

# Пасивни диелектрици: неорганични стъкла, стъклокерамика, керамика

## Неорганични стъкла

*Стъклата* са неорганични квазиаморфни твърди вещества, в които има близък порядък и отсъства далечен порядък в разположението на частиците.

По химичен състав неорганичните стъкла се разделят на елементарни, халкогенидни и оксидни. Диелектрични свойства проявяват само оксидните стъкла. Основата на оксидното стъкло е стъклообразуващият оксид. Такива са  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Най-широко разпространение са получили силикатните стъкла (на основата на  $\text{SiO}_2$ ) поради високата им химична устойчивост и евтините и достъпни суровини. За получаване на стъкла с определени физични свойства, а също и от технологични съображения в състава на силикатните стъкла се вкарват оксиди на различни метали – най-често алкални и алкало-земни.

Суровините за изготвяне на стъкла са следните материали – кварцов пясък  $\text{SiO}_2$ , сода  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , калиев карбонат (или поташ)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , калциев карбонат (или варовик, мрамор)  $\text{CaCO}_3$ , доломит  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ , натриев сулфат  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , натриев тетраборат (бура)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , борна киселина  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , триоловен тетраоксид (миниум или червено олово)  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , фелдшпат  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$  и др.

Суровинните материали се натрошават, стриват, смесват и поставят в пеща за стъкло. В резултат се образува еднородна стъкломаса, която отива за изработването на стъклени листове или стъклени изделия.

Формуването на изделията от стъкло става чрез издуване, центробежно отливане, изтегляне, пресоване, леене и др. Трябва да се отбележи, че стъклообразното състояние на материала се получава само при бързо охлаждане на стъкломасата. В случай на бавно охлаждане започва частична кристализация и стъклото губи своята прозрачност поради нарушената му еднородност.

*Класификация на стъклата по химичен състав.* Силикатните стъкла по състав могат да се разделят на три групи:

- *Безалкални стъкла* (отсъстват оксиди на натрия и калия). Към тази група принадлежи кварцовото стъкло (топен кварц). Тези стъкла имат голяма издръжливост при нагряване, добри диелектрични свойства, но от тях трудно се изготвят изделия, особено със сложна конфигурация и с малки допуски на размерите.
- *Алкални стъкла без тежки оксиди* или с много малко такова съдържание. Тази група стъкла се състои от две подгрупи:
  - *Натриеви.*
  - *Калиеви и калиево-натриеви.* Към тази група се отнасят повечето обикновени стъкла. Те се отличават с понижена издръжливост при нагряване, лесно се обработват при нагряване, но имат слаби диелектрични свойства.
- *Алкални стъкла с високо съдържание на тежки оксиди* (например силикатно-оловни и бариеви). Тези стъкла могат сравнително добре да се обработват и имат много добри диелектрични свойства, приближаващи се при стайна температура към тези на стъклата от първа група.

### *Класификация на стъклата по техническо предназначение.*

- *Електровакуумни стъкла.* Използват се при изготвяне на електронни лампи, електронно-лъчеви и рентгенови тръби, фотоумножители, броячи на частици, лампи с нажежаема жичка, газоразрядни лампи, халогенни лампи, импулсни източници на светлина и др. Електровакуумните стъкла трябва да имат високи диелектрични характеристики и съгласуван с металите коефициент на топлинно разширение. Към групата се отнасят боросиликатните и алуминосиликатните стъкла с добавки на алкални оксиди.
- *Изолаторни стъкла.* Стъклата лесно се металлизират и се използват за херметически втулки в металните корпуси на различни прибори (кондензатори, диоди, транзистори). Друг често срещан изолаторен елемент в дискретните полупроводникови прибори е стъклената букса, изолираща металните изводи на прибора от фланеца на корпуса, на който се разполага полупроводниковият кристал с p-n преходи. Обикновено като материал за такива изолатори се използва алкално силикатно стъкло.
- *Цветни стъкла.* При добавянето на някои вещества силикатните стъкла придобиват определено оцветяване както следва: CaO - синьо, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - зелено, MnO<sub>2</sub> - виолетово и кафяво, UO<sub>3</sub> - жълто, Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> - розаво. Те се използват при изготвянето на светлинни филтри, емайли и глазури.
- *Лазерни стъкла.* Стъклото се използва като работно тяло в твърдотелните лазери. За активни примеси служат най-често йоните на неодима Nd<sup>3+</sup>, с концентрация до 6%. Предимството на такива стъкла, освен високата концентрация на активни частици, е възможността да се изработват активни елементи с големи размери (до 1,8 m дължина и до 7 cm диаметър), практически всяка форма с много висока оптична еднородност. Недостатък на такива твърдотелни лазери е невисоката монохроматичност на изходното излъчване и ниската топлопроводност.
- *Стъклоvlakна.* Влакно от тънки стъклени нишки. Получава се от разтопена стъклена маса по метода на изтеглянето през матрица с последващо бързо намотаване на бобина. В такава форма стъклото показва необикновени за него свойства: не се чупи, а вместо това лесно се извива без разрушения. Това позволява да се получат от него стъклена вата и гъвкави световоди. Основните предимства на стъклоvlakната са високата механична издръжливост, високата издръжливост на температура, не гори, малка хигроскопичност и добри електроизолационни свойства. За производството на стъклолакната се използват алкални, алуминосиликатни, безалкални и малко алкални алуминоборосиликатни стъкла.

### **Стъклокерамика**

*Стъклокерамиката* е стъклокристален материал, получен чрез почти пълна стимулирана кристализация на стъклото със специално подбран състав. Тя заема промеждутачно положение между стъклата и керамиката. По външен вид стъклокерамиката е плътен материал с бял или светло-бежев до кафяв цвят. Той се отличава с повишена механична издръжливост, може да има както малък, така и голям коефициент на линейно разширение, висока топлопроводност и добри диелектрични характеристики.

Технологията за получаване на стъклокерамика се състои от няколко операции. Отначало се получава изделие от стъклоmasа по методите както се получават стъклата. След това изделието най-често се подлага на двустепенна термична обработка при

температури (500 – 700) °C и (900 – 1100) °C. При първата температура се образуват кристални зародиши, а при втората – израства кристална фаза. В края на технологичния процес кристалната фаза достига 95% , размерите на оптимално развитите кристали са (0,05 - 1) μm. Така стъклокерамиката се отличава от стъклото по това, че основно има кристален строеж, а от керамиката – със значително по-малките размери на кристалните зърна.

Кристализацията на стъклата може да се предизвика от фотохимични или каталитични процеси.

В първия случай за центрове на кристализация служат малки метални частици (сребро, злато, мед, алуминий и др.), отделящи се от съответните оксиди, влизащи в състава на стъклото, под влияние на облъчването с последваща термообработка. За инициране на фотохимична реакция обикновено се използва ултравиолетово лъчение. При термообработката става образуване и ръст на кристалчетата около металните частици. Материалът получава определено оцветяване. Получените по този начин материали се наричат *фотостъклокерамика*.

Технологията на изготвяне на стъклокерамика се опростява, ако катализатори на кристализацията са съединения с ограничена разтворимост в стъкломасата или лесно кристализират от разплав. Такива съединения са TiO<sub>2</sub>, FeS, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, фосфати и флуориди на алкални и алкалоземни метали. При каталитичната кристализация няма предварително облъчване. Получените по този начин материали се наричат *термостъклокерамика*.

Според техническото предназначение стъклокерамиката може да се раздели на *монтажна и кондензаторна*. Монтажната стъклокерамика широко се използва за подложки на хибридни интегрални микросхеми и дискретни пасивни елементи (напр. тънкослойни резистори), за детайли на СВЧ-прибори и някои видове електронни лампи. Предимството на стъклокерамичните кондензатори е повишената им диелектрична устойчивост по сравнение с керамичните кондензатори.

### **Керамика**

*Керамиката* е голяма група диелектрици с различни свойства, обединена от общия технологичен цикъл на получаване.

*Особености на технологичния цикъл.* Всяка технологична схема за керамично производство включва следните етапи:

1. *Раздробяване и смесване на изходните компоненти.* Тази операция се провежда в съчмени и вибрационни мелници. Като мелищи тела се използват керамични или стоманени топчета с различен диаметър. Мелниците се делят на такива за сухо раздробяване или мокро раздробяване. По-ситно раздробяване се получава във водна среда.
2. *Пластификация на масата и образуване на формовъчен полуфабрикат.* Получената в мелницата смес се пластифицира с органичен пластификатор. Пластификаторите се делят на водоразтворими и разтопими. Най-често се използва поливинилов спирт и парафин.
3. *Формуване на заготовка.* Формуването се осъществява чрез методите на пресоване, изтегляне през мундщук или горещо леене под налягане. Големите изделия със сложна форма се формуват чрез леене на течната керамична маса в гипсови форми.

4. *Изпичане.* Изпичането на изделията се прави в тунелни електрически печки при температури 1300 °C и по-високи. При изпичането става изгаряне на пластификатора, завършват химичните реакции между компонентите. За сметка на сливането на частиците се фиксира формата на изделието, материалът придобива необходимата механична здравина и зададените физични и електрични свойства.

В процеса на изпичане вследствие на изпарение на влагата, изгаряне на пластификатора и уплътняване на материала става свиване на изделието, т.е. намаляват се размерите му. В зависимост от състава на раздробената смес, количеството пластификатор и режима на изпичане свиването се изменя в широки граници и може да надвиши 20%. Поради това при формуването на заготовката трябва да и се дават завишени размери. Много трудно е предварително да се оцени свиването, затова допуските на размерите на керамичните изделия, особено големите, са сравнително големи – до 5 % от линейния размер.

*Класификация на керамиката.* Керамиката по техническо предназначение се дели на монтажна и кондензаторна.

- *Монтажна керамика.* Към нея се отнасят материали, от които се правят основата на кондензатори, различни изолатори, планки, панели, рамки на бобини, корпуси на резистори, подложки на интегрални микросхеми. Монтажната керамика трябва да има ниски загуби, добри електроизолационни свойства и здравина.
- *Изолаторен порцелан* – нискочестотен монтажен материал. Получава се от специален вид глина, кварцов пясък и фелдшпат. Има ниска порьозност и висока плътност. Водонепроницаем е. Има висока механична и диелектрична устойчивост. Използването му при високи честоти е затруднено поради високите диелектрични загуби.
- *Радиопорцелан* – Заема междинно място между високочестотните и нискочестотните диелектрици. Подобряването на свойствата е обусловено от въвеждането в състава на изходната смес на бариев окис, който рязко снижава диелектричните загуби.
- *Ултрапорцелан* – високочестотна керамика. Това е усъвършенстван радиопорцелан, който има повишено съдържание на алуминиев оксид – над 80%. Съчетава ниските диелектрични загуби с висока механична здравина и добри технологични параметри. Използва се при монтажни детайли и кондензатори, към които има повишени изисквания.
- *Алуминиев оксид* – високочестотна керамика, съчетаваща малки диелектрични загуби на радиочестотите, висока издръжливост при нагряване - до 1600°C и добра топлопроводност – 10-20 пъти по-голяма от тази на изолаторния порцелан. Високата абразивност на алуминиевия оксид затруднява неговата механична обработка. Алуминиевият оксид на 90 – 95% се състои от  $Al_2O_3$ . Използва се като плътен вакуумен изолатор в корпусите на полупроводниковите прибори и за подложки на микросхеми.
- *Поликор* – разновидност на алуминиевия оксид. Прозрачен е на цвят и затова се използва за изготвянето на колби на някои специални източници на светлина. Има висока плътност и затова може да се получи висока чистота на обработката на повърхността. Поради това поликорът е ценен материал за отлагане на пасивни елементи на хибридни интегрални схеми.

- *Брокерит* – високочестотна керамика на основата на берилиев окис – BeO. Има най-високата топлопроводност сред неметалните материали. Използва се за изготвяне на подложки за интегрални схеми и в особено мощни СВЧ прибори. Недостатък на тази керамика е, че прахът на BeO е токсичен, което изисква спазването на строги мерки за безопасност.
  - *Целзианова керамика* – състои се от целзиан ( $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ ),  $\text{BaCO}_3$  и каолин ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Има нисък температурен коефициент, повишена диелектрична здравина и ниски диелектрични загуби. Недостатък е сравнително слабата му механична здравина. Той се използва в производството на рамки за високо стабилни индуктивни бобини.
  - *Стеатитова керамика* - високочестотна керамика на основата на талк ( $3\text{MgO} \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Има малка абразивност и незначително свиване при изпичане (1-1,5)%. Затова от нея могат да се изготвят малки детайли с голяма точност на размерите. Стеатитовата керамика се използва като опорни платки, изолационни пръстени, части от корпусите на полупроводникови устройства.
  - *Форстеритова керамика* – керамика на основата на магнезиев ортосиликат ( $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ). Има неголеми диелектрични загуби, високи стойности на специфичното обемно съпротивление и много добра механична здравина. Характерезира се с повишен коефициент на линейно разширение, поради което форстеритовата керамика се използва в електровакуумната техника като изолатор за съгласувано спояване с метали.
- *Кондензаторна керамика.* Кондензаторната керамика се използва за производство на високочестотни и нискочестотни кондензатори за високо и ниско напрежение. Основното изискване към тази керамика е възможно по-високи стойности на диелектричната проницаемост. Това позволява да се намалят габаритите на кондензаторите и да се намали тяхната маса.
- *Тиконда* – специален керамичен материал, използван за високочестотни кондензатори, в състава на който влиза титан. От тях често използвани са рутилът –  $\text{TiO}_2$ , перовскитът –  $\text{CaTiO}_3$ , стронциевият титанат -  $\text{SrTiO}_3$ .
  - *Термокомпенсирани теконди* – към тях се отнасят титаниево-циркониевата керамика ( $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ), лантановата керамика ( $\text{LaAlO}_3\text{-CaTiO}_3$ ) и станатната керамика ( $\text{CaSnO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-CaZrO}_3$ ). Тази група материали се характеризира с повишена температурна стабилност на свойствата, която се постига за сметка на понижената диелектрична проницаемост. От тази керамика се изготвят високочестотни термостабилни кондензатори.
  - *Сегнетокерамика* – нискочистотна кондензаторна керамика ( $\text{BaTiO}_3$ , твърди разтвори със сегнетоелектрични свойства). Имат много висока диелектрическа проницаемост, но нямат добра температурна стабилност.
- Също така в качеството на кондензаторни материали се използват и монтажните керамики – ултрапорцелан, стеатитова и целзианова.