

3.4. Неорганические твердые диэлектрики

Большинство неорганических твердых диэлектриков имеют ионно-кристаллическое строение, отличаются высокой нагревостойкостью и электрической прочностью.

3.4.1. Слюда

Слюда - минерал ионно-кристаллического строения, обладающий способностью расщепляться на пластины. По химическому составу слюда представляет собой водные алюмосиликаты. Основные диэлектрические характеристики слюды:

- $\varepsilon = 5 \dots 7$;
- $\operatorname{tg} \delta = (5 \dots 50) \cdot 10^{-4}$;
- $\rho = 10^{13}$ Ом·м;
- $E_{\text{пр}} = 12$ МВ/м.

Слюда относится к электроизоляционным материалам высшего класса нагревостойкости: температура начала резкого ухудшения свойств составляет $700 \dots 900^\circ\text{C}$. Слюда применяется для конденсаторов, штампованных деталей электронных и осветительных ламп, для изоляции коллекторных пластин электрических машин.

3.4.2. Стекла

Стекла - материалы аморфного строения, состоящие из оксидов различных элементов. В качестве стеклообразующих оксидов используются SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , P_2O_5 . Наибольшее распространение получили силикатные стекла на основе двуокиси кремния SiO_2 , благодаря химической стойкости, дешевизне и доступности сырья.

При охлаждении расплава имеются две характерные точки: температура текучести T_T , выше которой стекло проявляет текучесть, и температура стеклования T_C , ниже которой проявляется хрупкость стекла. Для большинства силикатных стекол $T_T = 900 \dots 700^\circ\text{C}$, $T_C = 600 \dots 400^\circ\text{C}$. Интервал температур между T_T и T_C называют интервалом размягчения, когда стекло обладает пластичными свойствами. Чем шире интервал размягчения, тем технологичнее стекло.

Формовку изделий осуществляют путем выдувания, центробежного литья, вытяжки, прессования, прокатки, отливки и т.д. Изготовленные изделия подвергают отжигу для снятия внутренних напряжений. При отжиге изделие нагревают до $300 \dots 400^\circ\text{C}$ и медленно охлаждают.

Группы силикатных стекол:

- **щелочные стекла** - это большинство обычных стекол, в которых помимо стеклообразующих оксидов содержатся оксиды щелочных металлов (Na_2O , K_2O), понижающие интервал размягчения стекла. Они отличаются пониженными электрическими свойствами, невысокой нагревостойкостью, но легко обрабатываются;
- **бесщелочные стекла** не содержат оксидов щелочных металлов. Стекла данной группы обладают более высокой нагревостойкостью и высокими электрическими свойствами;
- **щелочные стекла с добавлением оксидов тяжелых металлов** (PbO , BaO и др.) удовлетворительно обрабатываются, а по электрическим свойствам приближаются к бесщелочным стеклам.

Стекла - это неорганические диэлектрики с ионным типом поляризации. По механическим свойствам они обладают высокой прочностью на сжатие, но малой прочностью на растяжение, твердостью в сочетании с хрупкостью. Оптические свойства стекол характеризуются прозрачностью, коэффициентом преломления и т.д. Их электрические свойства зависят от состава и меняются в следующих пределах:

- $\varepsilon = 3,8 \dots 16$;
- $\text{tg}\delta = (1 \dots 100) \cdot 10^{-4}$;
- $\rho = 10^6 \dots 10^{16} \text{ Ом}\cdot\text{м}$;
- $E_{\text{пр}} = 30 \dots 150 \text{ МВ/м}$.

Наилучшими характеристиками обладает *кварцевое стекло* - материал на основе чистой двуокиси кремния SiO_2 . Его получают при температуре выше 1700°C . Стекломасса обладает очень узким интервалом размягчения и даже при температурах выше 1700°C имеет высокую вязкость. Основу микроструктуры кварцевого стекла составляют кремний-кислородные тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (рис. 27), которые, соединяясь друг с другом через кислородные ионы, образуют сплошные трехмерные сетки. В принципе, кварцевое стекло можно рассматривать как неорганический пространственный полимер.

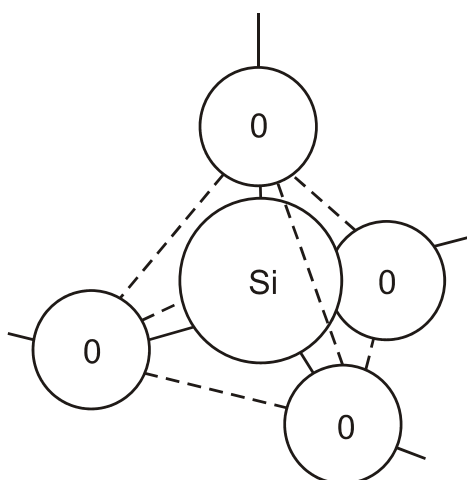


Рис. 27. Кремний-кислородный тетраэдр $[\text{SiO}_4]^{4-}$ микроструктуры кварцевого стекла

Свойства кварцевого стекла:

- высокие механические свойства ($\sigma_{\text{сж}} = 2500$ МПа, $\sigma_{\text{раст}} = 60$ МПа, что в 4-5 раз выше, чем у остальных стекол),
- высокая нагревостойкость (до 1000°C);
- низкий температурный коэффициент линейного расширения ($\alpha_l = 0,01 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$),
- высокая химическая инертность;
- высокая прозрачность в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной области спектра до $\lambda = 4$ мкм, радиопрозрачность.

Кварцевое стекло находит широкое применение во многих областях техники: в производстве лабораторной посуды (реакторы, тигли, лодочки, ампулы и т.д.), оптических линз, призм, баллонов ламп ультрафиолетового излучения, стабилизаторов частот и т.д.

Применение стекол:

Электровакуумное стекло применяется для изготовления баллонов и других деталей электровакуумных приборов. По химическому составу электровакуумные стекла относятся к группе боросиликатных ($\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$) или алюмосиликатных ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$) с добавками щелочных оксидов. Для них важное значение имеет температурный коэффициент линейного расширения, который должен быть близок к α_l соответствующего металла. Электровакуумные стекла подразделяются на:

- платиновые - $\alpha_l = (8,5 \dots 9,2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$;
- молибденовые - $\alpha_l = (4,6 \dots 5,2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$;

- вольфрамовые - $\alpha_l = (3,5...4,2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Изоляторные стекла используются для герметизации вводов в металлических корпусах различных приборов (конденсаторов, диодов, транзисторов, и др.). Для таких проходных изоляторов в полупроводниковых приборах применяют щелочное силикатное стекло.

Цветные стекла - обычные силикатные стекла с добавками, придающими стеклам соответствующую окраску: CaO - синюю, Cr₂O₃ - зеленую, MnO₂ - фиолетовую и коричневую, UO₃ - желтую, что используется при изготовлении светофильтров, эмалей и глазурей.

Лазерные стекла применяются в качестве рабочего тела в твердых лазерах. Центрами излучения являются активные ионы, равномерно распределенные в диэлектрической, прозрачной матрице. Наиболее часто применяют баритовый крон (BaO-K₂O-SiO₂), активированный ионами неодима Nd³⁺. Преимущество лазерных стекол перед монокристаллами - оптическая однородность, изотропность свойств, высокая технологичность, низкая теплопроводность, что важно для генерации импульсов высокой мощности.

Стекловолокно получают из расплавленной стекломассы вытяжкой через фильеру с быстрой намоткой на вращающийся барабан ($d = 4...7$ мкм). Из стекловолокна методом текстильной технологии ткнут ткани, ленты, делают шланги. Преимущества стекловолоконистой изоляции состоят в высокой нагревостойкости, значительной прочности, малой гигроскопичности и хороших электроизоляционных свойствах.

Световоды используются в оптоэлектронике для передачи различной информации от источника к приемнику с помощью тончайших волокон. Отдельные волокна соединяются в световые кабели (жгуты) с внутренними межволоконными светоизолирующими покрытиями. Чтобы предотвратить прохождение света из одного волокна в другое их покрывают светоизолирующей оболочкой из стекла с меньшим показателем преломления, чем у сердцевины. Тогда световой луч, падая из среды, оптически более плотной (сердцевина), на поверхность раздела со средой, оптически менее плотной (оболочка) под углом больше предельного, будет испытывать многократное полное внутреннее отражение и пойдет вдоль волокна практически без потерь энергии.

Специальные технологические приемы (осаждение пленок на подложку, ионное легирование, ионный обмен) позволяют изготавливать плоские световоды, которые являются основой оптических интегральных схем.

3.4.3. Ситаллы

Ситаллы - это стеклокристаллические материалы, получаемые путем стимулированной кристаллизации стекол. В качестве катализаторов кристаллизации в стекломассу вводятся соединения с ограниченной растворимостью или легко кристаллизующиеся из расплава. К ним относятся TiO_2 , FeS , B_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , фториды и фосфаты щелочных и щелочноземельных металлов.

Технология получения ситаллов включает:

1. Получение изделия из стекломассы теми же способами, что и из обычного стекла.
2. Отжиг при $500...700^\circ C$ для образования зародышей кристаллической фазы.
3. Отжиг при $900...1000^\circ C$ для роста кристаллической фазы.

По способу формирования центров кристаллизации различают термоситаллы и фотоситаллы. В **термоситаллах** формирование кристаллической фазы происходит в результате двойного отжига. В **фотоситаллах** для образования центров кристаллизации используют добавки Au , Ag , Pt или Cu . Кристаллизация инициируется под действием ультрафиолетового облучения.

Структура ситаллов представляет собой смесь мелких ($0,1...1\mu m$) беспорядочно ориентированных кристаллов (60...95% кристаллической фазы) в окружении остаточного стекла (5...40% аморфной фазы). По строению ситаллы занимают промежуточное положение между стеклами и керамикой. Ситаллы отличаются от стекол тем, что имеют в основном кристаллическое строение, а от керамики - значительно меньшим размером кристаллов.

По внешнему виду ситаллы могут быть от белого и светло-бежевого до коричневого цвета. Они отличаются повышенной механической прочностью, которая мало изменяется при нагреве до $700...900^\circ C$. Диэлектрические потери в ситаллах во многом опреде-

ляются свойствами остаточной фазы. Диэлектрические свойства ситаллов:

- $\varepsilon = 5 \dots 7$;
- $\operatorname{tg} \delta = (10 \dots 800) \cdot 10^{-4}$ (при $f = 10^6$ Гц);
- $\rho = 10^8 \dots 10^{12}$ Ом·м;
- $E_{\text{пр}} = 25 \dots 75$ МВ/м.

Ситаллы имеют температуру текучести $T_T = 1300^\circ\text{C}$, температурный коэффициент линейного расширения $\alpha_l = (1,2 \dots 12) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Многие ситаллы обладают высокой химической стойкостью в сильных кислотах (кроме HF) и щелочах. Доступность сырья и простая технология обеспечивают невысокую стоимость изделий. Ситаллы применяются для подложек гибридных интегральных схем, тонкопленочных резисторов, деталей электровакуумных приборов, работающих в условиях глубокого вакуума, деталей СВЧ-приборов, конденсаторов.

3.4.4. Керамика

Слово «керамика» произошло от греческого «керамос» (горшечная глина). В настоящее время **керамика** объединяет не только глиносодержащие, но и другие материалы, сходные по своим свойствам и технологическому процессу их получения.

Технологический цикл получения керамики включает следующие основные операции:

1. Тонкий размол и тщательное смешивание исходных компонентов.
2. Пластификация массы и образование формовочного полуфабриката. В качестве пластификатора чаще всего используют поливиниловый спирт и парафин.
3. Формовка изделия.
4. Спекание - высокотемпературный обжиг ($1300 \dots 1400^\circ\text{C}$). В зависимости от состава шихты усадка после обжига составляет от 2 до 20%.

По структуре керамический материал состоит из кристаллической фазы, участки которой сцементированы аморфной стеклофазой. В керамике также присутствует газовая фаза (пористость), что способствует повышенной гигроскопичности. Для обеспечения влагонепроницаемости керамические изделия подвергают глазуровке.

По применению различают керамику установочную и конденсаторную, по величине диэлектрических потерь - низкочастотную и высокочастотную.

Установочная керамика используется для изготовления опорных, проходных, подвесных, антенных изоляторов, подложек интегральных микросхем, ламповых панелей, корпусов резисторов, корпусов индуктивных катушек, оснований электрических печей и др.

Изоляторный фарфор (электрофарфор) - это керамический материал на основе глины, кварцевого песка, полевого шпата, низкочастотный диэлектрик:

- $\varepsilon = 8,5$;
- $\text{tg}\delta = 10^{-2}$;
- $\rho = 10^{10}$ Ом·м;
- $E_{\text{пр}} = 20$ МВ/м.

После обжига основной кристаллической фазой является муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Промежутки между кристаллическими зёрнами заполнены стекловидной фазой полевого шпата.

Ультрафарфор - высокочастотная установочная керамика, содержит более $80\% \text{Al}_2\text{O}_3$ + бариевое стекло ($\text{SiO}_2 + \text{BaO}$). Ультрафарфор сочетает низкие диэлектрические потери ($\text{tg}\delta = 6 \cdot 10^{-4}$) с высокой механической прочностью. Бариевое стекло улучшает электрические свойства и ускоряет спекание, образуя жидкую фазу в процессе обжига, в результате получается плотная керамика.

Корундовая керамика (алюминоксид), состоящая из $95 \dots 99\% \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$, - высокочастотный диэлектрик ($\text{tg}\delta = 2 \cdot 10^{-4}$). Используется в качестве вакуумплотных изоляторов в корпусах полупроводниковых приборов, подложек интегральных микросхем, внутриламповых изоляторов. Разновидностью алюминоксида является **поликор**, обладающий особо плотной структурой. Поликор прозрачен, поэтому он используется для изготовления колб некоторых источников света.

Брокерит - керамика на основе оксида бериллия ($95 \dots 99\% \text{BeO}$), обладает самой высокой теплопроводностью среди неметаллических материалов ($200 \dots 250$ Вт/м·К⁻¹), высоким удельным сопротивлением ($\rho = 10^{16}$ Ом·м), малыми диэлектрическими потерями ($\text{tg}\delta < 3 \cdot 10^{-4}$). Металлизация изделий из брокерита обеспечивает получение вакуумп-

лотных сплавов с медью и коваром. Помимо подложек для интегральных микросхем брокеритовую керамику применяют в особо мощных приборах СВЧ.

Цельзиановая керамика содержит синтезированное соединение $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (цельзиан), углекислый барий (BaCO_3) и каолин ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), которые при обжиге дополнительно образуют кристаллическую фазу цельзиана и высокобариевое алюмосиликатное стекло. Особенности этого материала являются низкие температурные коэффициенты линейного расширения ($\alpha_l = 2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и относительной диэлектрической проницаемости ($\alpha_\varepsilon = 6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), высокая электрическая прочность ($E_{\text{пр}}$ до 45 МВ/м). Цельзиановая керамика применяется для каркасов высокостабильных катушек индуктивности, изоляторов и высокочастотных конденсаторов большой реактивной мощности.

Стеатитовая керамика в основе содержит природный минерал тальк ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Основной кристаллической фазой, образующейся при обжиге, является ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$). Преимуществами стеатитовой керамики являются незначительная усадка при обжиге (1...1,5%) и малая абразивность. Применяется для высокочастотных проходных изоляторов, опорных плат, деталей корпусов полупроводниковых приборов, а также в виде пористой вакуумной изоляции внутри ламп. Недостатком стеатита является невысокая стойкость к резким изменениям температуры и узкий температурный интервал спекания при обжиге (1330...1350°C).

Форстеритовая керамика ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) применяется для изготовления изоляторов вакуумных и полупроводниковых приборов, когда требуется вакуумплотный спай с металлом, (например, с медью), имеющий повышенный температурный коэффициент линейного расширения.

Конденсаторная керамика должна обладать:

- высокой относительной диэлектрической проницаемостью для обеспечения наибольшей емкости конденсатора при минимальных размерах;
- слабой зависимостью ε от температуры (температурный коэффициент диэлектрической проницаемости α_ε должен быть близок к нулю);

- малыми диэлектрическими потерями;
- минимальной зависимостью ε и $\operatorname{tg}\delta$ от напряженности электрического поля;
- высокими значениями ρ , ρ_s , $E_{\text{пр}}$.

Титановая керамика (тиконды) - керамика на основе рутила TiO_2 ($\varepsilon = 114$, $\alpha_\varepsilon = -850 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), титаната стронция SrTiO_3 и перовскита CaTiO_3 . Для этих материалов главную роль играют электронная и ионная поляризация: $\varepsilon = 10 \dots 230$, $\operatorname{tg}\delta = 6 \cdot 10^{-4}$. Тиконды используются для высокочастотных конденсаторов, от которых не требуется стабильности емкости при изменении температуры. Их недостатками являются пониженная электрическая прочность $E_{\text{пр}} = 8 \dots 12 \text{ МВ/м}$, подверженность электрохимическому старению при длительной выдержке под постоянным напряжением, высокое отрицательное значение $\alpha_\varepsilon = -(1500 \dots 3000) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Используется также **титано-циркониевая керамика** ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$), ($\text{CaTiO}_3\text{-CaZrO}_3$), **лантановая керамика** ($\text{LaAlO}_3\text{-CaTiO}_3$), **станнатная керамика** ($\text{CaSnO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-CaZrO}_3$).

Все перечисленные виды конденсаторной керамики по структуре являются твердыми растворами. Изменяя состав твердых растворов, можно получить незначительный температурный коэффициент диэлектрической проницаемости как с положительным, так и с отрицательным знаком - такая керамика используется для изготовления высокочастотных термостабильных конденсаторов.

Конденсаторная сегнетокерамика. Для сегнетоэлектриков характерна спонтанная поляризованность, нелинейная зависимость ε и $\operatorname{tg}\delta$ от температуры, частоты и напряженности электрического поля. Специфические свойства сегнетоэлектриков проявляются в определенном диапазоне температур. При нагреве выше некоторой температуры происходит распад доменной структуры, и сегнетоэлектрик переходит в параэлектрическое состояние. Температура фазового перехода называется сегнетоэлектрической точкой Кюри (T_K). В точке Кюри спонтанная поляризованность исчезает, а диэлектрическая проницаемость ε достигает максимального значения. Переход сегнетоэлектрика в параэлектрическое состояние сопровождается резким уменьшением $\operatorname{tg}\delta$, так как исчезают потери на гистерезис.

Основа низкочастотной конденсаторной сегнетокерамики - титанат бария (BaTiO_3). Он имеет точку Кюри $T_K = 120^\circ\text{C}$, его относительная диэлектрическая проницаемость составляет $\varepsilon=900$ при напряженности поля $E = 0,1$ МВ/м и $\varepsilon = 8000$ при $E = 0,4$ МВ/м.

В промышленности используют несколько сегнетокерамических материалов, каждый из которых применяют для определенных типов конденсаторов, поскольку ни один материал не отвечает всей совокупности требований.

Материал **СМ-1** на основе BaTiO_3 с добавкой оксидов циркония и висмута имеет сглаженную зависимость $\varepsilon(T)$, $\varepsilon_{\max} = 3\ 000$, $\text{tg}\delta = 0,04$ (при $f = 10^3$ Гц), $T_K = 40^\circ\text{C}$. Применяется для малогабаритных конденсаторов с низким напряжением.

Материал **Т-8000** на основе твердых растворов $\text{BaTiO}_3 + \text{BaZrO}_3$ имеет $\varepsilon = 8000$ и точку Кюри - в области комнатных температур ($T_K = 25 \dots 30^\circ\text{C}$). Температурная зависимость $\varepsilon(T)$ для барий-циркониевых твердых растворов обладает сильной нелинейностью. Максимальная $\varepsilon > 12000$ при $f = 10^3$ Гц соответствует составу твердого раствора $80\%\text{BaTiO}_3 + 20\%\text{BaZrO}_3$,

Нелинейные конденсаторы - вариконды имеют резко выраженные нелинейные свойства. Основной кристаллической фазой в варикондах являются твердые растворы $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ или $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn})\text{O}_3$. Для них характерны высокие значения ε_{\max} :

- **ВК-2:** $\varepsilon_{\max} = 5 \cdot 10^4$ при $E = 0,05$ МВ/м;
- **ВК-3:** $\varepsilon_{\max} = 7 \cdot 10^4$ при $E = 0,05$ МВ/м;
- **ВК-5:** $\varepsilon_{\max} > 10^5$ при $E = 0,1$ МВ/м.

Вариконды предназначены для управления параметрами электрических цепей путем изменения их емкости при воздействии постоянного или переменного напряжения порознь или одновременно, различающихся по значению напряжения и частоте.

Нелинейные диэлектрические элементы, обычно в тонкопленочном исполнении, являются основой различных радиоэлектронных устройств - параметрических усилителей, низкочастотных усилителей мощности, фазовращателей, умножителей частоты, модуляторов, стабилизаторов напряжения, управляемых фильтров и др.

Основные области применения сегнетоэлектриков:

- малогабаритные низкочастотные конденсаторы с большой удельной емкостью;
- диэлектрические усилители, модуляторы и другие управляемые устройства;
- счетно-вычислительная техника (ячейки памяти);
- модуляция и преобразование лазерного излучения;
- пьезоэлектрические и пирозэлектрические преобразователи;
- нелинейные диэлектрические элементы разнообразных радиотехнических устройств.

3.4.5. Оксидная изоляция

При окислении ряда металлов на их поверхности образуется плотная пленка оксидов, которая обладает электроизоляционными свойствами. Оксидная пленка создается путем химического или электрохимического окисления металлов. Например, на алюминии при окислении его в слабых электролитах образуется тонкая ($\delta \leq 1,0$ мкм), плотная пленка оксида алюминия Al_2O_3 ($\varepsilon = 10$). Такие пленки используются в электролитических конденсаторах.

Электролитическим анодным окислением алюминия в сильных электролитах (например, в 20%-ном растворе H_2SO_4) можно получить пленки толщиной до 20 мкм. Их используют для изоляции алюминиевых проводов, работающих в сухом состоянии на воздухе. Пленка не теряет своих электроизоляционных свойств при нагреве до $550^\circ C$, $E_{пр} = 45$ МВ/м.

В электролитических конденсаторах используется оксидированная фольга (алюминиевая, танталовая, титановая, ниобиевая). Наилучшими свойствами обладают танталовые конденсаторы. Их удельная емкость в 2-4 раза выше алюминиевых, так как пленка оксида Ta_2O_5 имеет $\varepsilon = 30$, а сама фольга, ввиду высокой прочности тантала, в 5-10 раз тоньше алюминиевой. Кроме того, эти конденсаторы характеризуются более широким диапазоном рабочих температур (от $-75^\circ C$ до $200^\circ C$), большей температурно-временной стабильностью свойств и меньшими токами утечки.

Ниобиевые конденсаторы по удельной емкости примерно такие же, как и танталовые (для пленки Nb_2O_5 $\varepsilon = 30$).