые упорядоченные металлические сплавы, но, главным образом, – различные оксидные соединения, а главный интерес представляют ферриты.

Диа-, пара- и антиферромагнетики можно объединить в группу *слабomagнитных* веществ, тогда как ферро- и ферримагнетики представляют собой *сильномагнитные* материалы и представляют наибольший интерес.

8.2 Классификация магнитных материалов

Согласно поведению в магнитном поле все магнитные материалы делятся на две основные группы – магнитно-мягкие (МММ) и магнитно-твердые (МТМ). МММ характеризуются большими значениями начальной и максимальной магнитной проницаемостью и малыми значениями коэрцитивной силы (меньше 4000 А/м). Они легко намагничиваются и размагничиваются, отличаются малыми потерями на гистерезис.

Чем чище МММ, тем лучше его магнитные характеристики.

МТМ обладают большой коэрцитивной силой (больше 4000А/м) и остаточной индукцией (больше 0.1 Тл). Они с большим трудом намагничиваются, но зато могут долго сохранять магнитную энергию, т.е. служить источниками постоянного магнитного поля.

По составу все магнитные материалы делятся на

- металлические;
- неметаллические;
- магнитодиэлектрики.

Металлические магнитные материалы - это чистые металлы (железо, кобальт, никель) и магнитные сплавы некоторых металлов.

Неметаллические магнитные материалы – ферриты, получаемые из порошкообразной смеси окислов железа и окислов других металлов. Опрессованные ферритовые изделия подвергаются отжигу, в результате чего они превращаются в твердые монолитные детали.

Магнитодиэлектрики представляют собой композиционные материалы, состоящие из 60-80% порошкообразного магнитного материала и 40-20% диэлектрика.

Список литературы

- 1 Коровин Н.В. Общая химия. - М.: Высшая школа, 2005.
- 2 Глинка Н.Л. Общая химия. - М.: Юрайт, 2011.
- 3 Материаловедение. Технология конструкционных материалов/Учебное пособие под редакцией В.С.Чередниченко. -М.:Омега-Л, 2006.
- 4 Покровский Ф.Н. Материалы и компоненты радиоэлектронных систем. - учебное пособие для вузов. - М.: Горячая линия – Телеком, 2005. - 352 с.
- 5 Козлова И.С. Справочник по радиотехнике. - Ростов-на-Дону.: Феникс, 2008. – 320 с.
- 6 Петров. К.С. Радиоматериалы, радиокомпоненты и электроника.- учебное пособие для вузов. - СПб.: Питер, 2005. - 512 с.
- 7 Карпович Н.Ф. Химия радиоматериалов. Свойства металлов и их соединений. - Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2012. – 56 с.
- 8 Артюхин В.В. Компоненты электроники в радиотехнических устройствах: учебное пособие. – Алматы: АУЭС, 2012. - 249 с.

Содержание

Введение	3
1 Лекция №1. Строение атома. Периодический закон и периодическая система элементов Д.И.Менделеева.....	4
2 Лекция №2. Химическая связь. Строение молекул.....	9
3 Лекция №3. Отличительные свойства металлов, полупроводников и диэлектриков	13
4 Лекция №4. Диэлектрики	18
5 Лекция №5. Проводники	23
6 Лекция №6. Электрохимические процессы. Коррозия металлов и методы защиты от коррозии	27
7 Лекция №7. Полупроводники	32
8 Лекция №8. Магнитные материалы	36
Список литературы	39