

ВЫПУСК

136

Библиотечка КВАНТ



Л. А. Ашкинази



РЕКОРДЫ И ПРЕДЕЛЫ



УДК 620
ББК 30.3
А98

Ашкинази Л. А.

Рекорды и пределы, или Введение в экстремальное материаловедение
Библиотечка «Квант». Вып. 136. Приложение к журналу «Квант» № 1/2016.
Электронное издание.

М.: МЦНМО, 2016.

144 с.

ISBN 978-5-4439-3026-8

Нас окружают материалы. Еда и одежда, дома и самолеты, книги и компьютеры — все сделано из материалов. Параметры всех вещей зависят от параметров материалов, а также от конструкции и технологии. Попытки создания новых материалов, «самых-самых», с какими-то доселе не виданными и не слышанными значениями параметров упираются в физику, а также в химию.

В книге рассматриваются электрические, магнитные, электромагнитные (в том числе и оптические) и тепловые параметры материалов. Обсуждается, каковы предельные значения этих параметров, чем они определяются и ограничиваются.

Книга адресована самому широкому кругу читателей.

Подготовлено на основе книги:

Ашкинази Л. А.

Рекорды и пределы, или Введение в экстремальное материаловедение. — М.: МЦНМО, 2016. — 144 с. (Библиотечка «Квант». Вып. 136.

Приложение к журналу «Квант» № 1/2016.) — ISBN 978-5-4439-1026-0

Издательство Московского центра
непрерывного математического образования
119002, Москва, Большой Власьевский пер., 11,
тел. (499) 241-08-04.
<http://www.mccme.ru>

ISBN 978-5-4439-3026-8

© Ашкинази Л. А., 2016.

© МЦНМО, 2016.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Глава 1. Классификация параметров. Условия и размеры	7
Глава 2. Проводники	10
Массивный образец, обычные условия	10
Малое – это прекрасно	13
Давление, радиация, магнитное поле	14
Самое насущное – температура	15
К сверхвысокотемпературным вершинам	18
«Внутренние» параметры	20
Немного не рекордного	21
Глава 3. Изоляторы	24
Принципиальная роль нелинейности – пробой	24
Вакуум – проводимость и пробой	25
Вакуумный пробой – влияния и достижения	27
Диэлектрик, который вокруг нас	29
Все течет, электропрочность изменяется	33
В тихом омуте	34
Твердое со всех сторон	36
Изолятор в условиях	39
Пробой	43
Наше не маленькое ϵ	48
Короче, еще короче	51
Импульсы и частоты – близнецы, но не братья	53
Кулон и за его спиной	56
Немного о тепле	60
Глава 4. Поле, кроме электрического	61
Пара- и диа-	61
Элемент, вещество, материал	63
Ферромагнетики и зачем они	65
Про обратимость и тепло	69
Глава 5. Полупроводники	71
Ширина того, что есть не у всех	71
«Подвижный в подвижном»	75
Глава 6. Выйдем, поговорим?..	78
Ток наружу	78

Термоэмиссия	79
Эмиссия фото-, авто- и горячих без нагрева	83
Вторично-эмиссионные катоды и одна общая проблема	84
Глава 7. Оптика	90
Почему ее выделяют	90
Коэффициент преломления	91
Композиты. Кратко	96
Дисперсия	98
За границами видимого	99
Оптоволокно, поглощение, рассеивание	105
Отражение, поглощение, излучение	107
Поккельс, Керр...	109
Глава 8. Тепловые параметры	111
Начнем с самого начала	111
Плавление и температура	113
Плавление и теплота фазового перехода	119
Аккумуляция вообще и теплоаккумуляция в частности	120
Кипение и температура	121
Кипение и теплота фазового перехода	125
Обратная задача энергетики	126
Теплопроводность и тепловые трубы	129
Коротко про три «тепло»	134
Глава 9. Вроде бы заключение	135
О познаваемости	135
Про загадочное и красивое	136
Внимание, вопрос. Точнее – вопросы...	138

КЛАССИФИКАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ. УСЛОВИЯ И РАЗМЕРЫ

Начнем мы с разбора вопроса о классификации и связи параметров.

Техника и физика – это вам не математика, классификация в них не бывает жестка и однозначна, всегда возможны (и зачастую имеются) какие-то промежуточные варианты, переходные и смешанные формы. Тем не менее, даже не слишком четкая классификация помогает пониманию, а иногда – демонстрацией прорех – наводит на интересные идеи.

Классифицировать параметры можно, заимствуя структуру из физики: механические, тепловые, электрические, оптические и так далее. Эта классификация – да и вообще деление именно на эти разделы – применяется в физике потому, что именно так «кучкуются» параметры, чаще всего попадая в одни и те же формулы, которые и применяются для решения задач. Действительно, вряд ли вам встречалась формула, в которой механические напряжения соседствуют с электрическими, хотя такую связь придумать можно. Не часто видят друг друга в одной дроби механические параметры и оптические, хотя и это можно вообразить. Однако законы Ньютона, Ома и Снеллиуса нам более привычны.

Другой возможный способ классификации – по кругу задач или области применения. Любой грамотный инженер понимает, о каких материалах и о каких параметрах в основном пойдет речь в книге с названием «Материалы мощных лазеров» или, скажем, «Вакуумные материалы». Причем физическая и инженерная классификации пересекаются, т.е. из предложенных названий книг сразу видно, параметры каких групп будут наиболее существенны для этих двух областей. Впрочем, всегда возможны – и происходят – неожиданности. И это прекрасно.

В этой книге мы будем обсуждать прежде всего все электрическое и магнитное, т.е. электрические, магнитные, электромагнитные (в том числе и оптические!) и эмиссионные параметры. Скажем сразу, что даже это деление ущербно – потому что реальная работа и проводников, и изоляторов сильно зависит от тепловых параметров, поскольку выделяющиеся в них тепло надо отводить, иначе, сами понимаете... Так что тепловым параметрам тоже будет уделено некоторое внимание.

Со школы мы знаем, что у металлов и полупроводников электропроводность зависит от температуры, а вот у диэлектриков – нет, что теплоемкости различных газов при постоянном давлении и постоянном объеме разнятся и что капля никотина радикально влияет на частоту сердечных сокращений у лошади. На самом деле электропроводность диэлектриков от температуры зависит, теплоемкости жидкостей и твердых тел при постоянном давлении и постоянном объеме разнятся тоже, а плотность жидкости, хоть последняя в школе почему-то считается несжимаемой, зависит от давления. Вопрос в том, насколько сильно зависит. Иными словами, насколько это существенно для техники, т.е. для применений, и для физики, т.е. для поумнения человечества (и в итоге – опять же для техники). Поэтому зависимость от температуры рассматривают для большинства параметров, зависимость от давления – реже, а зависимость скорости роста волос от фаз Луны – только на некоторых сайтах. Причем зависимость от температуры настолько часто важна принципиально, что есть специальный термин и параметр – термостойкость. Вообще, по-хорошему, следовало бы для каждого параметра рассматривать его зависимость от температуры, давления, электрического и магнитного полей и радиации.

Зависят параметры и от размеров. Когда-то под параметрами материалов понимали преимущественно то, что сейчас следует осторожно назвать «объемными параметрами массивного образца». Здесь два важных слова – «массивного» и «объемными». И действительно, некоторые параметры материала зависят от размеров образца – так, удельная проводимость уменьшается при уменьшении толщины образца. Среди свойств материалов есть связанные с поверхностью – например, цвет металла зависит от поверхности, а не от объема (свет в объем не проникает и оттуда не исходит). От свойств поверхности зависят и химические реакции, если один из реагентов – твердое вещество. Представление о поверхностных свойствах как о группе свойств и параметров возникло в начале прошлого века; именно тогда Вольфганг Паули сказал, что «поверхность придумал дьявол». Возникла «физика поверхности», выделенная не типом процессов и не задачей, а местом – как «физика атмосферы» или «физика океана».

Попутно. Паули был весьма интересной личностью, мало публиковался, предпочитал излагать свои результаты в письмах друзьям – физикам, как века назад. Получил результаты, важные для квантовой механики, ввел понятие «спин» и сформулирован «принцип запрета», или «принцип Паули» (Нобелевская премия). А еще

он предположил, что существует частица «нейтрино», хотя и сказал, что ее не удастся обнаружить. Правда, много позже, но удалось – гении и создатели квантовой механики тоже иногда ошибались. Когда вы сделаете нечто подобное, вы тоже получите это веселое право.

Но объем может потерять не одно измерение, превратившись в поверхность, а два или три. При потере двух измерений объем превращается в нить, линию. И если в кристалле грань – это поверхность, то нить – это ребро (про возможное значение ребер кристаллов упоминал еще В.Л.Гинзбург) или ступенька на поверхности, краевая дислокация или ось винтовой дислокации. У них своя физика – например, на ступеньке иначе идет сорбция, «прилипание» мигрирующих по поверхности атомов. А что будет, если отнять размерность у нити? Будет, как иногда говорят, «нульмерный» объект – точка, атом. В кристалле – это излом ступеньки или чужеродный атом в объеме или на поверхности. И у всех них есть свои свойства и параметры.

Попутно. Про Виталия Гинзбурга иногда говорят, что он был «физиком-универсалом», т.е. мог получать результаты во всех областях физики. Формулировка красивая, но «не физичная». А вот его более чем физичную статью «Какие проблемы физики и астрофизики представляются сейчас особенно важными и интересными?» вам стоит просмотреть. Она публиковалась много раз, с дополнениями, в разных изданиях – интернет вам в руки.

Маломерные объекты – поверхность, нить и их младшая сестра точка – могут существовать не только как часть чего-то большого (например, кристалла), но и сами по себе. Поверхность сама по себе – это графен, нанотрубки, фуллерены и все подобные структуры, и их с каждым днем становится все больше. Нить сама по себе – это монокристаллическая нить, и точка – это одинокий атом, горделиво летящий по Вселенной, а также кластер, группа из нескольких атомов.

Сами по себе маломерные материалы – при всех их фантастических свойствах – не всякий раз обладают рекордными значениями классических параметров. Но любой новый материал или любое новое физическое решение может смело претендовать на рекорд. И даже его достичь. Разговор о предельных параметрах материалов начнем с проводников. Их главный параметр – электропроводность или электрическое сопротивление. Вы, конечно, помните, как они связаны друг с другом.

ПРОВОДНИКИ

Массивный образец, обычные условия

Слово «проводник» уже нуждается в комментарии. Материал и устройство могут быть предназначены для передачи именно электроэнергии или же потока электрического и магнитного поля, тепла, вещества, механической энергии (в виде колебаний среды или без оных)... Но слово «проводник» используют в основном электрики – вот и мы поступим так же. Физика – не политика, здесь не зазорно следовать мнению большинства.

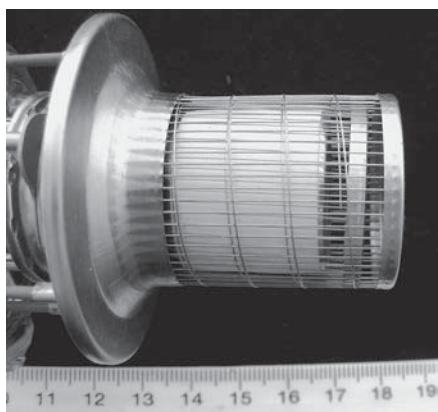
Начнем с самого простого и локального. Пусть на столе молча лежит массивный образец, никаких особых воздействий на него нет, температура и давление нормальные, нет ни полей, ни излучений. У кого будет самая большая проводимость? Ответ известен – у серебра. Чуть меньше – у меди. А следом ведь идет алюминий? Ан нет. Алюминий иногда называют третьим потому, что видели алюминиевые провода, но золото имеет большую проводимость, нежели алюминий. И если бы нуклеосинтез (или, как пишут борцы с засорением языка иностранными словами, элементогенез) шел иначе или если бы гениальный инженер Петр Гарин реализовал свой проект и золота было бы завались, то были бы у нас провода из золота. На пятом месте в списке – натрий, но он вдвое хуже золота и вдобавок лихо взаимодействует с влагой и воздухом. Зато он очень легкий (легче воды), поэтому его применяют как проводник в случаях, когда принципиально важна масса (при экспериментах в магнитной гидродинамике, когда проводник должен быть жидким и перемещаться); но тогда его приходится тщательно защищать от атмосферы.

Так что в итоге при обычных условиях у меди с серебром конкурентов пока вроде бы нет, причем по проводимости разница между ними весьма мала, а по стоимости – вполне заметна. Почему же тогда поверхность коаксиальных кабелей и СВЧ-волноводов серебрят? Обычный ответ – для уменьшения потерь, так как у серебра выше проводимость, а на высоких частотах ток концентрируется у поверхности. Но разница в проводимости составляет всего 12%, и стоит ли ради этого возиться с серебрением? Тем более, что гальванически нанесенная пленка может

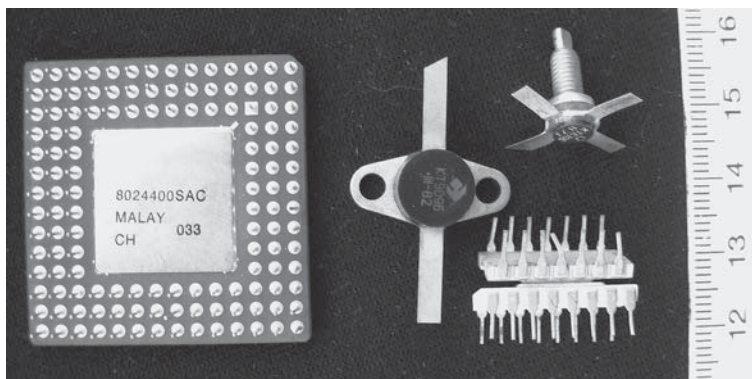
иметь меньшую проводимость, чем массивный плотный материал, для которого приведены данные в справочниках, и выигрыша в проводимости может вообще не оказаться. Тем не менее, возиться с серебрением стоит, потому что медь окисляется быстрее серебра, а оксид меди – полупроводник, и он начинает радостно поглощать СВЧ-сигнал. Вот как оно все связано, а?



Волновод для передачи электромагнитной волны на частоте около 10 ГГц, его серебрят изнутри (здесь и далее все фотографии сделаны автором, если не указано иное)



Сетка мощной электронной лампы, покрытая микронным слоем золота – не для увеличения проводимости, а для уменьшения эмиссии электронов



Транзисторы и микросхемы; все выводы покрыты микронным слоем золота для улучшения контакта

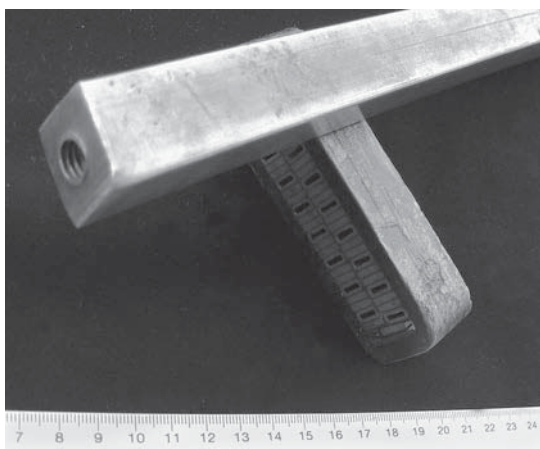
В середине прошлого века были открыты органические проводники. Это было немного непривычно, но если вы хотите заниматься физикой, начинайте понемногу привыкать к непривычности. Идея создания органического вещества с проводимостью металла по многим причинам соблазнительна – материал может оказаться дешевым, технологичным, гибким, но... пока так не получилось. Их проводимость на данный момент на два с половиной порядка меньше, чем у меди, так что о проводах, идущих к лампочке и утюгу, речь не идет. Конечно, в технике есть применения и малым токам, но – это важно! – существенная часть техники идет по пути усложнения и миниатюризации, что означает увеличение плотности тока в элементах конструкции. Поэтому область применения органических проводников пока довольно ограничена. Можно предположить, что они станут решением тогда, когда плотность тока в принципе окажется ограничена чем-то другим.

Вот еще одна попытка что-то улучшить. Раз для проводимости существенно рассеивание электронов на нарушениях регулярности кристаллической решетки, то естественна идея попробовать монокристаллы. Действительно, для монокристаллов некоторых металлов проводимость в разных направлениях различается на 10–20%. Поэтому, перейдя от поликристалла к монокристаллу и оптимально используя этот монокристалл, можно надеяться процентов десять выиграть. Но погоды это не делает.

Почему вообще важно иметь материалы с высокой электропроводностью? Ответ известен со школы – ради уменьшения

потерь электроэнергии (т.е. превращения электроэнергии в тепло), причем не там, где это может быть и полезно (у потребителя), а по дороге, в процессе передачи. Этот ответ самый простой, но далеко не единственный. Например, при увеличении проводимости уменьшаются шумы в электронных приборах и устройствах. Мешает недостаточно высокая проводимость и физикам — она становится на пути увеличения тока и поэтому не дает возможности получать большие магнитные поля. Вот почему возможность увеличить проводимость выглядит соблазнительно.

Ситуацию при обычных условиях и при массивных образцах мы разобрали. А что будет с нанообъектами?



Медные токопроводящие элементы с каналами для водяного охлаждения; сверху — конец обмотки магнита ускорителя (видна резьба для штуцера, на который надевается шланг), внизу — образец, вырезанный из обмотки электродвигателя, каждый третий виток его водоохлаждаемый

Малое — это прекрасно

Существенная часть техники развивается в сторону уменьшения размеров, миниатюризации. Причем миниатюризация рулит, даже если само устройство «в сборе» не предполагается делать маленьким (например, потому, что человеку должно быть удобно нажимать на кнопки, или потому, что ракета должна нести определенное количество взрывчатки). А потому, что внутри этого большого устройства находится нечто, выполняющее все больше функций, а значит, все более сложное, а

значит — содержащее все больше (а значит, все меньших) элементов.

Однако с уменьшением размеров некоторые параметры классических материалов ухудшаются: например, из-за дополнительного рассеивания электронов на границах пленки и из-за дефектов самой пленки падает проводимость. Поэтому, начиная с каких-то размеров, нанообъекты, как переносчики тока, начинают выглядеть перспективно. Тем более что для графена (как иногда пишут) уже получены сопротивления, близкие к сопротивлению меди. Но такое прямое сопоставление некорректно, причем по двум причинам — одной физической и одной технической.

Когда мы хотим характеризовать материал, мы измеряем его проводимость и по известной формуле вычисляем проводимость удельную. Для этого нужно знать геометрические параметры образца. Делаем мы это для того, чтобы потом, применяя эту же формулу, но в обратном направлении, вычислять сопротивления объектов другой формы из того же материала. Но что такое толщина графена? Понятие размеров у атома несколько условно. Конечно, измеренное сопротивление прямоугольного кусочка графена определенных размеров и так позволяет вычислить сопротивление любого прямоугольного куска его же, но тогда немедленно возникает вопрос — а зачем его сравнивать с одноатомным слоем меди? Медь я могу сделать и в тридцать таких слоев, все равно это будет тонко, а 30-слойный графен уже не будет иметь особых «графеновых» свойств. Так что применение графена просто вместо меди не интересно — важно наличие у него каких-то других свойств, которые позволят реализовать новые технические решения.

Давление, радиация, магнитное поле

Ситуацию при обычных условиях мы разобрали. А что будет при необычных, но реально встречающихся условиях? И давление, хоть атмосферное, хоть на дне Марианской впадины (около 1000 атмосфер), и растягивающие и сжимающие усилия, — все это влияет и на решетку твердого тела, и на поведение его электронов. В итоге для большинства металлов проводимость с увеличением давления растет, но очень слабо. При 1000 атмосферах она уменьшается менее чем на процент, так что надежды использовать этот эффект у нас нет. Вот живи мы на Юпитере, причем на приличной глубине... Правда, при этих давлениях перестают выполнять свои функции белки, но надо ли думать об этой мелочи, когда речь идет о проводимости! Кстати,

о Юпитере и сверхдавлениях – возможно, что в глубинах этой симпатичной планеты имеется металлический водород, т.е. водород, при этих давлениях превратившийся в металл. По немногим имеющимся данным водород при больших давлениях действительно превращается в металл, но его сопротивление при этом оказывается на несколько порядков больше, чем у обычных металлов, а главное – это состояние исчезает при снятии давления.

Радиация сопротивление металлов увеличивает – она вызывает нарушения регулярности кристаллической решетки, т.е. возникновение дислокаций. На этих нерегулярностях электроны рассеиваются, длина пробега у них уменьшается, сопротивление растет. Можно, конечно, поступить издевательски – сначала создать в металле множество дислокаций (например, деформацией при низкой температуре), а потом нагреть его облучением и поискать такие условия, чтобы дислокации быстрее «отжигались» (аннигилировали и исчезали), нежели возникали. Но мы пришли не студентов на экзамене пугать, а искать рекордные материалы, правда?

Влияние магнитного поля – это так называемое «магнитосопротивление», изменение удельного сопротивления проводника в магнитном поле из-за искривления траекторий носителей заряда под действием одного магнитного поля. Сопротивление при этом увеличивается, но если радиус кривизны намного больше длины свободного пробега, то влияние мало. При обычных температурах и реально достижимых полях это так и есть, а про другие температуры мы поговорим немного ниже. В некоторых материалах обнаруживается отрицательное магнитосопротивление (с падением сопротивления в несколько раз), но это полупроводники – материалы, исходное значение сопротивления у них таково, что на конкуренцию с обычными проводниками им надеяться все-таки не приходится.

Самое насущное – температура

Теперь обсудим влияние температуры – по крайней мере, для техники это самое актуальное. С ростом температуры сопротивление металлов, в общем, растет. Диапазон температур, при которых могут работать технические устройства (даже если не ездить в Антарктиду), достаточен для изменения сопротивления почти на порядок: от комнатной до рабочей температуры нити накаливания в лампочке. Современная техника работает и при температурах, близких к абсолютному нулю, но об этом мы поговорим отдельно. Для применений важно еще

то, что мы умеем охлаждать. Жидкий азот при атмосферном давлении (77,4 К) – это вообще не проблема: от 30 до 200 рублей за литр при покупке от 1000 до 5 литров. Поэтому в ситуациях, когда надо уменьшить сопротивление, мысль об охлаждении – причем как для недопущения нагрева самим протекающим током, так и для уменьшения сопротивления, – вполне естественна.

Посмотрим, как изменяется сопротивление металлов при изменении температуры. Сначала отправимся вверх по шкале. С нагревом сопротивление растет, причем приблизительно одинаково для всех металлов. Поэтому у меди примерно до 1000 °С конкурентов нет. А дальше? Дальше медь не работоспособна, и примерно до 1500 °С нам придется иметь дело с железом (с увеличением сопротивления по отношению к меди сразу же примерно в 6 раз). Можно еще воспользоваться платиной (то-то радости), а выше 1500 °С и примерно до 3000 °С нам остается иметь дело с вольфрамом. Почему «примерно» и почему названы именно эти металлы? Куда делись все остальные?

Слово «примерно» вместо указания температуры плавления употреблено потому, что около температуры плавления материалы не эксплуатируют: у них там нет прочности, чихни – и развалится. Кстати, выше был упомянут параметр «термостойкость». Так вот, это не параметр материала, а параметр материала и применения – потому что для разных применений материал может перестать справляться с задачей (которая тоже может быть разной) при разных же температурах.

А что касается остальных металлов, они не упомянуты потому, что сначала у меди нет конкурентов по проводимости (ну, кроме серебра), потом у железа, а потом у вольфрама – все тугоплавкие, кто готов потягаться с ним по температуре плавления (но все равно проиграть), имеют большее сопротивление.

Реальная ситуация гораздо сложнее. Выбор материала для проводника – как и выбор любого материала – определяется сочетанием многих факторов. Медь нельзя применять для троллеев трамваев и троллейбусов – протрется, вольфрам нельзя применять на воздухе уже при нескольких сотнях градусов – окислится, платина – дорога, железо – ферромагнитно (а это иногда недопустимо) и так далее. Поэтому никаких законченных инструкций и универсальных решений нет. Но одно, самое распространенное, решение вы знаете: нагреватель электроплитки сделан из нихрома, сплава Fe–Ni–Cr. Правда, в данном случае не требовалось самое маленькое сопротивление, но дело не в этом. Нихром интересен тем, что при первом нагреве на его

поверхности образуется пленка окиси хрома, которая защищает его от дальнейшего окисления. В инженерии есть нормальные, традиционные и всем известные решения, а есть и уникальные, новые, оригинальные, прорывные и тому подобные. Умелое сочетание тех и других – важная часть инженерного мастерства.

Теперь отправимся вниз по шкале температур. Там нас ждет – можно пошутить? – общеизвестный сюрприз: сверхпроводимость. Но до нее еще нужно добраться, так что сначала – просто о пониженных температурах. С охлаждением удельное сопротивление алюминия падает быстрее, чем меди и серебра, и в районе азотных температур (77 К) он их обгоняет, а при водородных температурах (20 К) его сопротивление делается в 2–3 раза меньше, чем у меди, и в 5–10 раз меньше, чем у серебра. Цифры эти ориентировочные – они сильно зависят от чистоты металлов, но энергетиков не интересует, кто первый и кто второй, им важна экономика. В целом оказывается, что, учитывая расход энергии на охлаждение, применять для целей энергетики охлаждение жидким азотом – что меди, что алюминия – не имеет большого смысла, а вот охлажденный до водородных температур алюминий – это может быть интересно. Используют алюминий и для обмоток магнитов, посредством которых получают большие магнитные поля: его преимущество – относительно слабый рост сопротивления в больших полях (при водородных температурах – лишь в 3 раза, у меди больше).

Иногда вспоминают, что на дороге вниз по шкале температур все упомянутые материалы в районе 150 К обгоняет бериллий (при 100 К он впятеро лучше меди и до 40 К так и остается лучше алюминия, но при 30 К сдается). Почему же из него не делают провода? Некоторые считают, что он ядовит, но не понимают разницы между бериллием и оксидом бериллия, компактным материалом и мелким порошком самим по себе и попавшим в легкие. Важно ведь испугаться, правда? На самом же деле важно то, что он сложен в технологии и дорог – в 100 раз дороже меди и в 300 раз дороже алюминия. Вы уже давно хотите спросить: а почему не сверхпроводник, у него же вообще нет сопротивления?

Еще немного про тепловые параметры, о которых подробно расскажем в другом месте, и перейдем к сверхпроводимости. Раз по проводнику протекает ток и он имеет сопротивление, в нем выделяется тепло. Его надо отводить, иначе – расплавит. Поэтому для многих ситуаций важна теплопроводность. Тут нам повезло: материалы с высокой проводимостью имеют и высокую теплопроводность, и это не случайно. В результате задача конструктора упрощается – применяя медь, он и умень-