

## Лекция 6

### НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

К этому классу диэлектрических материалов относят стекла, керамику и ситаллы.

#### 6.1 Неорганические стекла

##### 6.1.1 Классификация

Неорганические стекла – квазиаморфные твердые вещества, в которых при наличии ближнего порядка отсутствует дальний порядок в расположении частиц. По химическому составу неорганические стекла подразделяют на элементарные, халькогенидные и оксидные. Свойства диэлектриков проявляют лишь оксидные стекла – твердые некристаллические материалы, получаемые переохлаждением расплава стеклообразующих компонентов (оксидов кремния, бора, алюминия, фосфора, титана, циркония и др.). Процесс перехода такой системы из жидкого состояния в стеклообразное является обратимым. Стеклообразное состояние менее устойчиво, чем кристаллическое, характеризуется избыточной внутренней энергией системы, что делает возможным ее самопроизвольный переход в кристаллическое состояние. В структуре неорганического стекла обнаруживаются микрокристаллические образования. Прослойки между кристаллитами находятся в стеклообразном состоянии.

В зависимости от исходного сырья различают следующие виды оксидных стекол: силикатное (на основе двуокиси кремния), алюмосиликатное (окись алюминия и двуокись кремния), боросиликатное (борный ангидрид и двуокись кремния), алюмоборосиликатное, алюмофосфатное и др. Введение в состав шихты оксидов металлов, щелочей и некоторых других веществ придает стеклам специальные свойства. Технология изготовления стекла заключается в следующем. Сырьевые материалы измельчают, смешивают и загружают в стекловарочную печь. В результате образуется однородная стекломасса, которая идет на выработку листового стекла или стеклянных изделий. Формовку изделий из стекла осуществляют путем выдувания, центробежного литья, вытяжки, прессования, отливки и т. п. Необходимо отметить, что стеклообразное состояние материала получается лишь при быстром охлаждении стекломассы. В случае медленного охлаждения начинается частичная кристаллизация, и стекло теряет прозрачность из-за нарушения однородности.

Наиболее широко в технике применяют *силикатное стекло* (основной компонент – диоксид кремния  $\text{SiO}_2$ ) благодаря его высокой химической стойкости, а также дешевизне и доступности сырьевых компонентов. Чистый диоксид кремния в стеклообразном состоянии (*кварцевое стекло*) по структуре отличается от кристаллического кварца  $\text{SiO}_2$  (рис. 6.1).

В кристаллическом кварце валентные связи Si–O образуют регулярный каркас из правильных тетраэдров, в котором каждый атом кремния и кислорода имеет идентичное окружение (рис. 6.1, а). В кварцевом стекле каждый атом кремния тоже окружен четырьмя атомами кислорода, и каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния, но в отличие от кристаллического кварца, угол между валентными связями Si–O не везде одинаков. В результате нарушается дальний порядок, характерный для кристаллов, в

каркасе образуются различные по величине «кольца» и отсутствует характерное для кристаллов идентичное повторение структурных элементов (рис. 6.1, б).

В силикатных стеклах (рис. 6.1, в) ионы  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  приблизительно тетраэдрической формы образуют сетку, в ячейках которой расположены положительные ионы металлов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и т.д.). Присутствие ионов металла нарушает непрерывную систему связей Si–O, некоторые атомы кислорода оказываются связанными только с одним атомом кремния. В результате отдельные «кольца» связей раскрываются, что приводит к изменению свойств стекла, в первую очередь – температуры плавления (например, натриевое стекло плавится при значительно более низкой температуре, чем кварц).

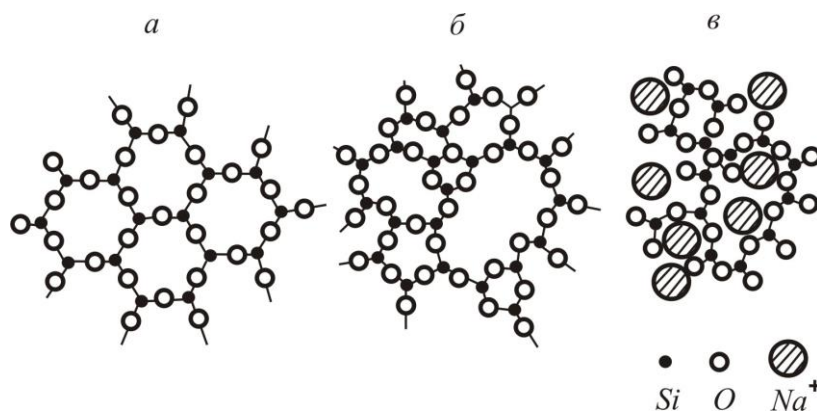


Рис. 6.1 Схемы кварцевых структур: а – кристаллический кварц; б – стеклообразный кварц (кварцевое стекло); в – силикатное (натриевое) стекло

В каркасах алюмосиликатного или боросиликатного стекла атомы кремния частично заменены атомами алюминия или бора. Широко распространены многокомпонентные силикатные стекла системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  с добавлением  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$ . Технология их получения включает составление шихты, варку ее в печах, формование изделий, термическую или химическую обработку. Кварцевое стекло получают плавлением природного или синтетического кварца.

Техническое стекло имеет в основном алюмоборосиликатную стеклообразующую основу ( $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ), модифицированную оксидами металлов, добавки которых облегчают технологию производства стекла и изменяют его физико-механические характеристики. Многокомпонентный состав технических стекол обуславливает разнообразие их свойств и структурную неоднородность, поскольку расплав при охлаждении расслаивается на несколько фаз, затвердевающих в аморфном состоянии. При определенном соотношении кремния, кислорода и других составляющих может произойти зарождение и интенсивный рост кристаллов (расстекловывание), что отрицательно сказывается на прочности и прозрачности стекол. Расстекловывание предупреждают правильным подбором компонентов стекла. Структурную неоднородность стекла частично устраняют прогревом, одновременно снижающим усадочные напряжения.

По химическому составу силикатные стекла разделяют на три группы:

- *Бесщелочные стекла* (отсутствуют окислы натрия и калия). В эту группу входит чисто кварцевое стекло (плавленый кварц). Стекла данной группы обладают высокой нагревостойкостью, высокими электрическими свойствами, но из них трудно изготавливать изделия, особенно сложной конфигурации и с малыми допусками по размерам.

- *Щелочные стекла без тяжелых окислов* или с незначительным их содержанием.

Эта группа стекол состоит из двух подгрупп:

- натриевые;
- калиевые и калиево-натриевые.

В эту группу входит большинство обычных стекол. Они легко обрабатываются при нагреве (технологичны), но имеют пониженные электрические свойства и невысокую нагревостойкость.

- *Щелочные стекла с высоким содержанием* тяжелых окислов (например, силикатно-свинцовые и бариевые). Эти стекла, обладая удовлетворительной обрабатываемостью, имеют повышенные электрические свойства, приближающиеся при нормальной температуре к электрическим свойствам стекол первой группы.

По техническому назначению стекла подразделяют на следующие виды:

- *Электровакуумные стекла.* Используются при изготовлении электронных ламп, электронно-лучевых и рентгеновских трубок, фотоумножителей, счетчиков частиц, ламп накаливания, газоразрядных и галогенных ламп, импульсных источников света и т.д. Электровакуумные стекла должны иметь высокие диэлектрические характеристики и во избежание растрескивания спаев согласованный с металлами (или стеклами) коэффициент теплового расширения. Относятся к группе боросиликатных или алюмосиликатных стекол с добавками щелочных окислов.

- *Изоляторные стекла.* Стекла легко металлизуются и используются в качестве герметизированных вводов в металлические корпуса различных приборов (конденсаторов, диодов, транзисторов и др.). Другим элементом изоляции, часто встречающимся в дискретных полупроводниковых приборах, являются стеклянные бусы, изолирующие металлические выводы прибора от фланца корпуса, на котором располагается полупроводниковый кристалл с *p-n*-переходами. Обычно в качестве материала для таких изоляторов используют щелочное силикатное стекло.

- *Цветные стекла.* Добавление некоторых веществ в стекломассу придает силикатным стеклам соответствующую окраску: CaO – синюю, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – зеленую, MnO<sub>2</sub> – фиолетовую и коричневую, UO<sub>3</sub> – желтую, Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> – розовую, что используется при изготовлении светофильтров, эмалей и глазурей.

- *Лазерные стекла.* Используются в качестве рабочего тела в твердотельных лазерах. Активными примесями в них чаще всего служат ионы неодима (Nd<sup>3+</sup>), концентрация которого может достигать 6 %. Достоинством таких стекол, кроме высокой концентрации активных частиц, является возможность изготовления активных элементов больших размеров (длиной до 1,8 м и диаметром до 70 мм) практически любой формы с очень высокой оптической однородностью. Недостатки – невысокая монохроматичность выходного излучения и низкая теплопроводность.

### 6.1.2 Свойства стекол

*Механические свойства.* Свойства стекол как некристаллических материалов изотропны. Плотность их изменяется в пределах 2200÷6500 кг/м<sup>3</sup> в зависимости от состава, микротвердость – 4÷10 ГПа, модуль упругости – 40÷120 ГПа, прочность при сжатии – до 2 ГПа, при растяжении – до 90 МПа, при изгибе – до 120 МПа. Стекло является хрупким материалом, его ударная вязкость низка. Наилучшее сочетание механических свойств

имеет кварцевое стекло, отличающееся простым химическим составом и однородностью структуры (см. Приложение 2). Нагревание стекла до температуры размягчения и резкое охлаждение (этот технологический прием называют закалкой стекла) также увеличивает прочность, но при этом увеличивается и хрупкость. Закаленное стекло нельзя резать или сверлить. Прочность стекла повышают химико-термической обработкой, которая заключается в частичной замене ионов натрия в приповерхностном слое на более крупные ионы лития или калия. Шлифование и полирование стекла увеличивает его прочность в несколько раз. Для уменьшения шероховатости стекла широко используют огневую полировку (оплавление).

*Тепловые свойства оксидных стекол.* Как аморфные вещества стекла не имеют резко выраженную температуру плавления. Нагрев стекол сопровождается изменением их вязкости: в твердом состоянии динамическая вязкость составляет  $10^{18}$  Па·с, в начале размягчения –  $10^{12}$  Па·с, в расплаве –  $10^2$  Па·с. Переход стекла из твердого состояния в расплав происходит в температурном интервале, границы которого характеризуются температурой стеклования ( $400 \div 600$  °С) и размягчения ( $600 \div 1000$  °С). В этом интервале стекло находится в высоковязком пластическом состоянии. За температуру размягчения стекла принимается температура, при которой вязкость его составляет  $10^7 \div 10^8$  Па·с. Наибольшая температура размягчения у кварцевого стекла, которое на 100 % состоит из  $\text{SiO}_2$ . Добавки к  $\text{SiO}_2$  щелочных оксидов понижают температуру размягчения. Переработку стекла осуществляют при температурах  $1000 \div 1100$  °С, превышающих температуру его размягчения.

Важной характеристикой стекол является *термостойкость* – способность хрупких материалов противостоять, не разрушаясь, термическим напряжениям. Термостойкость оценивают величиной наибольшего температурного градиента, при котором стекло не разрушается в результате резкого охлаждения. Эта характеристика связана с температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) стекла. Чем больше значение этого коэффициента, тем выше сжимающие напряжения в стекле, возникающие при его охлаждении.

Коэффициент линейного расширения стекол  $\alpha$  лежит в пределах от  $0,55 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup> (кварцевое стекло) до  $15 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>. ТКЛР играет большую роль в оценке стойкости стекол к резким сменам температуры (термоударам). Он имеет значение при пайке и сварке друг с другом различных стекол, при нанесении стеклоэмали на поверхность. Коэффициенты линейного расширения паяемых и свариваемых материалов должны быть приблизительно одинаковыми. Название стекол “вольфрамовые”, “молибденовые”, объясняются не их составом, а тем, что  $\alpha$  этих стекол близки к  $\alpha$  вольфрама и молибдена.

Повысить прочность и термостойкость стеклянных изделий можно путем термической и химической обработки. В частности, термическое упрочнение (закалка) при температуре  $540 \div 650$  °С с быстрым и равномерным охлаждением в потоке воздуха или в масле приводит к выравниванию усадочных напряжений в стекле, росту его прочности (в  $3 \div 6$  раз) и ударной вязкости ( $5 \div 7$  раз). Недостатком закаленного стекла является чувствительность к ударам у кромки и в углах листа. При ударе закаленное стекло покрывается густой сеткой трещин, сильно уменьшающих его прозрачность. Материал, полученный склеиванием двух стеклянных листов с помощью прозрачной полимерной пленки, называется *триплекс*. При его разрушении образовавшиеся осколки

удерживаются на полимерной пленке и не рассыпаются. Кроме того, пленка предотвращает распространение трещин в стеклянных листах.

Химические методы упрочнения (травление, ионный обмен) обеспечивают дополнительное повышение прочности стекла. Еще более высокую прочность и термостабильность имеют термохимически упрочненные стекла (рис. 6.2). Термохимическое упрочнение производят быстрым охлаждением стеклянного изделия, нагретого выше температуры стеклования, в подогретых кремнийорганических жидкостях. Дополнительное упрочнение обусловлено образованием на поверхности изделия полимерных пленок.

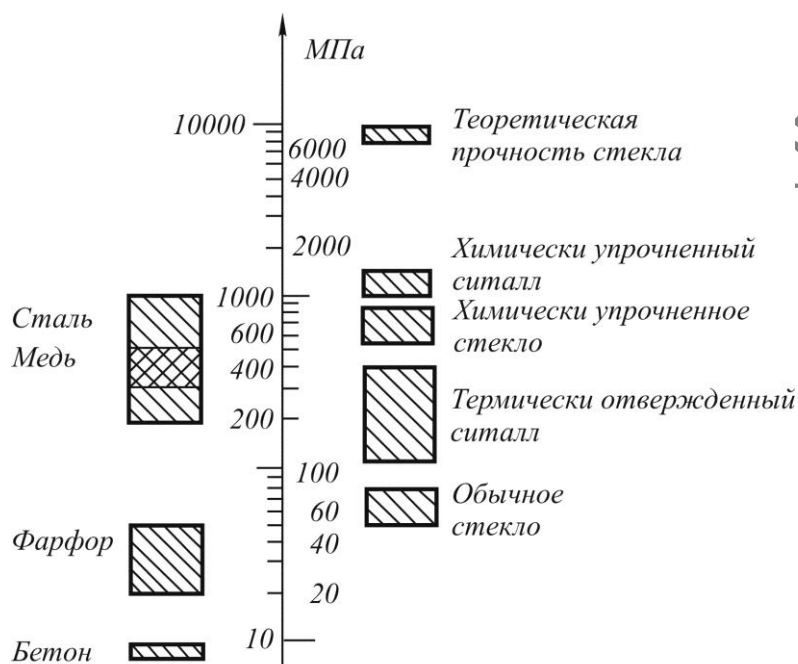


Рис. 6.2 Шкала прочности различных видов стекла (справа) по сравнению с другими материалами (слева)

*Оптические свойства* стекол характеризуются светопропусканием, показателем преломления  $n$  ( $n$  уменьшается с увеличением длины волны света) и дисперсией  $k$  (дисперсия – зависимость  $n$  от длины волны). Показатель преломления  $n$  стекол колеблется от 1,47 до 1,96 (тяжелые свинцовые стекла – хрустали). Обычные стекла прозрачны для лучей видимой части спектра. Добавки придают стеклам окраску (см. выше). Большинство технических стекол из-за содержания в них примеси оксидов железа, сильно поглощают ультрафиолетовые лучи. *Увиолетовые* стекла, содержащие  $Fe_2O_3$  менее 0,02%, обладают прозрачностью для ультрафиолета. Хорошо пропускает УФ лучи кварцевое стекло, которое используют в специальных “кварцевых” лампах. Стекла, в состав которых входят элементы с малой атомной массой, прозрачны для рентгеновских лучей. Стекло состава (83%  $B_2O_3$  - 2,5%  $BeO$  - 14,5%  $Li_2O$ ) применяют для окошек в рентгеновских трубках. Хрустали поглощают рентгеновские лучи.

Нанесение на листовое стекло тонких (0,3 – 1 мкм) пленок металлов или оксидов способствует резкому повышению отражающих свойств стекол в видимом и инфракрасном диапазонах. Введение в стекломассу галогенидов серебра обеспечивает *фототропный эффект* – изменение прозрачности и окрашенности стекла в зависимости от интенсивности падающего света.

*Гидролитическая стойкость стекол*, или стойкость к действию влаги, оценивается массой составных частей стекла, переходящей в раствор с единичной поверхности стекла при длительном соприкосновении его с водой. Растворимость стекла увеличивается с ростом температуры. Наивысшей гидролитической стойкостью обладают кварцевые стекла. Это свойство ухудшается при введении щелочных оксидов. Стекла состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$  (реже  $\text{K}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$ ) с силикатными модулями  $m$  от 1,5 до 2,4 являются растворимыми стеклами. При повышенном давлении и температуре они растворяются в воде, образуя вязкие клейкие растворы щелочной реакции. Такой раствор концентрации 30÷50 % с плотностью 1,27–1,95 г/см<sup>3</sup> называется *жидким стеклом*. Силикатные стекла стойки к действию кислот за исключением плавиковой (HF), но мало стойки к щелочам. Специальные типы стекол с высоким содержанием  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  стойки к парам натрия, что важно для некоторых электроосветительных приборов.

*Электрические свойства* стекол сильно зависят от состава. При нормальной температуре для различных технических стекол удельное сопротивление  $\rho = 10^6 \div 10^{15}$  Ом·м, относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 3,8 \div 16,2$ , тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta = 2 \cdot 10^{-4} \div 0,01$ . Удельное сопротивление уменьшается с введением в стекло оксидов щелочных металлов с наличием ионов Na или K. При воздействии на щелочное стекло постоянного напряжения происходит электролиз, который наблюдается в виде отложений у катода щелочного металла. Присутствие в составе стекла двух щелочных металлов увеличивает  $\rho$  и уменьшает  $\text{tg}\delta$ . Электрическая прочность стекол при электрическом пробое мало зависит от их состава. Решающее влияние на  $E_{\text{пр}}$  оказывают воздушные включения – пузырьки в толще стекла.

### **6.1.3 Стекланные волоконные оптические элементы**

Для передачи света между источником и приемником излучения используют тонкие стеклянные волокна. *Стекловолокно* – волокно из тонких стеклянных нитей. Его получают из расплавленной стекломассы методом вытяжки через фильеру с последующей быстрой намоткой на бобину. В такой форме стекло демонстрирует необычные для стекла свойства: не бьется и не ломается, а вместо этого легко гнется без разрушения. Это позволяет ткать из него стеклоткань, изготавливать гибкие световоды и т.д. Основными достоинствами стекловолокон являются высокая механическая прочность, высокая термостойкость, негорючесть, малая гигроскопичность и хорошие электроизоляционные свойства. Для производства стекловолокон используют щелочные алюмосиликатные, бесщелочные и малощелочные алюмоборосиликатные стекла.

Отдельные волокна могут быть соединены в жгуты с внутренними межволоконными светоизолирующими покрытиями. Совокупность методов и средств передачи световой информации с помощью тончайших волокон получила название *волоконной оптики*, которая является важной составной частью оптоэлектроники.

Волоконные устройства имеют ряд преимуществ перед линзовыми. Они отличаются компактностью и надежностью. С их помощью можно осуществить поэлементную передачу изображения с достаточно высокой разрешающей способностью, причем передача изображения возможна по искривленному пути. У таких систем высокая помехозащищенность оптического канала связи. Направляющее действие волокон достигается за счет эффекта полного многократного внутреннего отражения. Для

передачи изображения используют волокна диаметром  $5\div 15$  мкм. Для предотвращения просачивания света из одного волокна в другое их снабжают светоизолирующей оболочкой, которую изготавливают из стекла с меньшим показателем преломления. Тогда луч, попадая из среды, оптически более плотной ( $n$ -большой), на поверхность раздела со средой, оптически менее плотной ( $n$ -меньшей), под углом, большим предельного, будет испытывать полное внутреннее отражение и, многократно отражаясь, пойдет вдоль волокна.

Световой кабель диаметром  $5\div 6$  мм содержит несколько сотен тысяч светоизолированных волокон. Для правильной передачи изображения требуется регулярная укладка волокон в жгуте. То есть относительное расположение волокон на его входном и выходном торцах должно быть одинаковым. С помощью волоконных жгутов легко осуществить преобразование оптического изображения, его кодирование и дешифровку. Световые кабели из волокон с конечным сечением могут усиливать освещенность объектов за счет концентрации светового потока, уменьшать или увеличивать изображение. Такие технологические приемы, как осаждение пленок на подложку, ионное легирование, ионный обмен позволяют изготовить плоские световоды, которые являются основой оптических интегральных микросхем.

*Волоконно-оптический элемент* (ВОЭ) представляет собой световедущую жилу с высоким показателем преломления, окруженную светоизолирующей оболочкой с низким показателем преломления, причем диаметр световедущего сердечника ( $2\div 100$  мкм) в несколько раз превышает длину волны проходящего света. Волоконные световоды для оптических линий связи должны удовлетворять обширному комплексу требований. Основными количественными характеристиками световодов, определяющими возможность и эффективность их применения, являются затухание (потери энергии, коэффициент светопропускания) и ширина полосы пропускания. Потери энергии проходящего по световоду излучения возникают в следствие:

- 1) рэлеевского рассеяния, т.е. рассеяния света на субмикроскопически малых, значительно меньших по своим размерам, чем длина волны применяемого излучения, оптических неоднородностях материала световода; величина этих потерь обратно пропорциональна  $\lambda^4$ ;
- 2) поглощения и рассеяния света содержащимися в материале световода ионами некоторых примесей («примесные» потери);
- 3) нежелательных изменений модовой структуры распространяющегося по световоду излучения, например преобразования направляемых мод в моды оболочки и рассеяния света из-за изгибов, микроизгибов, различных дефектов и микроскопически малых неоднородностей в сердечнике световода;
- 4) рассеяния, обусловленного вариациями состава стекла, и поглощения света при взаимодействии фотонов с электронами и колебательными состояниями основных компонентов материала сердечника световода, поглощение становится значительным (например, в кварцевом стекле), когда длина волны света превышает  $\sim 1,7$  мкм, а также в ультрафиолетовой части спектра.

К материалам для волоконных световодов предъявляются следующие требования: наибольшая прозрачность для излучения в требуемом диапазоне длин волн; высокая стабильность структуры и свойств с течением времени; высокая стойкость к влиянию внешних дестабилизирующих воздействий. В соответствии с этими требованиями волоконные световоды изготовляют главным образом из кварцевого стекла,

многокомпонентных силикатных стекол и из некоторых полимеров. Перспективными материалами для волоконных световодов, предназначенных для использования в системах и линиях оптической связи, являются галоидные, халькогенидные и некоторые оксидные стекла, а также кристаллические соединения типа хлоридов, бромидов и иодидов.

Волоконные световоды с сердечниками из кварцевого и многокомпонентного силикатного стекла, изготавливают с оболочкой из кварцевого стекла (волокна «кварц-кварц»), многокомпонентного стекла (волокна «стекло-стекло») и из полимера (волокна «кварц-полимер»). Световоды с сердечниками из кварцевого и многокомпонентного силикатного стекла могут применяться в системах, использующих все наиболее употребительные диапазоны длин волн излучения  $0,6\div 1,6$  мкм.

Световоды из полимеров имеют достаточно высокие потери ( $\sim 200$  дБ/км) и применяются в коротких линиях связи (до  $100\div 200$  м). В световодах из полимера (например, полиметилметакрилата) потери вызываются главным образом колеблющимися C–H группами. Устранение этих групп, в частности замена в полиметилметакрилате водорода дейтерием, позволяет существенно снижать потери. Достоинствами полимерных световодов являются высокая стойкость против действия ионизирующего излучения, высокая пластичность, дешевизна.

Световоды из галоидных, оксидных и халькогенидных стекол, а также из ряда кристаллических материалов перспективны для передачи излучения в диапазоне длин волн  $2\div 10$  мкм. Теоретические подсчеты показывают, что на основе таких материалов могут быть получены световоды с исключительно низкими потерями в ближней ИК-области спектра.

## 6.2 Керамика

Для современной радиоэлектроники важное значение имеют керамические диэлектрики, которым присущи многие положительные свойства: высокая нагревостойкость, отсутствие у большинства материалов гигроскопичности, хорошие электрические характеристики при достаточной механической прочности, стабильность характеристик и надежность, стойкость к воздействию излучения высокой энергии, развитию плесени и поражению насекомыми. Сырье для производства основных радиокерамических изделий доступно и дешево. Преимуществом керамики является возможность получения заранее заданных характеристик путем изменения состава керамической массы и технологии производства. Некоторые керамические диэлектрики благодаря определенным свойствам позволяют наиболее просто решать ряд задач новой техники. Это относится к сегнетокерамике, пьезокерамике и керамическим электретам.

Керамический материал может состоять из нескольких фаз. *Кристаллическую фазу* образуют химическое соединение или твердые их растворы. Основные свойства керамики – диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, температурный коэффициент линейного расширения, механическая прочность – во многом зависят от неё. *Стекловидная фаза* представляет собой прослойки стекла, связывающие кристаллическую фазу. Технологические свойства керамики – температура спекания, степень пластичности при формировании – определяются в основном количеством стекловидной фазы. От неё зависят также плотность, пористость и гигроскопичность материала. Некоторые виды радиокерамики не содержат этой фазы. Наличие газовой фазы



(газовые включения в закрытых порах) обусловлено способом переработки массы и приводит к снижению механической и электрической прочности керамики.

### **6.2.1 Особенности технологического цикла**

Керамика – большая группа диэлектриков с различными свойствами, объединенная общностью технологического цикла. Любая технологическая схема керамического производства включает в себя следующие операции.

1. *Измельчение и смешивание* исходных компонентов. Эта операция производится в шаровых и вибрационных мельницах. В качестве мелющих тел используют керамические или стальные шары различного диаметра. Мельницы бывают как сухого, так и мокрого измельчения. Более тонкое измельчение достигается в водной среде.

2. *Пластификация массы* и образование формовочного полуфабриката. Полученная в мельнице смесь пластифицируется органическим пластификатором. Пластификаторы подразделяют на водорастворимые и расплавляемые. Наиболее часто используют поливиниловый спирт и парафин.

3. *Формование заготовок*. Формование осуществляют методом прессования, протяжкой через мунштук или горячим литьем под давлением. Крупногабаритные изделия сложной формы формуют путем литья жидкой керамической массы в гипсовые формы.

4. *Спекание*. Спекание изделий производят в туннельных электрических печах при температуре 1300 °С и выше. При спекании происходит выжигание пластификатора, завершаются химические реакции между компонентами. За счет слияния частиц фиксируется форма изделия, материал приобретает необходимую механическую прочность и заданные физические и электрические свойства.

В процессе обжига вследствие испарения влаги, выгорания пластификатора и уплотнения материала происходит усадка изделий, т. е. уменьшение их размеров. В зависимости от состава измельченной смеси, количества пластификатора и режимов обжига усадка изменяется в широких пределах и может достигать 20%. Принимая во внимание это обстоятельство, необходимо при формовке заготовок давать им завышенные размеры. Заранее оценить усадку довольно трудно, поэтому допуски на размеры керамических изделий, особенно крупногабаритных, сравнительно велики (до 5% от линейного размера).

### **6.2.2 Классификация керамики**

По техническому назначению керамику подразделяют на установочную и конденсаторную.

К установочной керамике относят материалы, из которых изготавливают основания конденсаторов, разнообразные изоляторы, планки, панели, каркасы катушек, корпуса резисторов, подложки интегральных микросхем. Она должна иметь низкие потери, хорошие электроизоляционные свойства и прочность.

• *Изоляторный фарфор* – низкочастотная установочная керамика, изготавливается из специальных сортов глины, кварцевого песка и полевого шпата. Обладает низкой пористостью и высокой плотностью, водонепроницаемостью, довольно высокой

электрической и механической прочностью. На высоких частотах использование затруднено из-за высоких диэлектрических потерь.

- *Радиофарфор* занимает промежуточное положение между высокочастотными и низкочастотными диэлектриками. Улучшение свойств обусловлено вводом в состав исходной смеси окиси бария, резко снижающей диэлектрические потери.

- *Ультрафарфор* – высокочастотная керамика, отличается повышенным (> 80 %) содержанием глинозема  $Al_2O_3$ . Сочетает в себе низкие диэлектрические потери с высокой механической прочностью и удовлетворительными технологическими параметрами. Предназначена для изготовления установочных деталей и конденсаторов, к которым предъявляются повышенные требования.

- *Алюминоксид (корундовая керамика)* – высокочастотная керамика, на 90÷95% состоит из глинозема. Сочетает низкие диэлектрические потери на радиочастотах, высокую нагревостойкость (до 1600°С), большую механическую прочность и хорошую теплопроводность (в 10÷20 раз больше, чем у изоляторного фарфора). Высокая абразивность алюминоксида затрудняет его механическую обработку. Используется в качестве вакуумплотных изоляторов в корпусах полупроводниковых приборов и для изготовления подложек интегральных микросхем.

- *Поликор* – разновидность алюминоксида. Прозрачен, поэтому его применяют для изготовления колб некоторых специальных ламп – источников света. Обладает высокой плотностью, поэтому можно обеспечить высокую чистоту обработки поверхности. Вследствие этого поликор является ценным материалом подложек для осаждения пассивных элементов гибридных интегральных схем.

- *Брокерит* – высокочастотная керамика на основе оксида бериллия (содержит 95÷99 %  $BeO$ ). Обладает самой высокой теплопроводностью [200÷250 Вт/(м·К)] среди неметаллических материалов, превышающей в 200÷250 раз теплопроводность стекол и стеклокристаллических материалов. К тому же она имеет высокие диэлектрические параметры:  $\rho = 10^{16}$  Ом·м,  $tg\delta \leq 3 \cdot 10^{-4}$  (на частоте 1 МГц). Металлизация изделий из брокерита обеспечивает получение вакуумных спаев керамики с медью и коваром. Помимо подложек для интегральных микросхем брокеритовую керамику применяют в особо мощных приборах СВЧ. Недостатком данной керамики является то, что порошок  $BeO$  токсичен, поэтому при производстве изделий из нее необходимо соблюдения строгих мер техники безопасности.

- *Цельзиановая керамика* состоит из цельзиана ( $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ),  $BaCO_3$  и каолина ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ). Обладает низким температурным коэффициентом линейного расширения ( $2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ), повышенной электрической прочностью (до 45 МВ/м) и низкими диэлектрическими потерями. Применяется при изготовлении каркасов высокостабильных индуктивных катушек, изоляторов и высокочастотных конденсаторов большой реактивной мощности. Технологические характеристики цельзиановой керамики достаточно благоприятны: масса пластична, температура ее спекания невысока. Недостатком цельзиановой керамики является сравнительно небольшая механическая прочность.

- *Стеатитовая керамика* – высокочастотная керамика на основе талька ( $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ ). Обладает малой абразивностью и незначительной усадкой при обжиге (1÷1,5%), поэтому из нее можно изготавливать мелкие детали с высокой точностью в

размерах. Стеатитовую керамику применяют в качестве опорных плат, изолирующих колец, деталей корпусов полупроводниковых приборов.

- *Форстеритовая керамика* – керамика на основе ортосиликата магния ( $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ ). Имеет небольшие диэлектрические потери, высокое значение удельного объемного сопротивления и хорошую механическую прочность, характеризуется повышенным коэффициентом линейного расширения, благодаря которому форстеритовую керамику применяют в электровакуумной технике как изолятор для согласованного спая с металлами.

Конденсаторную керамику используют для производства высокочастотных и низкочастотных конденсаторов высокого и низкого напряжения. Основные требования, предъявляемые к этой керамике, – возможно более высокое значение диэлектрической проницаемости. Это позволяет снизить габариты конденсаторов и уменьшить их массу.

- *Тиконды* – специальные керамические материалы, в состав которых входит титан. Это рутил ( $\text{TiO}_2$ ), перовскит ( $\text{CaTiO}_3$ ) и титанат стронция ( $\text{SrTiO}_3$ ). Используются для изготовления высокочастотных конденсаторов.

- *Термоскомпенсированные тиконды* – к ним относят титано-циркониевую керамику (твердые растворы  $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ ), лантановую керамику ( $\text{LaAlO}_3\text{--CaTiO}_3$ ) и станнатную керамику ( $\text{CaSnO}_3\text{--CaTiO}_3\text{--CaZrO}_3$ ). Данная группа материалов отличается повышенной температурной стабильностью свойств, которой добиваются за счет снижения диэлектрической проницаемости. Соответственно из данной керамики изготавливают высокочастотные термостабильные конденсаторы.

- *Сегнетокерамика* – низкочастотная конденсаторная керамика ( $\text{BaTiO}_3$ , твердые растворы с сегнетоэлектрическими свойствами). Обладает весьма высокой диэлектрической проницаемостью, но не отличается температурной стабильностью.

В качестве конденсаторных материалов используют также установочную керамику (ультрафарфор, стеатитовую и цельзиановую керамики).

### 6.3 Ситаллы

Ситаллы – это стеклокристаллические материалы, получаемые путем почти полной стимулированной кристаллизации стекол специально подобранного состава. Они занимают промежуточное положение между неорганическими стеклами и керамикой. По внешнему виду ситаллы представляют собой плотные материалы от белого до светло-бежевого и коричневого цвета. Они отличаются повышенной механической прочностью, могут иметь как очень маленький, так и большой коэффициент линейного расширения, высокую теплопроводность и удовлетворительные электрические характеристики (см. Приложение 2).

В отличие от обычных стекол, свойства которых определяются в основном их химическим составом, для ситаллов решающее значение имеет структура и фазовый состав. Причина ценных свойств ситаллов заключается в их исключительной мелкозернистости, почти идеальной поликристаллической структуре. Свойства ситаллов изотропны. В них совершенно отсутствует вязкая пористость. Усадка материала при его переработке незначительна. Большая абразивная стойкость делает ситаллы малочувствительными к поверхностным дефектам.

Плотность ситаллов лежит в пределах  $2400 \div 2950 \text{ кг/м}^3$ , прочность при изгибе –  $70 \div 350 \text{ МПа}$ , временное сопротивление –  $110 \div 160 \text{ МПа}$ , сопротивление сжатию –  $7 \div 20 \text{ ГПа}$ , модуль упругости –  $85 \div 140 \text{ ГПа}$ . Прочность ситаллов зависит от температуры. Твердость их близка к твердости закаленной стали ( $HV = 7000 \div 10500 \text{ МПа}$ ). Они весьма износостойки, обладают достаточно низким коэффициентом трения ( $f_{\text{тр}} = 0,07 \div 0,19$ ). Коэффициент линейного расширения лежит в пределах  $(7 \div 300) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ . По теплопроводности ситаллы благодаря повышенной плотности превосходят стекла [ $0,8 \div 2,5 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ].

Технология получения ситаллов состоит из нескольких операций. Сначала получают изделие из стекломассы теми же способами, что и из обычного стекла. Затем его подвергают чаще всего двухступенчатой термической обработке при температурах  $500 \div 700 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $900 \div 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . На первой ступени происходит образование зародышей кристаллизации, на второй – развитие кристаллических фаз. Содержание кристаллических фаз к окончанию технологического процесса достигает 95%, размеры оптимально развитых кристаллов составляют  $0,05 \div 1 \text{ мкм}$ . Таким образом, ситаллы отличаются от стекол тем, что в основном имеют кристаллическое строение, а от керамики – значительно меньшим размером кристаллических зерен.

Кристаллизация стекла может быть обусловлена фотохимическими и каталитическими процессами. В первом случае центрами кристаллизации служат мельчайшие частицы металлов (серебра, золота, меди, алюминия и др.), выделяющиеся из соответствующих окислов, входящих в состав стекла, под влиянием облучения с последующей термообработкой для проявления изображения.

Для инициирования фотохимической реакции обычно используют УФ излучение. При термообработке происходит образование и рост кристаллитов вокруг металлических частиц. Одновременно материал приобретает определенную окраску. Стеклокристаллические материалы, получаемые таким способом, называют *фотоситаллами*. Технология изготовления ситаллов упрощается, если в качестве катализаторов кристаллизации использовать соединения, ограниченно растворимые в стекломассе или легко кристаллизующиеся из расплава. К числу таких соединений относятся  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_6$ , фториды и фосфаты щелочных и щелочно-земельных металлов. При каталитической кристаллизации необходимость в предварительном облучении отпадает. Получаемые при этом стеклокристаллические материалы называют *термоситаллами*.

По техническому назначению ситаллы подразделяют на *установочные* и *конденсаторные*. Установочные ситаллы широко используют в качестве подложек гибридных интегральных микросхем и дискретных пассивных элементов (например, тонкопленочные резисторы), деталей СВЧ-приборов и некоторых типов электронных ламп. Достоинством ситалловых конденсаторов являются повышенная электрическая прочность по сравнению с керамическими конденсаторами.