

7.6. Неорганічні стекла

7.6.1. Загальні відомості

Стекла – неорганічні квазіаморфні тверді речовини, в яких за наявності ближнього порядку відсутній дальній порядок в розташованні частинок.

За хімічним складом неорганічні стекла підрозділяють на елементарні, халькогенідні і оксидні. Властивості діелектриків проявляють лише оксидні стекла. Основу оксидного скла складає склоутворюючий оксид. До склоутворюючих оксидів належать SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 . Найбільшого поширення набули силікатні стекла (тобто на основі SiO_2) завдяки високій хімічній стійкості, а також дешевизні і доступності сировинних компонентів. Для надання силікатним стеклам певних фізичних властивостей, а також з технологічних міркувань до їх складу вводять оксиди різних металів (найчастіше – лужних і лужноземельних).

Сировиною для виготовлення скла служать наступні матеріали: кварцовий пісок SiO_2 , сода Na_2CO_3 , поташ K_2CO_3 , вапняк CaCO_3 , доломіт $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, сульфат натрію Na_2SO_4 , бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, борна кислота H_3BO_3 , сурик Pb_3O_4 , польовий шпат $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ і ін.

Сировинні матеріали подрібнюють, відважують в потрібних співвідношеннях і ретельно перемішують; отриману при цьому шихту завантажують в скловарну пічку. В крупному виробництві застосовують ванні печі, а для отримання невеликої кількості скла з точно витриманим складом – горшкові печі. При нагріві шихта плавиться, летючі складові частини (H_2O , CO_2 , SO_2) з неї видаляються, а оксиди, що залишилися, хімічно реагують між собою, внаслідок чого утворюється однорідна скломаса, яка і йде на вироблення листового скла або скляних виробів.

Формування виробів зі скла здійснюють шляхом видування, центрального лиття, витяжки, пресування, відливання. Необхідно відзначити, що склоподібний стан матеріалу виходить лише при швидкому охолодженні скломаси. У разі повільного охолодження починається часткова кристалізація, скло втрачає прозорість через порушення однорідності, а виробі володіють при цьому невисокою механічною міцністю.

У процесі охолодження сильно змінюється в'язкість скломаси. Для будь-якого скла на графіку температурної залежності в'язкості розрізняють дві характерні точки, що відповідають температурам текучості T_T і склування T_C . При температурах вище T_T у скла виявляються властивості текучості, типові для рідкого стану. В'язкість різного скла

при температурі T_T приблизно однакова і дорівнює 10^8 Па·с. Температурі склування T_C , нижче за яку виявляється крихкість скла, відповідає в'язкість порядку 10^{12} Па·с.

Інтервал температур між T_T і T_C називають інтервалом розм'якшення, в якому скло володіє пластичними властивостями. Для більшості силікатних стекел, що застосовуються в техніці $T_C = 400\text{--}600^\circ\text{C}$, а $T_T = 700\text{--}900^\circ\text{C}$, тобто інтервал розм'якшення складає декілька сотень градусів. Чим ширший інтервал розм'якшення, тим технологічніше скло, оскільки легше відформувати вироби необхідної форми.

Виготовлені скляні деталі піддають відпалу, щоб усунути небезпечну місцеву механічну напругу в склі, що виникла при швидкому і нерівномірному його охолодженні. При відпалі виріб нагрівають до деякої достатньо високої температури (температури відпалу), а потім поволі охолоджують.

7.6.2. Залежність властивостей стекел від їх хімічного складу

Силікатні стекла за складом, а у зв'язку з цим і за електричними властивостями (тангенсом кута діелектричних втрат і питомою провідністю) можна поділити на три групи.

1. Нелужні стекла (відсутні оксиди натрію і калію). В цю групу входить чисто кварцове скло (плавлений кварц). Стекла даної групи володіють високою нагрівостійкістю, високими електричними властивостями, з них важко виготовляти вироби, особливо складної конфігурації і з малими допусками за розмірами.

2. Лужні стекла без важких оксидів або з незначним їх вмістом. Ця група стекел складається з двох підгруп; а) натрієві; б) калієві і калієво-натрієві. До цієї групи входить більшість звичайних стекел. Вони відрізняються зниженою нагрівостійкістю, легко обробляються при нагріві («технологічні»), але мають знижені електричні властивості.

3. Лужні стекла з високим вмістом важких оксидів (наприклад, силікатно-свинцеві і барієві). Ці стекла, володіючи задовільною обробкою, мають підвищені електричні властивості, що наближаються при нормальній температурі до електричних властивостей стекел першої групи.

Силікатне скло стійке до дії кислот, за винятком плавикової кислоти HF, яка їх розчиняє; стійкість цього скла до лугів значно менша.

Кварцове скло отримують з чистого двооксиду кремнію при температурах вище 1700°C . Така скломаса володіє дуже вузьким інтервалом розм'якшення і навіть при температурах вище 1700°C характеризується високою в'язкістю. Тому з неї вдається одержати вироби тільки простої конфігурації.

Основу мікроструктури кварцового скла складають кремній-кисневі тетраедри $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Ці тетраедри, з'єднуючись один з одним через кисневі йони, утворюють суцільні тривимірні сітки. Дальній порядок (тобто строга періодичність) в розташуванні тетраедрів відсутній, що є ознакою аморфного тіла. В принципі кварцове скло можна розглядати як неорганічний просторовий полімер (полімерне тіло).

Кварцове скло володіє рядом чудових властивостей. Воно має найменше значення температурного коефіцієнта лінійного розширення α_l зі всіх відомих речовин взагалі; у решти скла в порівнянні з кварцовим склом значення α_l в 10–20 разів більше. Кварцове скло володіє дуже високою межею міцності на стиснення (до 2100 МПа), яка в 4–5 разів перевищує межу міцності на стиснення інших стекл. Межа міцності при розтягуванні кварцового скла хоч і вища, ніж у інших стекл, але істотно нижча в порівнянні з межею міцності на стиснення. Вона складає близько 60 МПа.

Висока механічна міцність в поєднанні з малим температурним коефіцієнтом лінійного розширення обумовлюють високу стійкість кварцового скла до теплових імпульсів. Нагріте до червоного кольору кварцове скло можна вмить занурювати в холодну воду, не викликаючи його руйнування. Завдяки високій нагрівостійкості і хімічній інертності до дії більшості реактивів кварцове скло отримало широке застосування в технології виробництва чистих речовин як конструкційний матеріал (реактори, ампули, човники, тиглі і т. д.).

Кварцове скло відрізняється високою прозорістю для випромінювання в ультрафіолетовій, видимій і інфрачервоній області спектра аж до довжини хвилі близько 4 мкм. Тому воно є цінним оптичним матеріалом; з нього виготовляють лінзи, призми, оптичні вікна, балони ламп ультрафіолетового випромінювання і ін.

За електричними властивостями кварцове скло відноситься до хороших високочастотних діелектриків ($\epsilon = 3,8$; $\rho \geq 10^{16}$ Ом·м; $\text{tg} \delta = 2 \cdot 10^{-4}$ – на частоті 10^6 Гц).

Для поліпшення технологічних характеристик (пониження температури варіння, розширення інтервалу розм'якшення) до складу скла вводять оксиди лужних металів. При цьому істотно погіршуються електричні властивості скла: знижується питомий опір, зростають діелектричні втрати. Негативний вплив лужних оксидів на електричні властивості силікатного скла обумовлений змінами в структурі матеріалу, що зводяться до розрихлення просторової сітки і утворення туликкових гілок (рис. 3.6, а). Розпушування кисневого каркасу (обрив зв'язків) викликає пониження температури розм'якшення скла. З іншого боку, слабо зв'язані лужні йони під дією теплового руху можуть зриватися з

мість закріплення і переміщатися з однієї комірки просторової сітки в іншу. При цьому посилюється йонно-релаксаційна поляризація, що супроводжується збільшенням діелектричної проникності (рис. 3.6, б) і тангенса кута діелектричних втрат. Одночасно спостерігається зменшення питомого опору матеріалу (рис. 3.6, в), оскільки зростає кількість йонів, що беруть участь в процесі електропровідності.

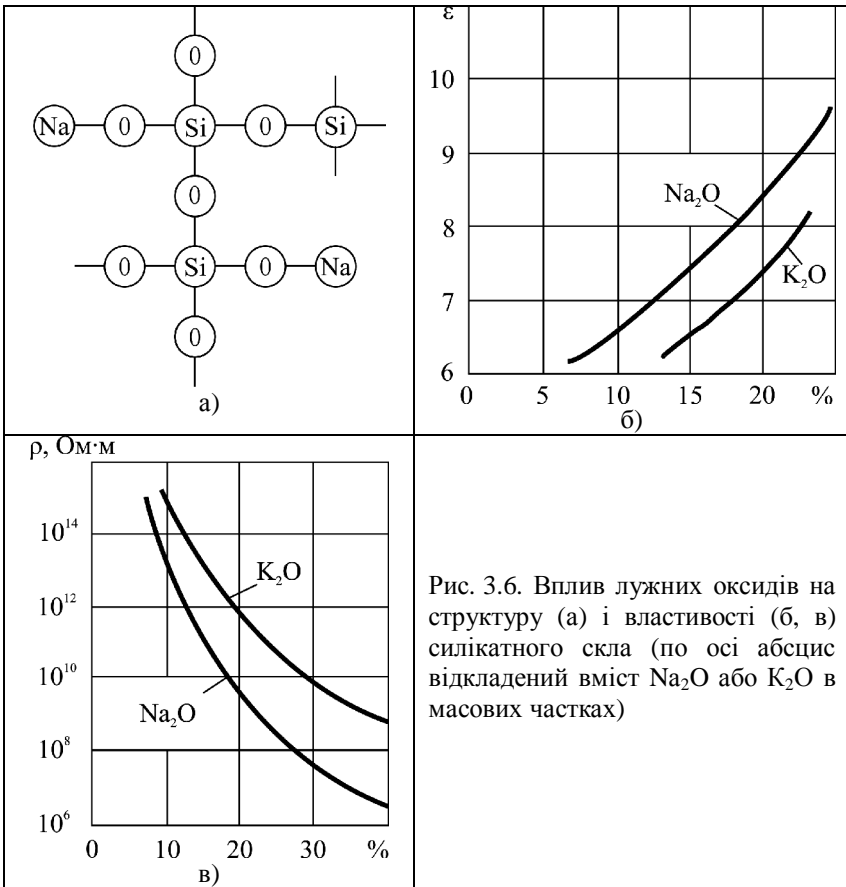
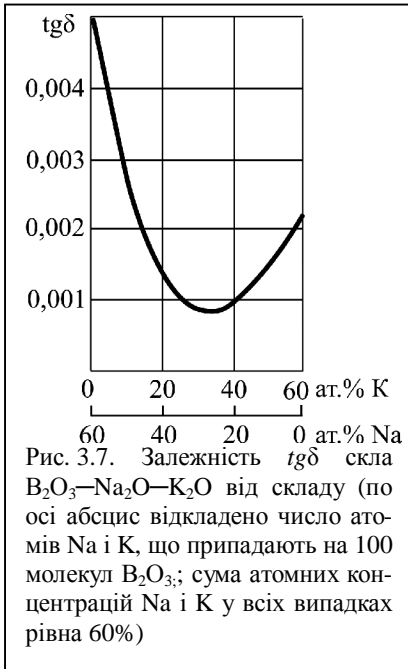


Рис. 3.6. Вплив лужних оксидів на структуру (а) і властивості (б, в) силікатного скла (по осі абсцис відкладений вміст Na₂O або K₂O в масових частках)

Зміна електричних властивостей скла при введенні в нього лужної домішки залежить від радіуса лужного йона. Чим менший радіус йонів, тим більша їх рухливість, тим більший їхній внесок в питому провідність матеріалу. Оскільки йон натрію має менший розмір, ніж

йон калію, негативний вплив Na_2O на електричні властивості скла позначається сильніше, ніж вплив K_2O .



Експериментально встановлено, що при однаковому вмісті двох різних лужних оксидів у складі скла його електричні властивості можуть бути значно кращі, ніж за наявності тільки одного лужного оксиду в кількості, рівного сумарному вмісту двох оксидів (рис. 3.7). Це явище називають нейтралізаційним, або полілужним ефектом.

Стекла, що містять у великих кількостях оксиди важких металів (барію, титану, свинцю), характеризуються малими втратами при значній домішці лужних оксидів. Атоми багатовалентного металу, вбудовуючись в структурну сітку скла, не утворюють тупикових гілок. Тому збільшення їх концентрації не призводить до зростання релаксаційних втрат. Більш того, ста-

ючи на місця існуючих обривів гілок, такі йони можуть з'єднати обірвані кінці і укріпити просторову сітку.

Діелектрична проникність всього скла збільшується з пониженням температури. Температурний коефіцієнт діелектричної проникності різного технічного скла знаходиться в межах $(30\div 500)\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Короткочасна електрична міцність стекел при електричному пробі мало залежить від їх складу, вирішальним виявляється вплив повітряних включень – міхурів. В однорідному електричному полі електрична міцність скла дуже велика і в деяких випадках може досягати 500 МВ/м.

У неоднорідному полі пробій скла у зв'язку з красним ефектом відбувається при значно нижчих напругах. При високих частотах (а при високих температурах також і при низьких частотах, і навіть при постійній напрузі) пробій скла носить тепловий характер.

7.6.3. Класифікація стекло за технічним призначенням

Електровакуумне скло. Визначальним параметром скла для виготовлення з нього балонів, ніжок і інших деталей електровакуумних приладів є температурний коефіцієнт лінійного розширення. Він має дуже важливе значення при паянні і зварці різного скла, при впаюванні металевго дроту або стрічки в скло. Значення a_l скла і матеріалів, що сполучаються з ним, повинні бути приблизно однаковими, оскільки інакше при зміні температури може відбутися розтріскування скла, а також порушення герметичності в місці введення металевго дроту в скло. Крім того, для високочастотних приладів використовують скло з низькими діелектричними втратами. Електровакуумне скло підрозділяють і маркують за чисельними значеннями температурного коефіцієнта лінійного розширення. Оскільки скло – це матеріал з малим значенням температурного коефіцієнта лінійного розширення, а у металів спостерігається закономірний зв'язок температури плавлення із значенням температурного коефіцієнта лінійного розширення, то в скло вдається впаювати тільки тугоплавкі метали або металеві сплави, у яких a_l такий же, як у тугоплавких металів. За хімічним складом електровакуумні стекла відносяться до групи боросилікатних ($B_2O_3 + SiO_2$) або алюмосилікатних ($Al_2O_3 + SiO_2$) матеріалів з добавками лужних оксидів. Температурний коефіцієнт лінійного розширення зростає при збільшенні вмісту лужних оксидів. У позначенні марки електровакуумного скла після букви С вказують значення a_l і серію розробки. Наприклад, марка С89-5 характеризує скло з $a_l = 89 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ серії 5.

Ізоляторне скло. Скло легко металізується і використовується в якості герметизованих ввідів в металеві корпуси різних приладів (конденсаторів, діодів, транзисторів і ін.). На рис. 3.8 зображені скляні ізолятори 1 з шаром срібла 2, припаяні до металевго кришки 3

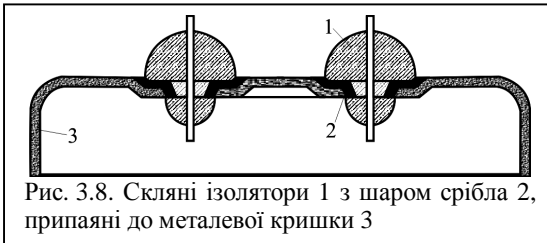


Рис. 3.8. Скляні ізолятори 1 з шаром срібла 2, припаяні до металевго кришки 3

герметизованого конденсатора. Іншим елементом ізоляції, що часто зустрічається в дискретних напівпровідникових приладах, є скляна буса, що ізолює металеві виводи приладу від корпусу, на якому розташований напівпровідниковий кристал з p - n -переходами.

Кольорове скло. Звичайне силікатне скло прозоре для випромінювання у видимій частині спектра. Деякі добавки надають склу від-

повідного забарвлення: CaO – синього, Cr_2O_3 – зеленого, MnO_2 – фіолетового і коричневого, UO_3 – жовтого і т.д., що використовується при виготовленні кольорового скла, світлофільтрів і ін.

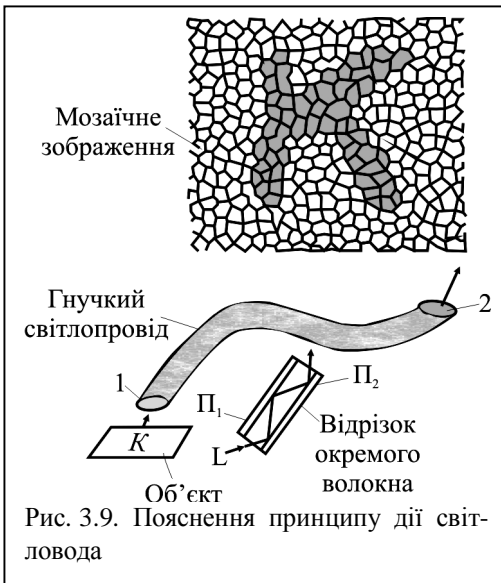
Лазерне скло. Скло може бути використане як робоче тіло в твердотільних лазерах. Генеруючими центрами є активні йони, рівномірно розподілені в діелектричній прозорій матриці. Як правило, в склі відсутні обмеження в розчинності активуючих добавок. На практиці найчастіше застосовують баритовий крон ($\text{BaO-K}_2\text{O-SiO}_2$), активований йонами неодиму Nd^{3+} .

Основні переваги стеклол, що використовуються в лазерах, перед монокристаллами полягають у високій технологічності, оптичній однорідності, ізотропних властивостях. З скла порівняно легко виготовити однорідні стержні великого розміру, що необхідні для досягнення високої вихідної потужності лазерного випромінювання. Проте відсутність дальнього порядку викликає розширення ліній люмінесценції активованого скла. Наслідком цього є зниження ступеня монохроматичності вихідного випромінювання і збільшення порогової потужності оптичного накачування. До того ж скло в порівнянні з монокристаллами володіє невисокою теплопровідністю, що створює додаткові труднощі для здійснення безперервного режиму генерації. Тому лазери на склі краще підходять для генерації імпульсів з високою енергією випромінювання.

Скловолокно. З розплавленої скломаси методом витяжки через фільтру з подальшим швидким намотуванням на барабан, що обертається, можна отримувати тонкі волокна, що володіють хорошою гнучкістю і підвищеною механічною міцністю. Велика гнучкість і міцність скловолокна пояснюється орієнтацією частинок поверхневого шару скла, що має місце при витягуванні скловолокна з розплавленої скломаси і його швидкому охолодженню. Вельми тонкі скляні волокна (діаметром 4–7 мкм) мають настільки високу гнучкість, що можуть оброблятися способами текстильної технології. З скляних ниток, скручених з окремих волокон, тчуть скляні тканини, стрічки і шланги.

Світловоди. Тонкі скляні волокна використовують для передачі світла між джерелом і приймачем випромінювання. Окремі волокна можуть бути сполучені в світлові кабелі (джгути) з внутрішніми міжволоконними світлоізолюючими покриттями. Сукупність методів і засобів передачі світлової інформації за допомогою якнайтонших волокон отримала назву волоконної оптики, яка є важливою складовою частиною оптоелектроніки.

Волоконні пристрої мають ряд переваг перед лінзовими. Вони відрізняються компактністю і надійністю. З їх допомогою можна здійснити поелементну передачу зображення з достатньо високою роздільною здатністю, причому передача зображення можлива по викривленому шляху. Істотним моментом є скритність передачі інформації і висока захищеність від перешкод оптичного каналу зв'язку, у якому самі волокна грають роль світловодів, тобто служать напрямляючими системами – каналізують світло від джерела до приймача інформації. Направляюча дія волокон досягається за рахунок ефекту багаторазового повного внутрішнього відбивання (рис. 3.9).



ний, зазнаватиме повного внутрішнього відбивання і, багато разів відбиваючись, піде уздовж волокна, як це показано на відрізку окремого волокна (рис. 3.9). Зображення цілого об'єкта, наприклад букви К на сторінці книги, може бути передане по пучку зігнутих волокон, якщо передавальний кінець світловода 1 поставити на освітлюваний по світловоду об'єкт; на приймальному кінці світловода 2 зображення буде мозаїчним, як це показано у верхній частині рис. 3.9. Світловий кабель діаметром 5–6 мм містить декілька сотень тисяч світлоізолюваних волокон.

Для передачі зображення використовують волокна діаметром 5–15 мкм. Щоб запобігти просочуванню світла з одного волокна в інше, їх забезпечують світлоізолюючою оболонкою, яку виготовляють зі скла з меншим показником заломлення, ніж у сердцевині. Тоді світловий промінь L , падаючи з середовища, оптично гущішого (n_1 – більший), на поверхню розділу з середовищем, оптично менш гущим (n_2 – менший), під кутом, більшим за гранич-

Для правильної передачі зображення потрібна регулярна укладка волокон в джгуті, тобто відносне розташування волокон на його вхідному і вихідному торцях повинно бути однаковим.

За допомогою волоконних джгутів легко здійснити перетворення оптичного зображення, його кодування і дешифровку. Світлові кабелі з волокон з конічним перетином можуть підсилювати освітленість об'єктів за рахунок концентрації світлового потоку, зменшувати або збільшувати зображення.

Спеціальні технологічні прийоми (осадження плівок на підкладку, йонне легування, йонний обмін) дозволяють виготовити плоскі світловоди, які є основою оптичних інтегральних схем.

7.7. Ситали

Ситали – це склокристалічні матеріали, що отримуються шляхом майже повної стимульованої кристалізації скла спеціально підібраного складу. Вони займають проміжне положення між звичайним склом і керамікою. Якщо до складу скла, схильного до кристалізації, ввести одну або декілька домішок речовин, що дають зародки кристалізації, то вдається стимулювати процес кристалізації скла по всьому об'єму виробу і отримати матеріал з однорідною мікрокристалічною структурою.

Технологія отримання ситалу складається з декількох операцій. Спочатку отримують виріб зі скломаси тими способами, що і зі звичайного скла. Потім його піддають частіше всього двоступінчастій термічній обробці при температурах 500–700°C і 900–1100°C. На першому ступені відбувається утворення зародків кристалізації, на другому – розвиток кристалічних фаз. Вміст кристалічних фаз до закінчення технологічного процесу досягає близько 95%, розміри оптимально розвинених кристалів складають 0,05–1 мкм. Зміна розмірів виробів при кристалізації не перевищує 1–2%.

Таким чином, ситали відрізняються від стекол тим, що в основному мають кристалічну будову, а від кераміки значно меншим розміром кристалічних зерен.

Кристалізація скла може бути обумовлена фотохімічними і каталітичними процесами. У першому випадку центрами кристалізації служать найдрібніші частинки металів (срібла, золота, міді, алюмінію і ін.), що виділяються з відповідних оксидів, які входять до складу скла, під впливом опромінення з подальшою термообробкою для проявлення зображення. Для ініціювання фотохімічної реакції зазвичай використовують ультрафіолетове випромінювання. При термообробці відбувається утворення і ріст кристалітів навколо металевих частинок. Одно-

часно при проявленні матеріал набуває певного забарвлення. Склокристалічні матеріали, що отримуються у такий спосіб, називають фотоситалами. Якщо опромінювати не всю поверхню виробу, а лише певні ділянки, то можна викликати локальну кристалізацію в заданому об'ємі.

Технологія виготовлення ситалів спрощується якщо як каталізатори кристалізації використовувати сполуки з обмеженою розчинністю в скломасі або такі, що легко кристалізуються з розплаву. До таких сполук належать TiO_2 , FeS , V_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 . При каталітичній кристалізації необхідність в попередньому опромінюванні відпадає. Отримані при цьому склокристалічні матеріали називають термоситалами. На вигляд ситали є щільними матеріалами від білого до коричнево-



го кольору. Вони відрізняються підвищеною механічною міцністю, можуть мати як дуже маленький, так і великий коефіцієнт лінійного розширення, високу теплопровідність і задовільні електричні характеристики. Механічна міцність їх мало змінюється при нагріванні до температури 700–800°C. Типові залежності ϵ і $\text{tg}\delta$ від частоти для ситалів показані на рис. 3.10.

Діелектричні втрати в ситалах багато в чому визначаються властивостями залишкової склоподібної фази.

Властивості ситалів

Густина.....	2300–2800 кг/м ³
Водопоглинання.....	0,01%
Температурний коефіцієнт лінійного розширення.....	$(12-120) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$
Питома теплопровідність.....	0,8–2,5 Вт/(м·К)
Температура текучості.....	750–1350°C
Границя міцності при згинанні.....	50–260 МПа
Питомий об'ємний опір.....	$10^8-10^{12} \text{ Ом}\cdot\text{м}$
Електрична міцність.....	25–75 МВ/м
Тангенс кута діелектричних втрат (на частоті 10 ⁶ Гц).....	$(10-800) \cdot 10^{-4}$

Багато ситалів володіють високою хімічною стійкістю до дії сильних кислот (окрім HF) і лугів. Доступність сировини і проста технологія забезпечують невисоку вартість виробів.

За технічним призначенням ситали можна поділити на установні і конденсаторні. Установні ситали широко використовують як підкладки гібридних інтегральних мікросхем і дискретних пасивних елементів, деталей НВЧ-приладів і деяких типів електронних ламп. Істотною перевагою ситалових конденсаторів є підвищена електрична міцність в порівнянні з керамічними конденсаторами.

7.8. Кераміка

7.8.1. Загальні відомості

Під керамікою розуміють велику групу діелектриків з різноманітними властивостями, об'єднаних спільністю технологічного циклу.

Слово «кераміка» походить від грецького «керамос», що означає «горщик глини». Раніше всі матеріали, що містять глину, називали керамічними. В даний час під словом «кераміка» розуміють не тільки матеріали, що містять глину, але і інші неорганічні матеріали, що володіють подібними властивостями. При виготовленні з них виробів потрібне високотемпературне випалювання.

Для сучасної радіоелектроніки важливе значення мають керамічні діелектрики, які мають ряд позитивних властивостей: висока нагрівостійкість, відсутність у більшості матеріалів гігроскопічності, хороші електричні характеристики при достатній механічній міцності, стабільність характеристик і надійність, стійкість до дії випромінювання високої енергії. Сировина для виробництва основних радіокерамічних виробів є доступною і дешевою.

Перевагою кераміки є можливість отримання наперед заданих характеристик шляхом зміни складу маси і технології виробництва. Деякі керамічні діелектрики завдяки певним властивостям дозволяють найпростіше вирішувати ряд завдань нової техніки. Це відноситься до сегнетокераміки, п'єзокераміки і керамічних електретів.

При масовому виробництві керамічних виробів основні операції технологічного процесу можуть бути повністю автоматизовані. Істотною перевагою керамічного виробництва є відсутність обмежень виготовлення виробів необхідної форми і габаритів.

У загальному випадку керамічний матеріал може складатися з декількох фаз. Основними фазами є кристалічна (одна або декілька) і склоподібна. Кристалічну фазу утворюють різні хімічні сполуки або тверді розчини цих сполук. Основні властивості кераміки – діелектрична проникність, діелектричні втрати, температурний коефіцієнт лі-

нійного розширення, механічна міцність – багато в чому залежать від особливостей кристалічної фази.

Склоподібна фаза представляє собою прошарками скла, що зв'язують кристалічну фазу. Технологічні властивості кераміки – температура кипіння, ступінь пластичності керамічної маси при формуванні – визначаються в основному кількістю склоподібної фази.

7.8.2. Класифікація і властивості керамічних матеріалів

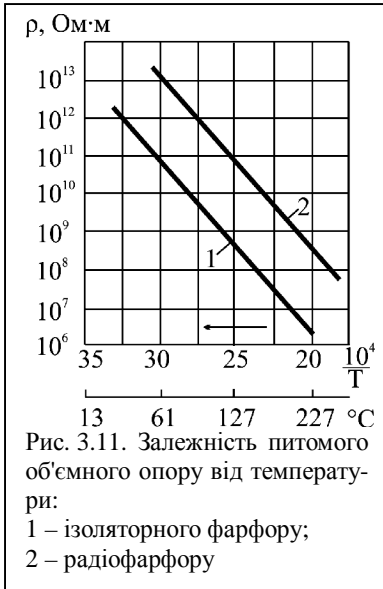
Керамічні матеріали, що відносяться до діелектриків, по технічному призначенню можна підрозділити на установні і конденсаторні.

Установну кераміку застосовують для виготовлення різного роду ізоляторів і конструкційних деталей опорних, прохідних, підвісних, антенних ізоляторів, радіопристроїв, підкладок інтегральних мікросхем, лампових панелей, внутрішньолампових ізоляторів, корпусів резисторів, каркасів індуктивних котушок, основ електричних печей і ін. Крім того, з кераміки виготовляють понад 50% всіх конденсаторів.

За електричними властивостями установну і конденсаторну кераміку поділяють на низькочастотну і високочастотну. З низькочастотних установних матеріалів найбільш поширений ізоляторний фарфор. Сировиною для його виготовлення служать спеціальні сорти глини, кварцовий пісок і лужний польовий шпат. При випаленні глина втрачає кристалізаційну воду і, взаємодіючи з кварцом, утворює основну кристалічну фазу – муліт ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Проміжки між кристалічними зернами заповнюються склоподібною фазою, що виникає за рахунок розплавлення польового шпату. Наявність склофази обумовлює низьку пористість і високу щільність фарфору, його водонепроникність, достатньо високу електричну і механічну міцність. Проте із-за великого вмісту лужних оксидів в склофазі матеріал володіє значними діелектричними втратами ($tg\delta = 10^{-2}$), що утруднює його використання на високих частотах.

Проміжне положення між високочастотними і низькочастотними діелектриками займає радіофарфор. Поліпшення його електричних властивостей в порівнянні з ізоляторним фарфором досягається шляхом введення до складу початкової шихти оксиду барію, що різко знижує діелектричні втрати і провідність склоподібною фази. На рис. 3.11 показані залежності питомого об'ємного опору від температури, з яких видно, що питомий опір радіофарфору 2 вищий на два порядки питомого опору ізоляторного фарфору 1.

У зв'язку з високим вмістом глини (до 40%) радіофарфор відзначається великою пластичністю маси, що дозволяє виготовляти з нього як дрібні, так і великогабаритні вироби.



випалення глинозему значно знижує усадкові коефіцієнти виробу. Застосування при випаленні глинозему спеціальних добавок, наприклад, борної кислоти, помітно підвищує вміст α -глинозему.

Ультрафарфор є високочастотним діелектриком, в якому поєднуються низькі діелектричні втрати з високою механічною міцністю і задовільними для промислового виробництва технологічними параметрами.

Таке поєднання властивостей багато в чому пояснюється наявністю в ньому барієвого скла, яке, з одного боку, сприяє поліпшенню електричних властивостей матеріалу, а з іншого – прискорює спікання, утворюючи рідку фазу в процесі випалення. В результаті вдається отримати щільну кераміку при невисоких температурах спікання (1360–1370°C).

Як установний матеріал великого поширення набув ультрафарфор УФ-46, що відрізняється простотою технології і високою пластичністю маси.

Матеріал УФ-53 при достатньо хорошій пластичності володіє вищими порівняно з УФ-46 електричними властивостями (рис. 3.12) і механічною міцністю і призначається для установних деталей і конденсаторів, до яких пред'являються підвищені вимоги.

Подальшим удосконаленням радіофарфору є ультрафарфор, що відноситься до групи матеріалів з високим вмістом глинозему (більше 80%).

Глинозем, або оксид алюмінію, існує у вигляді низькотемпературної γ - або високотемпературної α -модифікації. Кращими електричними властивостями володіє α - Al_2O_3 (корунд).

Глинозем, що використовується у виробництві радіокераміки, містить обидві модифікації, тому проводять попередню його обробку. Ця обробка зводиться до випалення його при температурі 1380–1420°C, коли γ -модифікація переходить в α -модифікацію з об'ємним стисненням до 14%. Попереднє

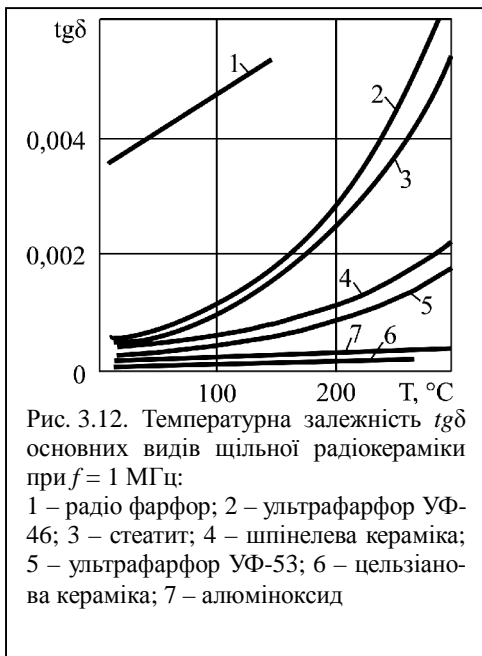


Рис. 3.12. Температурна залежність $tg\delta$ основних видів щільної радіокераміки при $f = 1$ МГц:

1 – радіо фарфор; 2 – ультрафарфор УФ-46; 3 – стеатит; 4 – шпінелева кераміка; 5 – ультрафарфор УФ-53; 6 – цельзіанова кераміка; 7 – алюмініксид

Корундова кераміка із вмістом глинозему 95–99% отримала назву алюмініксіду. Цей матеріал відрізняється низькими діелектричними втратами в діапазоні радіочастот і при вищих температурах, володіє досить високою нагрівостійкістю (до 1600°C), а також великою механічною міцністю і хорошою теплопровідністю. Питома теплопровідність алюмініксіду в 10–20 разів вища, ніж у ізоляторного фарфору. Проте він має несприятливі технологічні характеристики, володіє високою абразивністю, непластичний, відрізняється високою темпе-

ратурою спікання (до 1750°C).

Кераміка з алюмініксіду використовується в якості вакуумцильних ізоляторів в напівпровідникових приладах і підкладок інтегральних мікросхем. Різновидом алюмініксіду є полікор, що володіє особливо щільною структурою (його густина близька до рентгенівської густини Al_2O_3). На відміну від звичайної корундової кераміки, полікор прозорий, тому його застосовують для виготовлення колб деяких спеціальних джерел світла. Завдяки високій густині полікору можна забезпечити високу чистоту обробки поверхні. Тому полікор є цінним матеріалом для осадження пасивних елементів гібридних інтегральних мікросхем.

Істотною перевагою керамічних підкладок в порівнянні зі скляними і ситаловими є їх висока теплопровідність. Швидкість відведення теплоти від тонкоплівкових елементів багато в чому визначає допустимі значення розсіюваної в них електричної потужності. Серед неметалічних матеріалів найбільш високою теплопровідністю (200–250 Вт/(м·К)) володіє оксид берилію. Кераміка на основі оксиду берилію (95–99% BeO) отримала назву брокериту. Її теплопровідність в 200–250 разів перевищує теплопровідність скла і склокристалічних

матеріалів. До того ж вона має високі електричні параметри: $\rho = 10^{16}$ Ом·м, $\text{tg}\delta \leq 3 \cdot 10^{-4}$ (на частоті 1 МГц). Металізація виробів з брокериту забезпечує отримання вакуумних спаїв кераміки з міддю і ковалом.

Крім підкладок для інтегральних мікросхем брокеритову кераміку застосовують в особливо потужних приладах НВЧ. Недоліком цього матеріалу є токсичність порошкоподібного BeO , що вимагає дотримання строгих заходів техніки безпеки на всіх етапах технологічного циклу виготовлення керамічних виробів.

Низькими діелектричними втратами в діапазоні радіочастот володіє також цельзіанова, стеатитова і форстеритова кераміка. До складу цельзіанової кераміки входять заздалегідь синтезована сполука $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, названа цельзіаном, вуглекислий барій BaCO_3 і каолін ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), які при випаленні виробів утворюють додатково кристалічну фазу цельзіану і високобарієвого алюмініосилікатного скла.

Характерними особливостями цельзіанової кераміки є дуже низький температурний коефіцієнт лінійного розширення ($2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), незначний температурний коефіцієнт діелектричної проникності ($6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) і підвищена в порівнянні з іншими керамічними матеріалами електрична міцність (до 45 МВ/м). У нормальних умовах переважає електронна електропровідність; йонна складова електропровідності стає значною лише при температурах понад 600°C .

Цельзіанову кераміку використовують для виготовлення каркасів високостабільних індуктивних котушок, ізоляторів і високочастотних конденсаторів великої реактивної потужності.

Технологічні характеристики цельзіанової кераміки достатньо сприятливі, маса пластична, температура її спікання невисока. Недоліком цельзіанової кераміки є порівняно невелика механічна міцність.

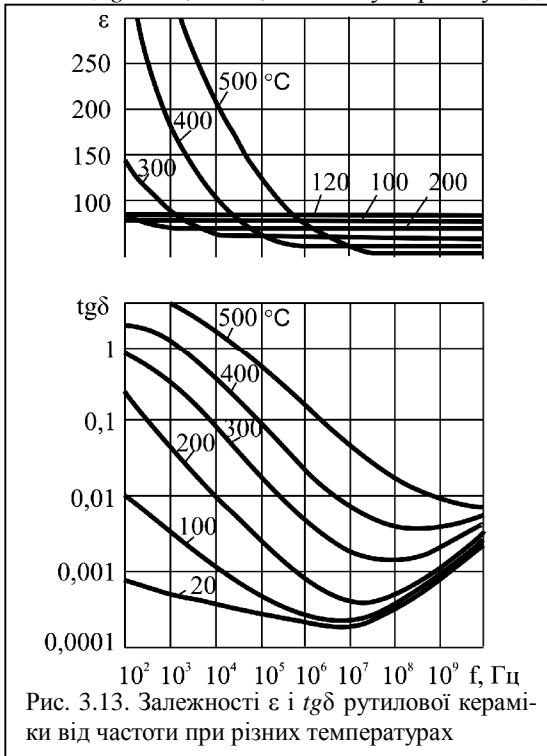
Стеатитову кераміку отримують на основі природного мінералу – тальку ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), який відрізняється високою пластичністю. Основною кристалічною фазою, що утворюється при випаленні заготовок, є клиноенстатит ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$). Перевагами стеатитової кераміки є мала і незначна усадка при випаленні (1,0–1,5%). Тому з неї можна виготовляти дрібні деталі з підвищеною точністю в розмірах. Стеатит застосовують в якості високочастотних ізоляторів, опорних плат, деталей корпусів напівпровідникових приладів, а також у вигляді пористої вакуумної кераміки для внутрілампових ізоляторів.

Недоліком стеатиту є невисока стійкість до різних змін температури і дуже вузький температурний інтервал спікання ($1330\text{--}1350^\circ\text{C}$). При низькій температурі випалення виріб виходить пористим із зни-

женою механічною міцністю. При перевищенні температури спостерігається різке зростання кількості рідкої фази, що супроводжується зниженням в'язкості. В результаті, вироби легко деформуються при випаленні.

Форстеритову кераміку ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) застосовують для виготовлення ізоляторів вакуумних і напівпровідникових приладів, коли потрібний вакуумщільний узгоджений спай з металом, що має високий температурний коефіцієнт лінійного розширення, наприклад з міддю.

Конденсаторна кераміка може бути з підвищеним ($\varepsilon = 10 \div 230$) і високим ($\varepsilon > 900$) значеннями діелектричної проникності. У першому випадку при частоті 1 МГц $\text{tg}\delta$ не перевищує 0,0006, тобто кераміка належить до високочастотних діелектриків, в другому – при частоті 1000 Гц $\text{tg}\delta = 0,002 \div 0,025$ і таку кераміку відносять до низькочастот-



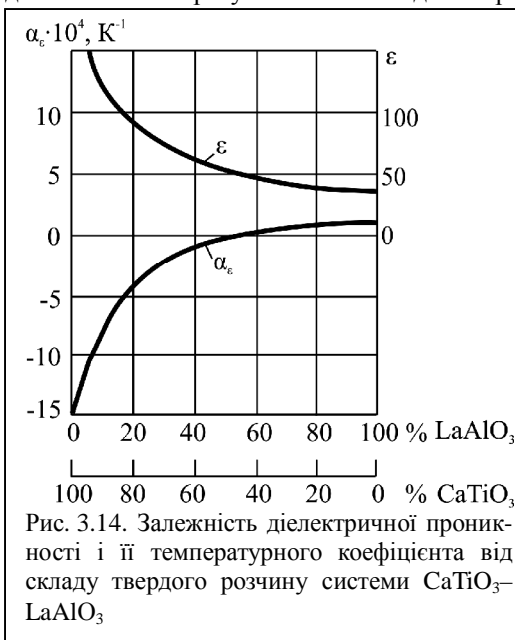
них діелектриків. Конденсаторну кераміку використовують відповідно для виробництва низькочастотних і високочастотних конденсаторів низької і високої напруги. Бажано, щоб всі конденсаторні матеріали мали можливо менше значення температурного коефіцієнта діелектричної проникності.

Спеціальними матеріалами для високочастотних конденсаторів є «титанові» керамічні діелектрики. Серед них можна виділити кераміку на основі рутилу (TiO_2), перов-

скіту (CaTiO_3), титанату стронцію (SrTiO_3). Деякі властивості рутилової кераміки ілюструє рис. 3.13. З рисунка видно, що частотні залежності діелектричної проникності при різних температурах для рутилової

кераміки перетинаються і α_ϵ змінює знак. В області низьких частот і підвищених температур переважаючий вплив має йонно-релаксаційна поляризація з декількома видами релаксаторів; значення ϵ виявляється високим, а знак температурного коефіцієнта діелектричної проникності – позитивним. При високих частотах головну роль відіграють електронна та йонна поляризації; при цьому знак температурного коефіцієнта діелектричної проникності негативний. Те ж можна відзначити і для області низьких частот при невисоких температурах. З рис. 3.13 видно також, що значення $tg\delta$, незначні, при кімнатній температурі, істотно зростають при її збільшенні. При високих частотах температурна залежність тангенса кута діелектричних втрат виражена слабо. Кераміка з великим вмістом рутилу або титанатів кальцію і стронцію характеризується зниженою електричною міцністю (8–12 МВ/м). Крім того, титанатова кераміка схильна до електрохімічного старіння при тривалій витримці під постійною напругою. Унаслідок високого негативною значення α_ϵ (від $-1500 \cdot 10^{-6}$ до $-3000 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ці матеріали використовуються для виготовлення лише таких конденсаторів, до яких не пред'являються вимоги температурної стабільності ємності.

Підвищення температурної стабільності властивостей матеріалів добуваються за рахунок зниження діелектричної проникності шляхом



введення до складу кераміки кристалоутворюючого компонента з позитивним α_ϵ . Такі «титанатові» керамічні діелектрики іноді називають термомкомпенсованими.

До цієї групи матеріалів відносяться титано-цирконієва кераміка (тверді розчини TiO_2 – ZrO_2 ; CaTiO_3 – CaZrO_3), лантанова кераміка системи LaAlO_3 – CaTiO_3 , станатна кераміка, в якій кристалічною фазою служать тверді розчини станату кальцію CaSnO_3 ; титанату ка-

льцію CaTiO_3 і цирконату кальцію CaZrO_3 . Змінюючи склад твердих розчинів, можна отримати дуже незначний температурний коефіцієнт діелектричної проникності як з позитивним, так і з негативним знаком (рис. 3.14). Кераміка на основі вказаних твердих розчинів використовується для виготовлення високочастотних термостабільних конденсаторів.

Слід зазначити, що у ряді випадків як конденсаторні матеріали застосовують і деякі інші види кераміки: ультрафарфор, стеатит, цельзіанову кераміку.

Основу низькочастотної конденсаторної кераміки складають титанат барію BaTiO_3 і тверді розчини з сегнетоелектричними властивостями. Завдяки властивій сегнетоелектрикам доменній поляризації конденсаторна сегнетокераміка володіє досить високою діелектричною проникністю ($\epsilon = 900 \div 8000$), яка, проте, не відрізняється температурною стабільністю і залежить також від частоти і напруженості електричного поля.

Література

1. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. – М.: Высшая школа, 1990. – 306 с.
2. Материалы микроэлектронной техники. Под ред. В.М. Андреева. – М.: Радио и связь, 1989. – 350 с.
3. Антипов Б.Л., Сорокин В.С., Терехов В.А. Материалы электронной техники. Задачи и вопросы. – СПб.: Лань, 2003. – 208 с.
4. Ван-Флек Л. Теоретическое и прикладное материаловедение / Пер. с англ. О.А. Алексеева. – М.: Атомиздат, 1975. – 472 с.
5. Поплавка Ю. М. Физика диэлектриков. – Киев, 1980.
6. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Пер. с англ. под ред. А.А. Гусева. – М.: Наука, 1978. – 792 с.

Питання для самоперевірки

1. Яким чином можна класифікувати діелектрики за їхніми властивостями і технічним призначенням?
2. Чим відрізняється реакція полімеризації від реакції поліконденсації?
3. Чим відрізняються властивості лінійних і просторових полімерів?
4. Які полімери використовуються як високочастотні діелектрики і чому?
5. Як і з якою метою виготовляють вироби із композиційних пластмас?

6. Які основні переваги епоксидних компаундів? Який механізм їх тверднення?
7. Які види стекел знайшли найбільш широке застосування в електронній техніці і для яких цілей?
8. В чому подібність і різниця між ситалом і склом? Яка технологія виготовлення ситалів і для яких цілей вони застосовуються?
9. Які операції технологічного циклу при виготовленні керамічних виробів? В чому переваги керамічного виробництва?
10. Наведіть приклади установних високочастотних керамічних діелектриків. Які найбільш характерні області їх застосування?
11. На яких принципах ґрунтується створення термостабільної конденсаторної кераміки?