

INSTYTUT
TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW
ELEKTRONICZNYCH

PRACE ITME

CERAMIKA Z AZOTKU KRZEMU

UMASZ

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

Vitalij Ja. Petrovskij

CERAMIKA Z AZOTKU KRZEMU

WARSZAWA ITME 1993

<http://rcin.org.pl>

KOLEGIUM REDAKCYJNE:

prof. dr hab. inż. Wiesław MARCINIAK (redaktor naczelny)
prof. dr hab. inż. Andrzej JELEŃSKI (z-ca redaktora naczelnego)
prof. dr inż. Andrzej HAŁAS, prof. dr hab. inż. Andrzej JAKUBOWSKI,
doc. dr hab. inż. Jan KOWALCZYK, doc. dr Zdzisław LIBRANT,
prof. dr h.c. Bohdan PASZKOWSKI, prof. dr hab. inż. Władysław K. WŁOSIŃSKI
mgr Eleonora JABRZEMSKA (sekretarz redakcji)

Adres Redakcji:

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

tel. 34 90 03,
34 93 91 w. 405 - redaktor naczelny

35 44 16,
35 93 91 w. 454 - z-ca redaktora naczelnego

34 97 30 w. 129 - sekretarz redakcji

PL ISSN 0209 - 0066

SKŁAD KOMPUTEROWY ITME

DS-3.3 Piotr Śmietanowski

<http://rcin.org.pl>

V. Petrovskij

Ceramika z azotku krzemu

W pracy przedstawiono fizyko-chemiczne podstawy technologii wytwarzania ceramiki z azotku krzemu dla zastosowań w elektrotechnice i elektronice. Omówiono modele opisujące zjawiska transportu ładunku elektrycznego, przebicia i polaryzacji. Zaproponowano sposób wyznaczania parametrów dielektrycznych i przedstawiono wyniki badań dla układów $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ spiekanych metodą ciśnieniową.

V. Petrovskij

Silicon nitride ceramics

In this review paper the physico-chemical principles of silicon nitride ceramics technology are presented. Because of the wide area of application (electrical engineering, electronics), several physical models for transport phenomena, polarisation effects and calculation of dielectrical characteristics are developed. Properties of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ systems are discussed in details.

В. Петровский

Керамика из нитрида кремния

В работе представлены физические основы технологии получения керамики из нитрида кремния. Обсуждены физические модели процессов электропереноса, поляризации и электрического пробоя в поликристаллической керамике. Предложена модель расчета диэлектрических характеристик нитрида кремния по результатам измерений характеристик порошков. Показаны данные по электрическим характеристикам горячепрессованных материалов $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{MgO}$ и приведены примеры использования материалов на основе нитрида кремния в электронике.

Od Redakcji

Ceramika z azotku krzemu jest jednym z podstawowych tworzyw konstrukcyjnych wysokiej technologii. Części maszyn, a zwłaszcza części silnika adiabatyicznego, są tego spektakularnym przykładem.

Dr Vitalij Petrovskij z Instytutu Materiałoznawstwa w Kijowie przedstawia w niniejszym artykule właściwości struktury azotku krzemu oraz właściwości mikrostruktury proszków Si_3N_4 , z których wynikają z kolei metody wytwarzania i właściwości ceramiki azotkowej. Autor poświęca uwagę głównie właściwościom elektrycznym i ich zależności od warunków wytwarzania (dodatki, ciśnienie, temperatura) i osiągniętych parametrów mikrostrukturalnych (porowatość).

Dwa rodzaje tworzyw azotkowych są omówione szczegółowo: Si_3N_4 spiekany z dodatkiem tlenku magnezu i spiekany z dodatkiem tlenku glinu. Zwraca uwagę wysokie przewodnictwo cieplne wytwarzanej w Kijowie ceramiki z azotku krzemu (40-80 W/m deg), porównywalne wręcz z przewodnictwem ceramiki z azotku glinu.

Autor podkreśla przewagę ceramiki z Si_3N_4 nad ceramiką z AlN w zastosowaniach do podłoży do układów scalonych, głównie dzięki łatwości obróbki laserowej (cięcie, perforacja otworów) i osiągnięciu wysokiej gładkości.

SPIS TREŚCI

1. Wprowadzenie
2. Budowa i własności fizyczne azotku krzemu
 - 2.1. Struktura krystaliczna Si_3N_4
 - 2.2. Podstawowe własności fizyczne
3. Proszki azotku krzemu
 - 3.1. Skład i mikrostruktura proszków Si_3N_4
 - 3.2. Własności elektryczne $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$
4. Ceramika z azotku krzemu
 - 4.1. Wytwarzanie ceramiki
 - 4.2. Aktywatory spiekania
 - 4.3. Skład fazowy i struktura
5. Własności elektryczne ceramiki z Si_3N_4
 - 5.1. Wpływ czynników technologicznych
 - 5.2. Własności elektryczne materiałów typu $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$
 - 5.3. Własności elektryczne materiałów typu $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$
6. Fizyczne podstawy polaryzacji, przewodnictwa i wytrzymałości elektrycznej ceramiki z azotku krzemu
 - 6.1. Polaryzacja
 - 6.2. Przewodnictwo elektryczne
 - 6.3. Wytrzymałość elektryczna
7. Zastosowania elektrotechniczne ceramiki azotkowej
8. Bibliografia

1. Wprowadzenie

2. Budowa i działanie układu krążenia

3.1. Budowa i działanie serca

3.2. Budowa i działanie naczyń krwionośnych

3.3. Budowa i działanie naczyń włosowatych

4. Przewodnictwo i rytm serca

4.1. Skład i działanie węzła przędźlaczego

4.2. Skład i działanie węzła przedsionkowo-komorowego

4.3. Skład i działanie pęczka Hisa

4.4. Skład i działanie włókien Purkiniego

5. Właściwości elektryczne i mechaniczne serca

5.1. Właściwości elektryczne serca

5.2. Właściwości mechaniczne serca

5.3. Właściwości elektryczne i mechaniczne naczyń

6. Przewodnictwo i rytm serca

6.1. Przewodnictwo i rytm serca

6.2. Właściwości elektryczne i mechaniczne serca

7. Zastosowanie elektrokardiografii

8. Bibliografia

1. WPROWADZENIE

Można bez przesady powiedzieć, że ceramika jest pierwszym sztucznym tworzywem, które zostało wytworzone przez człowieka i było przez niego użytkowane już w epoce neolitu. Zdefiniowanie pojęcia "ceramika" jest trudne. W niniejszym opracowaniu pod pojęciem ceramiki będziemy rozumieli ciało stałe, otrzymane z nieorganicznego i niemetalicznego surowca w postaci proszku. Nieodzownym etapem ceramicznego procesu technologicznego jest obróbka wysokotemperaturowa (wypalanie, spiekanie pod ciśnieniem, spiekanie reaktywne, itp.), podczas której formuje się struktura i skład fazowy tworzywa. Podczas tego procesu ceramika nabiera własności użytkowych.

Do najbardziej rozpowszechnionych, tradycyjnych materiałów ceramicznych należą: szkło, porcelana, fajans, ceramika budowlana i materiały ogniotrwałe.

W drugiej połowie dwudziestego wieku gwałtownie zwiększyła się liczba wyrobów oraz rozszerzył się obszar zastosowań tworzyw ceramicznych. Proces ten był wynikiem postępu w technologii tworzyw ceramicznych. Nowe rodzaje materiałów ceramicznych znajdowały przede wszystkim zastosowania w budowie maszyn i narzędzi (ceramika konstrukcyjna), a także w elektrotechnice i elektronice (ceramika funkcjonalna). W ostatnich latach sformułowano pojęcie "ceramika specjalna", obejmujące materiały ceramiczne do różnych nietradycyjnych zastosowań i wykonane z syntetycznych surowców.

W niniejszym opracowaniu zostaną omówione materiały z azotku krzemu, znajdujące zastosowanie do produkcji elementów biernych w elektronice i elektrotechnice.

Korzystne własności mechaniczne, cieplne i elektro-fizyczne (tab. 1) pozwalają przewidywać możliwość zastosowania azotku krzemu jako materiału wyjściowego do opracowania ceramicznych dielektryków o dobrym przewodnictwie cieplnym, szczególnie takich, które pracują w warunkach jednoczesnego oddziaływania wysokich temperatur i agresywnych środowisk.

Tabela 1. Własności izolacyjnych tworzyw ceramicznych
(wartości typowe dla czystych nieporowatych materiałów).

Parametr	Si ₃ N ₄	AlN	BN	BeO	Al ₂ O ₃	MgO	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	TiO ₂
Gęstość, g/cm ³	3,19	3,26	2,29	3,03	3,97	3,65	5,65	4,84	4,24
Twardość wg Mohsa	9	9	1 - 2	9	9	6	7	6	6
Przedział wytrzymałości na zginanie, MPa	600 - 800	100 - 400	190	30 - 250	180 - 290	90	—	—	130
Przedział wytrzymałości na ściskanie, MPa	2500	500 - 1500	300	800	2500	1400	2100	—	250
Temperatura rozkładu, K	2173	2723	2973	2803	2323	3073	3173	2683	2143
Współczynnik przewodnictwa cieplnego, W/m*K 293 K 1073 K	40 25	30 —	15 - 30 —	220 27	30 7,2	36 8,5	2 2	6 —	6 3,5
Współczynnik rozszerzalności cieplnej x10 ⁶ , K	3,2	4,0	0,5 - 1,7	4,8	6,2	11,7	7,2	7,2	8,2
Przenikalność dielektryczna, 10 GHz, 293 K	8,0	8,5	4,2	6,3	9,5	9,6	36	14	114
Tangens kąta strat dielektr. x10 ³ , 10GHz, 293 K	5	5	0,4	—	0,5	2	0,5	50	0,5
Wytrzymałość elektr., kV/mm	—	—	2...4	—	7...18	—	—	—	—
Rezystywność, Ωcm, 293 K 1473 K	1x10 ¹⁵ 3x10 ⁸	1x10 ¹³ 1x10 ⁵	2x10 ¹³ 3x10 ⁴	9x10 ¹¹ 1x10 ⁸	1x10 ¹⁶ 4x10 ⁶	1x10 ¹⁴ 4x10 ⁸	1x10 ¹³ 1x10 ³	— 5x10 ⁶	— 8x10 ⁴
Źródło literatur.	[1, 4]	[5]	[2]	[3, 6]	[3, 7]	[3, 6]	[6, 7]	[6, 8]	[6]

2. BUDOWA I WŁASNOŚCI FIZYCZNE AZOTKU KRZEMU

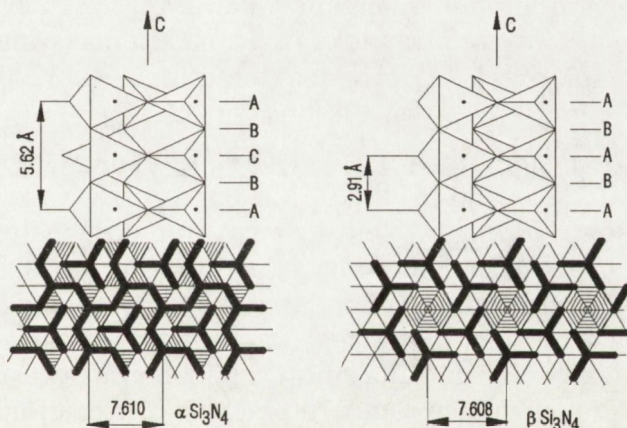
2.1. Struktura krystaliczna Si₃N₄

Struktura krystaliczna azotku krzemu została zbadana dość dobrze. Atomy krzemu i azotu w azotku krzemu są połączone nasyconymi wiązaniami kowalentnymi. Przez wielu autorów zostało potwierdzone występowanie odmian α i β [9]. Obie te odmiany są heksagonalne, a ich gęstości wynoszą odpowiednio: 3,19 i 3,18 g/cm³, zaś parametry komórek elemen-

tarnych $a = 0,7765 \text{ nm}$ i $0,7608 \text{ nm}$, $c = 0,5622 \text{ nm}$ i $0,2911 \text{ nm}$ [10]. Obie struktury składają się z prawie prawidłowych tetraedrów SiN_4 .

Zgodnie z kryterium elektroujemności Paulinga, wiązanie Si-N jest w 70% kowalენტne, odległość międzyatomowa wynosi $0,179 \text{ nm}$, a komórka elementarna zawiera 4 cząstki Si_3N_4 . W strukturze $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ każdy atom azotu jest wspólnym dla trzech tetraedrów a trójki tetraedrów (rys. 1) tworzą elementy struktury. Każda taka trójka wiąże się z wolnymi wierzchołkami z podobnie nie zorientowanymi trójkami położonymi w stosunku do niej wyżej i niżej, tworząc wzdłuż osi pionowej nieskończone kolumny, składające się z trzech pierścieni tetraedrów, przesuniętych w stosunku do siebie o 120° . Kolumny złożone z połączonych ze sobą trójek tworzą przestrzenną sieć tetraedrów. W $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ wspomniane trójki na kolejnych piętrach wzdłuż osi c są wzajemnie przesunięte o 60° .

Dla sieci β charakterystyczne są duże luki pomiędzy atomami. W tych lukach mogą zmieścić się cylindry o promieniu do $0,15 \text{ nm}$, które pozwalają atomom łatwo dyfundować przez sieć.



Rys. 1

Ułożenie tetraedrów SiN_4 w odmianach α i β Si_3N_4 wg [10].

Zakreskowania - puste przestrzenie - "kanały". Pogrubienia - krawędzie tetraedrów.

Dla sieci α niezapełniona przestrzeń przekształca się w szereg wgłębień. Kształt wgłębień jest prawie kulisty o promieniu wynoszącym $0,07 \text{ nm}$. Duże atomy lub cząsteczki mogą być przyłączane przez sieć, a małe, na przykład atomy tlenu, mogą dyfundować przez "puste przestrzenie" sieci.

Dotychczas nie ma doniesień o monokryształach azotku krzemu o wymiarach większych niż kilka milimetrów. Materiały ceramiczne z azotku

krzemu stosowane w technice są materiałami polikrystalicznymi, których morfologia struktury zależy od czystości produktów wyjściowych i warunków ich spiekania. Z tego powodu istnieją znaczne różnice własności fizycznych materiałów otrzymywanych różnymi metodami.

2.2. Podstawowe własności fizyczne

Gęstość materiałów z azotku krzemu zależy głównie od metody ich otrzymywania i zawiera się w granicach od 2,23 do 2,93 g/cm³ dla materiałów otrzymanych metodą spiekania reaktywnego i od 2,95 do 3,19 g/cm³ dla materiałów otrzymanych metodą spiekania pod ciśnieniem i przez osadzanie z fazy gazowej [11, 12].

Mikrotwardość azotku krzemu jest bliska twardości węglików spiekanych, bardzo jednak zależy od metody otrzymywania materiału i jego czystości. Materiały z azotku krzemu wykazują największe gęstości i twardości przy zastosowaniu jako aktywatorów spiekania: MgO, Al₂O₃, Y₂O₃, ZrO₂. Osiągają wówczas gęstość ok. 3,21 g/cm³ i twardość 2,25*10³ kG/mm² [13]. Dla materiałów spiekanych pod ciśnieniem najlepszymi są składy zawierające 5 do 10% Al₂O₃ [14]. W tym przypadku osiągnięta jest maksymalna twardość i stabilność pozostałych własności w temperaturach 20...1200°C. Twardość materiałów spiekanych reaktywnie jest niższa.

Wytrzymałość materiałów azotkowych **na zginanie** wynosi 600:800 MPa a **na ściskanie** o koło 2000 MPa [10] i znacznie przewyższa wytrzymałość innych materiałów. Największy wpływ na wytrzymałość materiałów azotkowych spiekanych pod ciśnieniem i bezciśnieniowo mają zanieczyszczenia i dodatki aktywujące spiekanie oraz dodatki zmieniające skład faz międzyciarnowych. Tworzące się podczas oddziaływań zanieczyszczeń z aktywatorami tlenkowymi fazy krystaliczne bądź amorficzne, obniżają własności mechaniczne, szczególnie w wysokich temperaturach. Najbardziej ujemnie wpływa wapń, znajdujący się na granicach ziarn w postaci krzemianów, [15]. Specyficzną cechą materiałów z azotku krzemu jest stosunkowo wysoka wartość współczynnika intensywności naprężeń $K_{IC}=6,5:8,0 \text{ MN/m}^{3/2}$, wielkości charakteryzującej odporność materiału na pęknięcie [16].

Moduł sprężystości E materiałów z azotku krzemu zależy od ich porowatości (wielkości i rozkładu porów) oraz składu fazowego. Moduł sprężystości dla materiałów spiekanych pod ciśnieniem o gęstości bliskiej teoretycznej wynosi 100...300 GPa [17]. Zwiększanie ilości aktywatorów (MgO, Al₂O₃) w materiale, prowadzi do obniżenia modułu sprężystości prawie liniowego ze wzrostem ich stężenia [18].

Przewodność cieplna materiałów z azotku krzemu zawiera się w granicach 15...80 W/m deg. Jest ona zależna od zawartości głównej fazy, porowatości, rodzaju i liczby występujących faz. Dla materiałów otrzymanych różnymi metodami może się więc różnić o rząd wielkości. Materiały spiekane reaktywnie mają niższe wartości przewodności cieplnej (około 20 W/m deg), niż spiekane pod ciśnieniem (40-80 W/m deg). Przewodność cieplna materiałów z azotku krzemu w temperaturach ok. 1000 K wynosi około 20 W/m.deg [19].

Ciepło właściwe materiałów z azotku krzemu w temperaturach pokojowych wynosi 0,064...0,072 kJ/kg deg i różni się nieznacznie dla materiałów otrzymywanych różnymi metodami. W wysokich temperaturach, rzędu 1300-2000 K, ciepło właściwe wynosi 0,12...0,14 kJ/kg deg.

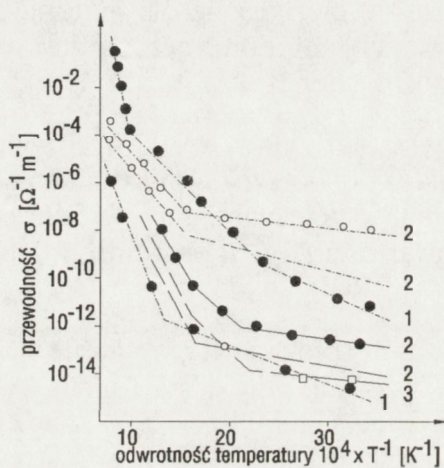
Współczynnik rozszerzalności cieplnej α materiałów azotkowych wynosi $0,5...4,0 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$. Zwiększenie stężenia szkłotwórczej domieszki aktywującej spiekanie prowadzi do zwiększenia współczynnika α w zakresie temperatur 900...1000 K. Zwiększenie zawartości Al_2O_3 prowadzi do podwyższenia α do $2,4 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ [15].

Odporność na szoki termiczne materiałów spiekanych reaktywnie zwiększa się wraz ze zmniejszeniem gęstości pozornej, przy $d_v=2,1 \text{ g/cm}^3$ ΔT_k (krytyczna różnica temperatur) wynosi 1080°C (1430 cykli w zakresie $20...1200^\circ\text{C}$), a przy $d_v=2,5 \text{ g/cm}^3$ $\Delta T_k=800^\circ\text{C}$ (55 cykli w zakresie $20...1200^\circ\text{C}$). Materiały spiekane pod ciśnieniem mają większą odporność na nagłe zmiany temperatur przy wyższych wartościach gęstości np. dla: $\Delta T_k=800^\circ\text{C}$ (do 350 cykli w zakresie $20...1200^\circ\text{C}$), przy czym odporność termiczna siałonów jest mniejsza niż materiałów z MgO mimo niższych wartości współczynników rozszerzalności termicznej α i niższego przewodnictwa cieplnego siałonu [19].

Odporność chemiczna. Azotek krzemu jest wyjątkowo odporny na działanie wielu czynników chemicznych [20-24] np. nie reaguje w wysokich temperaturach z bizmutem, kadmem, miedzią, lantanem oraz żużłami hutniczymi [2].

Utlenianie proszku azotku krzemu na powietrzu zaczyna się w temperaturach powyżej 900°C , i przebiega bardzo powoli. Dla materiałów spiekanych reaktywnie wzrost masy podczas 1 godziny utleniania w temperaturze 1200°C wynosi $7,1 \text{ g/m}^2$, a dla materiału spiekanego pod ciśnieniem wartość ta przy 1500°C wynosi $4,1 \text{ g/m}^2$ [23].

Przewodnictwo elektryczne czystego azotku krzemu powinno być bardzo małe przy niskich i średnich temperaturach wskutek dużej szerokości pasma zabronionego (przerwy energetycznej) i dużej energii wiązań w sieci. Tym niemniej, przytaczane w literaturze [2, 24-27] wartości przewodnictwa właściwego materiałów z Si_3N_4 różnią się od siebie o kilka rzędów. Na wartość $\delta(T)$ wpływa zarówno sposób syntezy materiału, stopień jego zanieczyszczenia, zastosowane domieszki, jak i sposób spiekania. Różnica przewodnictwa elektrycznego pomiędzy materiałami spiekаныmi reaktywnie a spiekаныmi pod ciśnieniem przekracza sześć rzędów wielkości (rys. 2).



Rys. 2

Przewodnictwo elektryczne różnych ceramiek z azotku krzemu.
 — spiekanie pod naciskiem
 - - - - - spiekanie reakcyjne
 - . - . - osadzanie z fazy gazowej
 Aktywatory spiekania:
 1 - bez aktywatora, 2 - MgO , 3 - Al_2O_3 .

Własności dielektryczne materiałów z Si_3N_4 są mało zbadane, a podawane w różnych źródłach wartości przenikalności dielektrycznej i tangensa kąta strat dielektrycznych różnią się znacznie między sobą. Brak jest systematycznych badań własności dielektrycznych materiałów z Si_3N_4 z punktu widzenia jakiegoś modelu, wyjątkiem jest praca Thorpa i Sharifa [28]. W badaniach tych nie uwzględniono jednak wpływu makroniejednorodności np. porów i wtrąceń innych faz na wartości ϵ i $\text{tg}\delta$.

W literaturze brak jest danych o **wytrzymałości elektrycznej** materiałów z Si_3N_4 . Bardzo słabo zbadano własności faz występujących na granicach międzyziarnowych [29]. Również brak jest prób powiązania wyników tych badań z własnościami materiałów azotkowych.

Z przedstawionego stanu wiedzy o własnościach fizycznych materiałów wynika, że:

1. Własności fizyczne tych materiałów bardzo istotnie zależą od obecności domieszek, zanieczyszczeń, wtrąceń innych faz, porów, itp.

2. Dotychczas badano głównie wpływ różnych defektów na własności termiczne i mechaniczne azotku krzemu, natomiast bardzo słabo zostały zbadane własności elektryczne, co utrudnia zastosowanie tych materiałów w elektronice i elektrotechnice.

3. PROSZKI AZOTKU KRZEMU

3.1. Skład i mikrostruktura proszków Si_3N_4

Rzeczywista struktura i skład proszków azotku krzemu zależy przede wszystkim od czystości stosowanych do ich produkcji surowców oraz technologii wytwarzania. Obecnie istnieje wiele metod otrzymywania proszków [30-32]. Głównymi metodami realizowanymi na skalę przemysłową są: synteza przez azotowanie krzemu w piecach oporowych (PT) (piecach rurowych Tammana) [31], samorozwijająca się wysokotemperaturowa synteza (SWS) [32], synteza w plazmie (SP) [30].

Proces azotowania krzemu w piecach oporowych ma niewielką wydajność i daje produkt niezbyt czysty.

Istota samorozwijającej się wysokotemperaturowej syntezy polega na spalaniu krzemu w atmosferze azotu, przy czym powstawanie produktu jest przyczyną i skutkiem spalania. W wyniku syntezy otrzymuje się azotek krzemu o wielkości ziarna do $10\mu\text{m}$.

Bardzo drobny azotek krzemu (wymiar ziaren 10...1 000 nm) można otrzymać przez azotowanie krzemu w plazmie.

Czystość azotku krzemu zależy od ilości zanieczyszczeń w wyjściowym krzemie (Fe, Al, Mg i in.) i azocie (H_2O , O_2), a także od zanieczyszczeń pochodzących z urządzeń mielących krzem (Fe i W). Gdy reakcja nie przebiegnie do końca powstaną zanieczyszczenia substratami (Si, N). Na stopień czystości azotku krzemu wpływają też zanieczyszczenia pochodzące z atmosfery pieca i wykładziny np. SiC i C z pieców z grafitowymi grzejnikami. W tabeli 2 podano skład proszków azotków krzemu otrzymanego różnymi metodami.

Tabela 2. Skład chemiczny w % wag. niektórych przemysłowych proszków azotku krzemu.

Si ₃ N ₄	bibliogr.	Si _{całk.}	Si _{woln.}	N	O	C	Fe	Al	Ca	Mg	Ni
HS-110	[44]	58,6	0,5	36,4	6 - 9	0,41	0,6	0,8	0,5	0,6	0,01
HS-130	[43]	58,8	0,5	37,2	2 - 5	0,43	0,7	0,1	0,08	0,7	0,01
STARK	[47]	58,6	0,9	32,5	5,3	2,2	—	0,3	0,48	0,1	0,65
EAME	[47]	58,8	0,5	37,2	2,3	0,4	0,8	0,6	0,24	0,1	0,05
PT	[33]	58,8	0,15	36,2	1,6	1,4	0,4	0,4	—	—	—
SP	[33]	56,5	2,5	33,3	7,3	0,3	0,4	0,5	1,7	0,6	0,8
SWS	[33]	59,4	0,4	37,5	0,5	0,3	0,5	0,2	0,2	0,3	—

Proszki Si₃N₄ otrzymywane metodą SWS mają niższy poziom zanieczyszczeń węglem i wolnym krzemem [32]. Podczas syntezy w płazmie trudno jest osiągnąć pełne przereagowanie, wskutek tego otrzymane tą metodą proszki mają więcej krzemu (około 2%) [30].

W proszkach (SP) azotek krzemu nie jest w stanie równowagi termodynamicznej, związane jest to z dużym rozdrobnieniem i zdefektowaniem mikrokrystalitów w cząstkach proszku; jest on bardzo aktywny chemicznie. Podczas przechowywania proszku na powietrzu adsorbuje on wodę i zawartość tlenu może wzrosnąć do 3-5% [30].

Badania struktury i składu fazowego proszków azotku krzemu, otrzymanych metodą bezpośredniego azotowania [34-35], wykazały, że rozdrobnienie wszystkich proszków jest dość duże (ziarna nie większe od 3 μm).

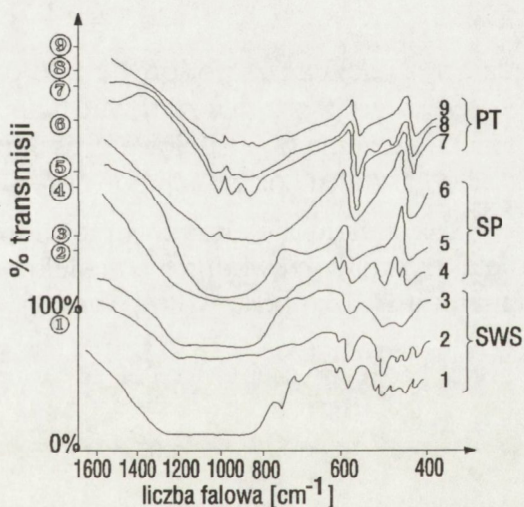
Drobne ziarna proszku są przeważnie jednofazowe lub dwufazowe, a wiele większych ziaren zawiera nawet 3 fazy: azotek krzemu (odmiana β), wolny krzem i dwutlenek krzemu [35]. Zwykle ziarna Si₃N₄ mają warstwę powierzchniową z SiO₂, są też ziarna zawierające SiO₂ w postaci oddzielnych wtrąceń, rozmieszczonych przede wszystkim na granicy ziarna podstawowego. Badanie powierzchniowej warstewki na ziarnach wykazało [34], że składa się ona głównie z α-krystalitu. Jednak pomiędzy warstewką powierzchniową i materiałem azotkowym znajdują się warstwy pośrednie (amorficzny krzem lub tlenoazotek). Niektóre ziarna zawierają wtrącenia wolnego krystalicznego krzemu. Według innych danych [36], ziarna azotku krzemu pokrywa warstewka tlenoazotku o grubości do 30 Å. Podstawowymi zanieczyszczeniami w proszkach otrzymanych metodą bezpośredniego azotowania krzemu są: tlenoazotek i dwutlenek krzemu, węgiel krzemu, tlenek wapnia, magnezu, glinu i in. (tab. 3). Zawartość azotku krzemu w tych proszkach waha się w granicach 72-93%.

Tabela 3. Skład fazowy w % wag. niektórych handlowych proszków azotku krzemu.

Nazwa, [lit]	Si ₃ N ₄			Si ₂ ON ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SiC	TiO ₂	CaO	MgO	FeSi ₂
	α	β	Si _w								
STARK [48]	—	71,5	0,9	13,9	4,0	7,2	0,6	1,1	0,7	0,01	—
EAME [47]	74,5	18,5	0,5	—	4,2	—	1,1	0,1	0,3	0,08	—
PT [33]	—	90,4	0,15	1,0	3,3	4,7	0,6	—	—	—	0,8
SP [33]	10,0	60,3	2,5	16,3	7,4	1,0	0,9	—	3,1	1,0	0,7
SWS [33]	30,0	63,5	0,4	—	—	0,7	0,2	—	0,3	0,7	—

Proszek SP [33] zawiera 0,9% Ti₅Si₃. Proszek EAME [47] zawiera 1,14% Fe₂O₃.

Spektrogramy proszków syntetyzowanych różnymi metodami przedstawiono na rys. 3. Praktycznie wszystkie badane proszki azotku krzemu składały się ze zdefektowanych krystalitów, co na spektrogramach IR przejawia się poszerzeniem pasm pochłaniania i zmniejszenia się ich intensywności. Najbardziej zdefektowane są proszki Si₃N₄ (PT), najmniej proszki Si₃N₄ otrzymane metodą SWS w wysokiej temperaturze (2000°C) bez zastosowania środka spulchniającego.



3.2. Właściwości elektryczne

β-Si₃N₄

Proszki Si₃N₄, otrzymywane różnymi metodami są najczęściej niejednorodne to znaczy zawierają różne fazy, w tym głównie zanieczyszczenia i wtrącenia pochodzące od

Rys. 3

Transmisyjne widma IR różnych proszków Si₃N₄.

Numer w kółku oznacza 100% transmisji dla widma o danym numerze.

domieszek ułatwiających syntezę. Posiadają też różną porowatość. W związku z tym bezpośrednio pomiary właściwości "czystego" β - Si_3N_4 są niemożliwe i w literaturze nie ma danych na ten temat. Ponieważ dla przewidywania własności materiałów z β - Si_3N_4 bardzo ważnym jest znajomość własności elektrycznych głównej fazy, opracowano [37] metodykę obliczania tych własności na podstawie pomiarów własności rzeczywistych proszków. Istotny wpływ na wyniki tych obliczeń mają:

- a) metoda ekstrapolacji wyników na porowatość zerową,
- b) warunki pomiarów (częstotliwość pola elektromagnetycznego).

W pracy [37] została przeprowadzona analiza najczęściej stosowanych zależności służących do ekstrapolacji wyników pomiarów do zerowej porowatości uwzględniająca sposób przygotowania próbek i warunki prowadzenia pomiarów. Najlepszą zgodność danych doświadczalnych z obliczonymi dla przenikalności dielektrycznej i przewodnictwa niejednorodnych układów dielektryk - dielektryk obserwuje się dla zależności:

$$(\varepsilon_p - 1) = \delta^n \cdot (\varepsilon_s - 1) \quad (1)$$

gdzie ε_p i ε_s oznaczają odpowiednio przenikalności dielektryczne: rzeczywistego proszku z porowatością wewnętrzną i materiału bez porów, δ - stężenie objętościowe proszku w mieszaninie, n - wykładnik zależny od kształtu i orientacji porów (wtrąceń).

Dla układu dielektryk - przewodnik związku pomiędzy przenikalnością dielektryczną, przewodnictwem elektrycznym dla materiałów wielofazowego i materiału fazy podstawowej wyrażają się [38] zależnościami:

$$\begin{aligned} \varepsilon_p &= \varepsilon_d (1 - x)^B \\ \delta_p &= \delta_d (1 - x)^B \end{aligned} \quad (2)$$

gdzie: ε_p , ε_d są przenikalnościami dielektrycznymi proszku i materiału dielektryka, σ_p , σ_d - przewodnictwem proszku i materiału dielektryka, x - stężeniem objętościowym fazy przewodzącej, B - wykładnikiem zależnym od kształtu i orientacji wtrąceń.

Dla obliczenia współczynnika strat dielektrycznych autorzy pracy [38] podali następujące wyrażenie:

$$\epsilon_k'' = \frac{a \cdot \epsilon_d''}{1 - x} + \epsilon_p'' \cdot (1 - a) \quad (3)$$

i empiryczną zależność określającą a :

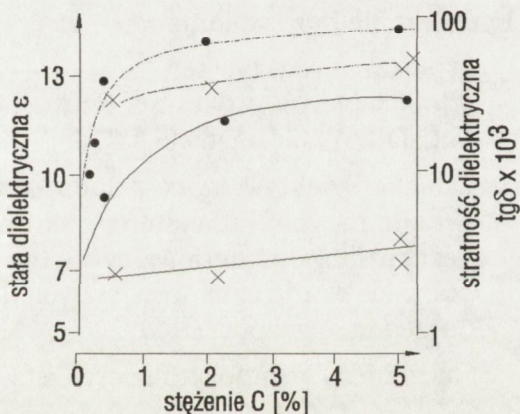
$$a = 1.33 - \frac{0.001}{t \cdot k}, \quad k = 0.8 \div 0.9$$

gdzie k oznacza grubość dielektryka, t - maksymalny wymiar wtrącenia, ϵ_p'' - współczynnik strat ($\epsilon'' = \epsilon \cdot \text{tg} \delta$).

W pracach [39, 40] przedstawiono obliczenia dielektrycznych właściwości $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ dla bardzo wysokich częstotliwości i oceniono wpływ domieszek fazowych, przy założeniu, że występujące w proszkach azotku krzemu fazy mają postać rozdrobionych wtrąceń. Pokazano że dla czystego azotku krzemu, nie zawierającego domieszek tlenu i glinu, przenikalność dielektryczna powinna wynosić 4.7...5.2, a tangens kąta strat dielektrycznych około 6×10^{-4} .

Ujemny wpływ na własności dielektryczne proszków azotku krzemu mają żelazo i węgiel. Zwiększają stopień zdefektowania tetraedrów SiN_4^{+8} wskutek pojawienia się wakancji azotowych lub podstawień azotu tlenem, co prowadzi do zmniejszenia momentu dipolowego tetraedrów. Dlatego najlepsze parametry dielektryczne mają proszki z minimalną zawartością tych pierwiastków (proszki SWS) [41].

Obecność lub brak takich faz jak wolny krzem (Si_w) lub Ti_2Si_5 , praktycznie nie zmienia własności dielektrycznych fazy azotkowej. Jest to prawdopodobnie związane z małym przewodnictwem elektrycznym tych wtrąceń, wskutek czego cząstki wtrąceń Si_w i Ti_2Si_5 w zakresie bardzo wysokiej częstotliwości ulegają



Rys. 4

Wpływ tlenu i glinu na ϵ (linia ciągła) i $\text{tg} \delta$ (linia przerywana). Stężenie C jest stężeniem równoważnikowym (pkt. 4.2 rys. 6). Kółko - st. równ. w % Al. Krzyżyk - st. równ. w % O. UWAGA: zawsze ϵ jest oznaczane linią ciągłą, a $\text{tg} \delta$ linią przerywaną.

takiej samej polaryzacji jak dielektryk. Natomiast już nieznaczna ilość FeSi_2 i SiC prowadzi do gwałtownego pogorszenia własności ceramiki [40].

Zwiększenie zawartości domieszek tlenu i glinu w fazie azotkowej prowadzi do wzrostu przenikalności dielektrycznej i tangensa kąta strat dielektrycznych (rys. 4).

4. CERAMIKA Z AZOTKU KRZEMU

4.1. Wytwarzanie ceramiki

Główną rolę podczas formowania mikrostruktury materiałów z azotku krzemu odgrywają procesy fizykochemiczne zachodzące w czasie spiekania tych materiałów.

Proszki azotku krzemu mającego silne kowalentne wiązania i dużą energię sieci, trudno spiekają się z utworzeniem trwałych kontaktów, nawet przy temperaturach bliskich temperaturze dysocjacji Si_3N_4 . Dzieje się tak również dlatego, że procesy dyfuzyjne w sieci ulegają szybkiemu zahamowaniu.

Znane są następujące metody wytwarzania ceramiki z Si_3N_4 :

- 1) Spiekanie bez ciśnienia,
 - a) spiekanie reaktywne:
decydującym procesem fizykochemicznym jest reakcja chemiczna z udziałem fazy gazowej,
 - b) spiekanie aktywowane z dodatkiem różnych tlenków:
w tym przypadku występuje skomplikowany mechanizm reakcji chemicznej tlenków metali z azotkiem krzemu z możliwością tworzenia się fazy ciekłej i roztworów stałych, gdzie możliwy jest też transport masy przez fazę gazową (SiO),
 - c) łączenie w kompozyt fazą szklaną ziaren azotku krzemu.
- 2) Spiekanie pod ciśnieniem (HP - Hot Pressing):
zachodzą te same mechanizmy co w b) i działa ciśnienie.
- 3) Spiekanie izostatyczne (HIP - Hot Izostatic Pressing):
mechanizm jak wyżej i znacznie wyższe ciśnienia.
- 4) Osadzanie pirolityczne z fazy gazowej (CVD - Chemical Vapor Deposition):
mechanizmem jest reakcja chemiczna.

Tylko ostatnie trzy metody pozwalają na otrzymanie nieporowatych materiałów polikrystalicznych o dobrych własnościach fizykochemicznych i

mechanicznych. Przez osadzanie pirolityczne możemy otrzymać tylko cienkie warstwy, zaś wysokie i bardzo wysokie ciśnienia mogą być zrealizowane w małych objętościach. Czynniki te znacznie ograniczają możliwości stosowania tych dwu ostatnich metod.

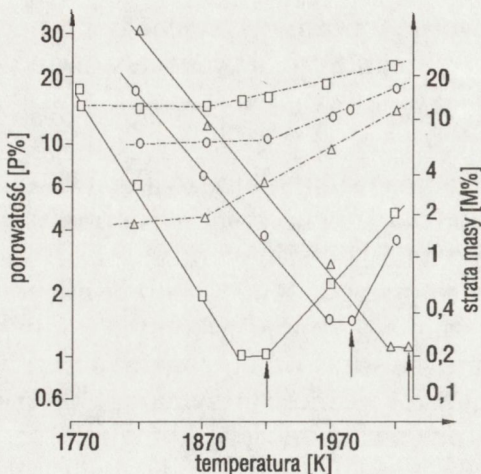
Spiekanie reaktywne jest najczęściej stosowaną metodą otrzymywania wyrobów z azotku krzemu. Idea tej metody polega na połączeniu procesów tworzenia się azotku krzemu i jego spiekania [14-17]. Wypraska z Si_3N_4 i krzemu jest azotowana azotem w temperaturze ok. 1400°C pod ciśnieniem 0.5 MPa. Metoda ta pozwala na otrzymywanie wyrobów o skomplikowanym kształcie z dużą dokładnością dzięki temu, że sprasowane z krzemu wyroby podczas azotowania nie kurczą się. Jednak konieczność utrzymania znacznej porowatości wypraski (30...50%), dla zapewnienia dobrego kontaktu z azotem i uzyskania możliwie pełnego przereagowania, powoduje, że wyroby otrzymane tą metodą mają dość dużą porowatość równą 15...30%.

Spiekanie bez ciśnienia polega na tym, że wyroby formuje się z proszku azotku krzemu z zastosowaniem spoiw np. SiO_2 , MgO lub różnych szkieł, a spiekanie przeprowadza się w zasypkach z mieszaniny $\text{BN}:\text{Si}_3\text{N}_4 = 2:3$ w atmosferze azotu w zakresie temperatur $1550...1600^\circ\text{C}$ [18]. Jednak nie udało się otrzymać tą metodą wyrobów z azotku krzemu o gęstości większej niż 70% gęstości teoretycznej.

Spiekanie aktywowane polega na wprowadzeniu do azotku krzemu domieszek, głównie tlenkowych, które aktywują jego spiekanie. Rola tych domieszek polega na wytworzeniu fazy ciekłej, tworzącej warstewkę ułatwiającą wzajemny poślizg ziaren, zwiększającą dyfuzyjne pełzanie wzdłuż granic ziaren i rekrytalizację materiału osnowy z utworzonej fazy ciekłej [42-43]. Na proces zagęszczania i wzmocnienia azotku krzemu najdokładniej zbadano wpływ tlenków magnezu, glinu i itru. Gęstość wyrobów spiekanych w obecności tych aktywatorów osiąga 90% gęstości teoretycznej.

Spiekanie pod ciśnieniem (1...50 MPa) materiałów ceramicznych na osnowie azotku krzemu pozwala na osiągnięcie gęstości bliskich teoretycznej [20, 39-44, 45]. Temperatura spiekania pod ciśnieniem wskutek skłonności azotku krzemu do dysocjacji nie przekracza $1650...1800^\circ\text{C}$. Zastosowanie jednocześnie zewnętrznego ciśnienia i domieszek aktywujących hamuje rekrytalizację i sprzyja otrzymaniu gęstych materiałów z drobnoziarnistą strukturą.

Na zagęszczanie materiałów z azotku krzemu podczas spiekania pod ciśnieniem decydujące znaczenie ma uziarnienie wyjściowego proszku oraz



Rys. 5

Zmiany porowatości P w % (linia ciągła) i strata masy w % M (linia przerywana) podczas spiekania pod naciskiem w różnych temperaturach. Temperaturę optymalną zaznaczono strzałką.

Proszki wyjściowe Si_3N_4 :

kółko - PT, kwadrat - SP, trójkąt - SWS.

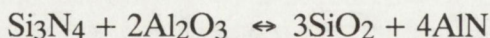
szybkość reakcji w fazie stałej, zachodzących podczas prasowania. Gęstość względna wyrobów zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury prasowania, równocześnie obserwuje się straty masy próbek (rys. 5). Po przekroczeniu pewnej temperatury zwanej dalej optymalną (zależnej głównie od uziarnienia i zdefektowania cząstek stosowanego azotku krzemu) obserwuje się wzrost porowatości, związany ze zwiększającymi się stratami masy wskutek dysocjacji azotku krzemu.

4.2. Aktywatory spiekania

Duże zainteresowanie materiałami spiekanymi pod ciśnieniem, które obserwuje się w ostatnich latach, spowodowało rozwój badań nad procesami zagęszczania, mechanizmem działania domieszek aktywujących te procesy oraz wpływem domieszek na własności mechaniczne

materiałów otrzymywanych tą metodą [4-20, 42-44, 46-51]. Dotychczas wypróbowano jako domieszki do ceramiki z Si_3N_4 , około 30 tlenków zarówno tanich jak MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 ; jak i drogich jak; Y_2O_3 , V_2O_5 , Ta_2O_5 ; a także rzadkich i toksycznych: BeO , Ce_2O_3 , CeO [33, 42].

Największe znaczenie jako aktywatory spiekania mają: Al_2O_3 , MgO i Y_2O_3 . Każdy z ww. tlenków reaguje w wysokich temperaturach z azotkiem krzemu tworząc azotek metalu i dwutlenek krzemu. Układ staje się czteroskładnikowy: azotek i tlenek krzemu, azotek i tlenek metalu. Sposób przedstawienia tego typu układów na płaszczyźnie pokazany będzie na przykładzie tlenku glinu jednego z częściej stosowanych aktywatorów spiekania. W wysokich temperaturach mamy równowagę :



W regularnym czworościanie suma odległości punktu od czterech ścian jest wielkością stałą, dla wszystkich punktów leżących wewnątrz czworościanu. Fakt ten jest wykorzystywany do przedstawiania diagramów fazowych układów czteroskładnikowych. W czworościanie w którym wierzchołki reprezentują pierwiastki Si, Al, O, N, na odpowiednich krawędziach leżą punkty reprezentujące związki: Si_3N_4 , AlN , SiO_2 i Al_2O_3 . Punkty reprezentujące te związki leżą na płaszczyźnie. Umożliwia to przedstawienie dowolnego składu mieszaniny tych związków przez punkt na płaszczyźnie, a dokładnie przez punkt w kwadracie. Najczęściej stosuje się współrzędne:

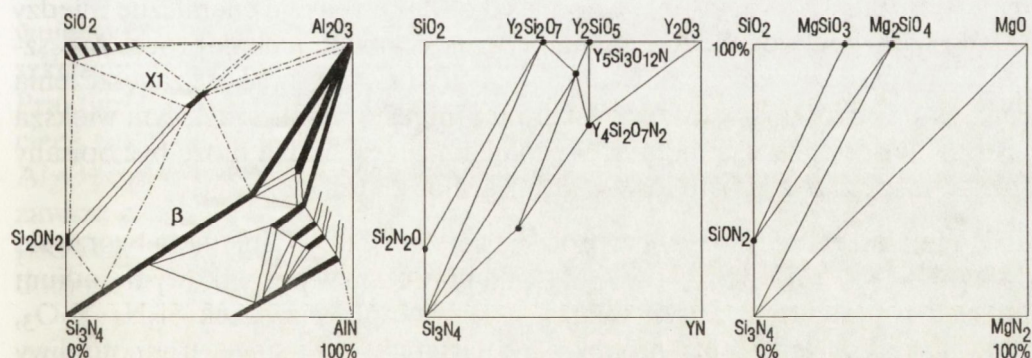
$$\text{uł. mol. glinu} = \frac{Al}{4Si + 3Al}$$

(glin może być zastąpiony innym metalem np.: Mg lub Y)

$$\text{uł. mol. tlenu} = \frac{2O}{3N + 2O}$$

Tak zdefiniowane ułamki nazywane są równowagowymi lub ekwiwalentnymi.

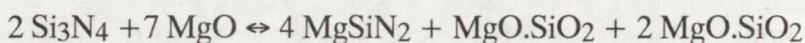
W takich współrzędnych możemy też opisać układy Si-Mg-O-N i Si-Y-O-N (rys. 6). Ten sposób przedstawiania układów czteroskładnikowych pozwala na łatwiejszą prezentację danych doświadczalnych zwłaszcza gdy wyrażamy je w funkcji składu.



Rys. 6

Diagramy fazowe układów $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$.

Układ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ stanowi podstawę współczesnej przemysłowej ceramiki z Si_3N_4 [47]. Szybkość zagęszczania materiału jest ograniczona kinetyką rozpuszczania α - i β - Si_3N_4 w ciekłych "szklach" magnezowo-krzemianowych znajdujących się na granicach ziaren i procesem rekrytalizacji azotku w postaci β - Si_3N_4 [54]. Szereg autorów [42], badając proces spiekania pod ciśnieniem Si_3N_4 z domieszką MgO , wykazało, że przy temperaturach 1600...1800°C rolę aktywatora można objaśnić schematem reakcji:



W obecności SiO_2 azotek MgSiN_2 nie tworzy się i obserwujemy tylko wzrost ziaren azotku krzemu. Związki magnezu słabo rozpuszczają się w Si_3N_4 nawet w temperaturze 1800°C. Obecność w azotku krzemu dwutlenku krzemu może prowadzić do tworzenia się forsterytu, który reaguje z α - Si_3N_4 , tworząc fazę β i fazę szklistą, o składzie zbliżonym do enstatytu [47].

Bardzo interesujący jest układ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$; tworzy się w nim roztwór stały tlenku glinu w azotku krzemu, daje to możliwość wytwarzania materiałów jednofazowych [48, 49]. Stałe sieciowe tego roztworu są bliskie stałej sieciowej komórki elementarnej β - Si_3N_4 i rosną wraz ze wzrostem zawartości Al_2O_3 . Graniczna rozpuszczalność Al_2O_3 w Si_3N_4 w 1750°C wynosi 67 %mol.[48]. Materiały, których skład wyraża się wzorem $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$, nazywane są β -SIALON'ami. Gdy jako aktywator spiekania stosowany jest tlenek glinu w ceramice z azotku krzemu tworzą się w fazie międzyziarnowej SIALON'y o różnym składzie. Charakter zagęszczania SIALON'ów podobny jest do zagęszczania Si_3N_4 z domieszką MgO : reakcje chemiczne między składnikami zachodzą jednocześnie z zagęszczaniem, jednak proces zagęszczania wyprzedza reakcję powstawania β -SIALON'u, szybkość zagęszczenia zależy od wartości X we wzorze sialonu i im jest ona bliższa 1, tym większa jest szybkość zagęszczania [49]. Mechanizm zagęszczania może być opisany mechanizmem transportu masy wzdłuż granic ziaren.

W układzie $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$ w procesie spiekania pod ciśnieniem tworzą się związki $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ i $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$ [50], przy czym w początkowym stadium procesu na granicach ziaren tworzy się łatwotopliwy związek $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$, sprzyjający zagęszczeniu próbek, a następnie powstaje trudnotopliwy $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$. Spiekanie w tym układzie zachodzi analogicznie, jak w poprzednio omawianych układach, tzn. rozpuszczanie się fazy stałej i krystalizacja.

4.3. Skład fazowy i struktura

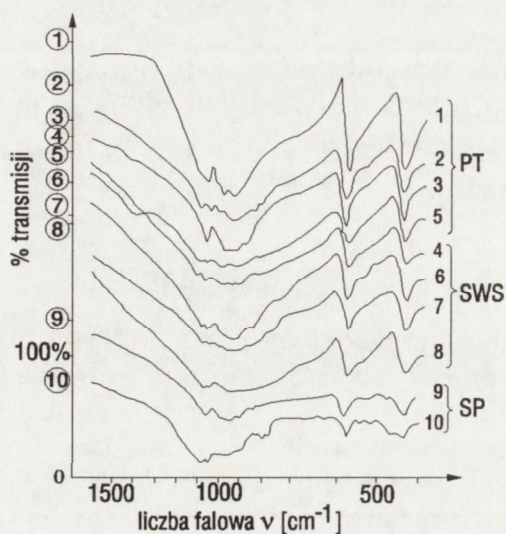
Skład fazowy i struktura materiałów ceramicznych z azotku krzemu zależą od przebiegu reakcji zachodzących podczas spiekania. Reakcje te zależą od:

- a) środowiska, w którym zachodzi prasowanie,
- b) temperatury prasowania,
- c) obecności naturalnych lub specjalnie wprowadzonych domieszek do materiału.

Środowiskiem reakcji może być atmosfera dowolnego gazu, jeśli stosowane urządzenie pozwala ją regulować, może też być to atmosfera tworząca się wskutek spalania (utleniania) materiału (grafitu), z którego wykonana jest forma do spiekania pod ciśnieniem. Obecność w środowisku tlenku węgla prowadzi do tym silniejszego nawęglania spiekane go materiału, im wyższa jest temperatura prasowania i dłuższy czas osiągnięcia tej temperatury. Pomiarzy mikroskopem skaningowym pokazują, że na przestrzeni 20...50 μm stężenie węgla może sięgać 50%. Wzrost zawartości (całkowitej) SiC może wynosić 2...6% i zależy od rodzaju proszku wyjściowego. Dla materiałów ceramicznych z $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{SP})$, charakterystyczny jest wzrost zawartości azotu w porównaniu z jego zawartością w wyjściowym zestawie. Powstający przy reakcji wolnego krzemu z tlenkiem węgla SiO ułatnia się [55]. Wpływ środowiska spiekania na własności ceramiki z azotku krzemu był przeprowadzony w pracy [56].

Reakcje zachodzące przy spiekaniu wprowadzanych domieszek aktywnych są bardzo złożone z powodu zanieczyszczenia wyjściowych proszków przez SiO_2 . Powstają fazy krystaliczne i szkliste o zmiennym składzie. Praktycznie we wszystkich układach w temperaturach 1650 $^{\circ}\text{C}$ pojawia się ciecz, która stygnąc krystalizuje w postaci faz O' -, X_1 , β' (układu Si_3N_4 - Al_2O_3 - SiO_2), enstatytu, forsterytu (układu Si_3N_4 - MgO - SiO_2) i in. Jednak zawsze powstaje pewna ilość fazy szklistej, zawierającej we wszystkich przypadkach azot (do 10 %atom.) [50]. Proces zeszklenia mogą ułatwić niektóre domieszki, na przykład w układzie Si_3N_4 - Al_2O_3 - SiO_2 domieszka MgO [51].

Kryształy azotku krzemu wydzielają się ze stopu i ich wymiary nie przekraczają 0,3-0,5 μm , choć niektóre ziarna mogą osiągnąć wielkość kilku mikronów. Kształt ziaren w materiałach spiekanych reaktywnie jest na ogół zbliżony do graniastosłupów podczas gdy dla materiałów spiekanych pod ciśnieniem najbardziej charakterystyczną postacią ziaren są wydłużone graniastosłupy zorientowane prostopadle do kierunku prasowania [57, 58].



Rys. 7

Widma transmisyjne IR ceramiek z różnych proszków Si_3N_4 .

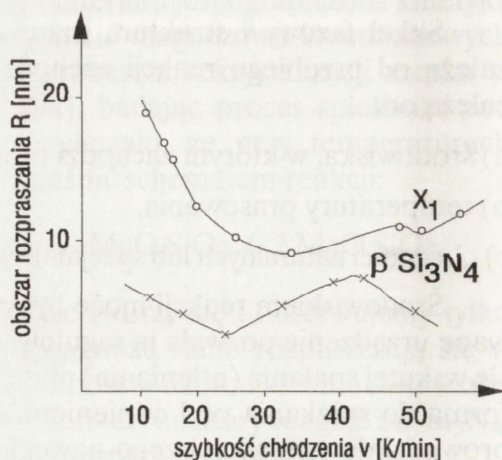
Numery w kółkach oznaczają 100% transmisji dla widma o danym numerze.

Aktywatory spiekania:

Al_2O_3 - próbki nr 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 10,

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}$ - próbka nr 5,

MgO - próbka nr 9.



Rys. 8

Rozmiary R [nm] obszarów rozpraszania koherentnego promieniowania rentgenowskiego, wyznaczone metodą impulsową [60], dla fazy podstawowej (Si_3N_4) i głównej fazy międzyziarnowej (faza X_1) w funkcji szybkości chłodzenia próbki v [K/min].

W materiałach spiekanych pod ciśnieniem na granicach ziaren obserwuje się cienką warstwę fazy szklistej o grubości ok. 1,5 nm, w materiałach spiekanych reaktywnie grubość warstwy fazy szklistej nie jest stała i zmienia się od 0,6 do 1,5 nm, a w materiałach z tlenkiem itru może ona wynosić nawet 5,0 nm [50].

Widma w podczerwieni ceramiki z azotku krzemu mają niewielkie przesunięcia niektórych pasm pochłaniania w porównaniu z widmami czystego $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, jak i w porównaniu z widmem proszku wyjściowego (rys. 7). Największe zmiany widma po spiekaniu obserwujemy dla ceramiki z proszków SWS [59].

Ceramika wytworzona z proszków plazmowych azotku krzemu wyróżnia się wśród innych ceramiek stosunkowo dużą zawartością fazy tlenoazotku krzemu o nieco zmienionych parametrach sieci. Zmniejszona intensywność pasm pochła-

niania w widmie IR i zmiana ich położenia świadczy o obecności w roztworach stałych dużej liczby defektów Schottky'ego .

Ilościową ocenę rozmiarów defektów strukturalnych oraz równomierności rozmieszczenia w próbce podstawowych i domieszkowych faz można uzyskać badając wielkość obszaru rozpraszania koherentnego promieniowania rentgenowskiego (stosowano metodę impulsową opisaną w [60]). Wielkość ta dla ceramiki azotkowej zależy zarówno od stosowanego proszku Si_3N_4 , jak i rodzaju aktywatora. Zmierzone wymiary krystalitów azotku krzemu w ceramice wytworzonej z proszków SWS, PT i SP wynoszą odpowiednio: 32, 31 i 13 nm. Aktywator spiekania Al_2O_3 zmniejsza te wymiary o ok. 30 - 35% a MgO nie wpływa istotnie na te wymiary. Równomierność rozkładu fazy podstawowej, i fazy znajdującej się na granicach międzyziarnowych, zależy od warunków otrzymywania próbki (rys. 8).

W materiałach typu $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ fazami na granicach międzyziarnowych są: drobnokrystaliczny enstatyt i forsteryt, α -kwarc, α -krystobalit, czasami polityp 15R - AlN. Natomiast w materiałach typu $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazami międzyziarnowymi są: faza X_1 , α -kwarc, α -krystobalit, a w pewnych przypadkach O' -sialon, oraz politypy 15R - AlN i 27R - AlN [61].

Długotrwałe przetrzymywanie przy prasowaniu materiałów typu $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ sprzyja krystalizacji fazy X_1 podczas gdy przy krótkich przetrzymaniach powstają szkła glinokrzemianowe. Szybkie chłodzenie spieku otrzymanego pod ciśnieniem sprzyja tworzeniu się faz drobnokrystalicznych, natomiast przy powolnym chłodzeniu fazy międzyziarnowe pozostają w stanie amorficznym.

5. WŁASNOŚCI ELEKTRYCZNE CERAMIKI Z Si_3N_4

5.1. Wpływ czynników technologicznych

Własności fizyczne dielektryków takie jak przewodnictwo, kolor, przezroczystość, itp. związane są z wielkością przerwy energetycznej, Wielkość przerwy energetycznej α - i β - Si_3N_4 obliczona metodą LCAO wynosi 10eV [62]. Analogiczne obliczenia przeprowadzone dla amorficznego Si_3N_4 dały wartości $\Delta E_g = 4,7$ eV [63]. Pomiary wielkości przerwy energetycznej metodami optycznymi, przeprowadzone głównie na obiektach warstwowych, dały wartości $\Delta E_g = 3,8 : 5,3$ eV [64].

Przewodnictwo elektryczne czystego azotku krzemu, wskutek dużej wielkości przerwy energetycznej i dużej energii wiązania sieci, powinno być bardzo małe w niskich i średnich temperaturach. Dla ceramiki z azotku krzemu podawane w literaturze [24-27] wartości właściwego przewodnictwa elektrycznego różnią się od siebie o kilka rzędów, przy czym na wielkość $\sigma(T)$ azotku krzemu (rys. 2) wpływa zarówno sposób syntezy, jak i zanieczyszczenia.

Dotychczas z powodu ograniczonej liczby danych doświadczalnych nie udało się sformułować w pełni adekwatnego modelu procesów transportu ładunków elektrycznych w materiałach ceramicznych z azotku krzemu. I tak na przykład w [24] proponuje się dla materiałów z azotku krzemu przewodnictwo elektronowe w całym zakresie temperaturowym, jednak nie uwzględnia się przy tym zupełnie wpływu makroniejednorodności występujących w badanych materiałach. W pracach [25-27] przytacza się dane doświadczalne dotyczące przewodnictwa elektrycznego materiałów z azotku krzemu, zawierających różne domieszki (BN, AlN, MgO), jednak brak jest jakiegokolwiek interpretacji tych wyników.

Na podstawie wyników pomiarów zależności przewodnictwa elektrycznego od temperatury, częstotliwości i natężenia pola dla materiałów z azotku krzemu spiekanych pod ciśnieniem, autorzy [26, 27] zaproponowali dla Si_3N_4 w temperaturach poniżej 900°C hoppingowe przewodnictwo elektronowe dziur.

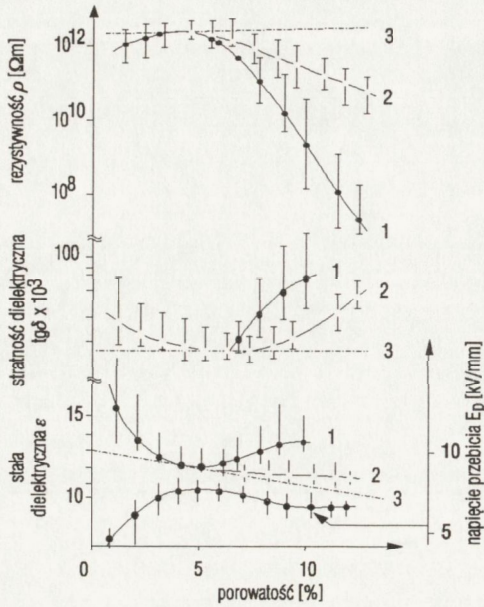
Badający analogiczne materiały, autorzy [25] nie zgadzają się z modelem podanym w pracy [27] i uważają, że przy niskich temperaturach dominuje przewodnictwo jonowe, a w wyższych elektronowe. W tym samym czasie doświadczenia Tubandta, wykonane dla spiekanych pod ciśnieniem materiałów typu $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ [27], wykazały, że w temperaturach poniżej 1000°C przewodnictwo elektryczne ma charakter elektronowy i zależy od fazy międzyziarnowej. Jednak różnica w przewodnictwie elektrycznym pomiędzy materiałami spiekanymi reaktywnie i spiekanymi pod ciśnieniem może być wiązana z porowatością badanych próbek i obecnością zanieczyszczeń w wyjściowych proszkach azotku krzemu lub domieszek wprowadzanych w procesie otrzymywania ceramiki.

Analiza wpływu czynników technologicznych na własności elektryczne spiekanych pod ciśnieniem materiałów ceramicznych z azotku krzemu wykazuje, że wpływ ten wiąże się przede wszystkim z efektami wtórnymi tj. różnicami porowatości otrzymanych materiałów, ich nawęgleniem w procesie wytwarzania i utworzoną teksturą.

Rozpatrując wpływ temperatury spiekania pod ciśnieniem na własności materiałów z azotku krzemu w obszarze temperatur pokojowych można dojść do błędnych wniosków jeśli nie uwzględnimy atmosfery spiekania. Na przykład sam wzrost temperatury spiekania może pogorszyć własności elektryczne tych materiałów, natomiast przeprowadzenie procesu w atmosferze azotu, prowadzące do zmian struktury spiekane materiału, może zdecydowanie zmienić tę sytuację. Z analizy prac [40, 65] wynika:

- a) wzrost wielkości ziaren azotku krzemu spowodowany wtórną rekrytalizacją w procesie spiekania pod ciśnieniem prowadzi do zmniejszenia wpływu temperatury na własności elektryczne otrzymywanych materiałów,
- b) zwiększenie porowatości spieków, spowodowane odchyleniami temperatury spiekania pod ciśnieniem od temperatury optymalnej, (rys. 6) prowadzi do możliwości zawilgocenia tych materiałów w warunkach eksploatacyjnych, a tym samym pogorszeniem własności elektrycznych,
- c) wzrost stężenia SiC w materiałach z Si_3N_4 wywołany reakcją Si_3N_4 z CO, pojawia się przy wysokich temperaturach spiekania pod ciśnieniem, powoduje gwałtowne pogorszenie się ich własności elektrycznych, wyrażające się wzrostem ϵ , $\text{tg}\delta$, oraz pojawieniem się maksimum w zależnościach temperaturowych wymienionych parametrów,
- d) powstawanie tekstury podczas spiekania pod ciśnieniem materiałów z azotku krzemu, prowadzi do anizotropii ich własności elektrycznych. Pomiar własności elektrycznych należy więc wykonywać z uwzględnieniem kierunków osi mikrokrystalitów. Największą stabilność własności elektrycznych względem temperatury mają próbki wycięte ze spieku w kierunku prostopadłym do kierunku prasowania,
- e) krystalizacja fazy międzyziarnowej tworzącej się wskutek obecności zanieczyszczeń oraz dodatków aktywujących, sprzyja zmniejszeniu strat dielektrycznych tych materiałów oraz ich stabilności w czasie; decydujący wpływ na stopień krystalizacji fazy międzyziarnowej ma czas przetrzymania podczas spiekania pod ciśnieniem oraz szybkość chłodzenia spieku.

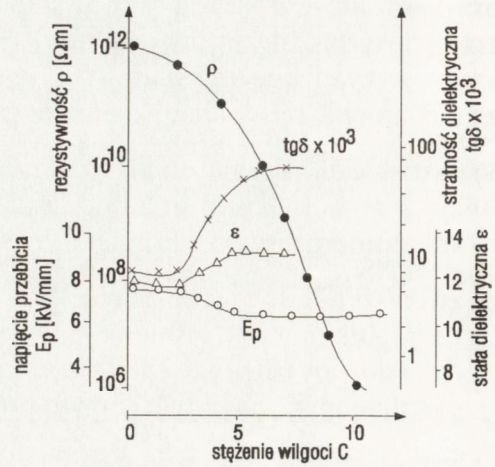
Wpływ temperatury przy spiekaniu pod naciskiem przejawia się najsilniej w zmianach gęstości i porowatości wytwarzanej ceramiki. Porowatość $<2\%$ wpływa na parametry ceramiki mało, większy jest wpływ grafitu z matrycy. Przy porowatości 4...6% uzyskujemy dobrą zgodność z doświadczeniem gdy własności ceramiki i proszku korelujemy wzorem (1). Wyznaczony doświadczalnie dla ceramiki wykładnik n zawierał się w przedziale 1,9 : 2,1 i



Rys. 9

Wpływ porowatości na zgodność parametrów elektrycznych, obliczonych z zależności (1), (2) i (3), ze zmierzonymi doświadczalnie.

- 1 - próbka przed suszeniem
- 2 - próbka po suszeniu
- 3 - wartość obliczona dla $n=1.89$.

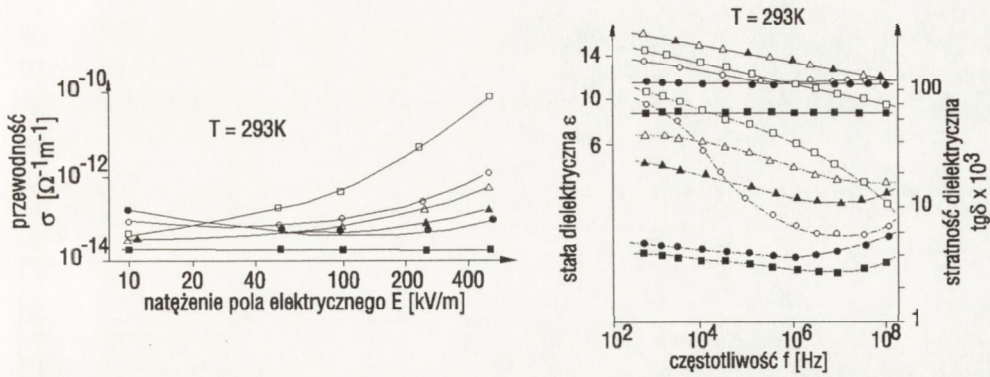


Rys. 10

Zależność parametrów elektrycznych od wilgoci w próbce. (C% objętościowy)
Materiał typu $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ (5% równ.).

był bliski wartości $n = 1,89$ wyznaczonej z pomiarów wyjściowego proszku azotku krzemu (rys. 9) [40].

Przy pojawieniu się w materiałach porowatości otwartej (porowatość całkowita $> 4,5\%$) decydujący o przewodnictwie jest wpływ wilgoci. Przy przekroczeniu w próbkach wartości porowatości ok. 9% powstają pory połączone i przy zawilżeniu próbki przewodnictwo elektryczne, podobnie jak i wytrzymałość elektryczna, będą zależne od zawartości wilgoci. Przy tym w zależnościach ϵ i E_p (napięcie przebicia) od stężenia wilgoci w materiale,



Rys. 11

Wpływ przekroczenia optymalnej temperatury prasowania na własności elektryczne ceramiek z Si_3N_4 .

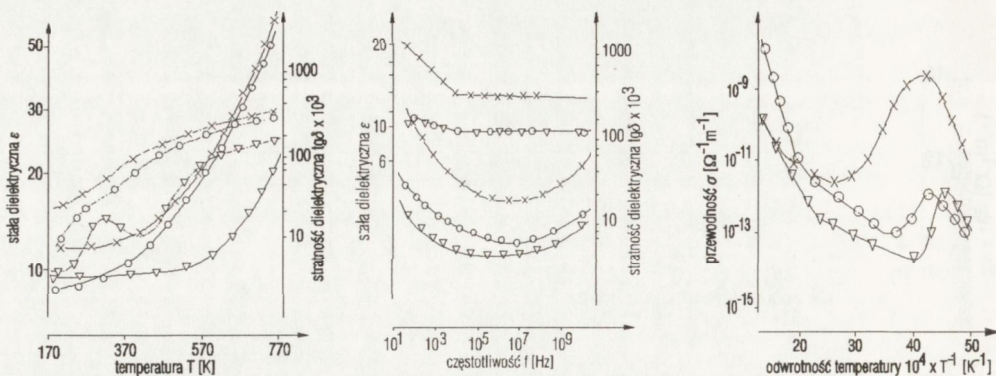
Si_3N_4 (SP) - Al_2O_3 : kółka; Si_3N_4 (SWS) - MgO : kwadraty
 figury pełne - temp. optymalna; figury puste - temp. optymalna + 30°C

obserwuje się swojego rodzaju nasycenie, a ρ maleje 10^6 razy (rys. 10). Krytyczna zawartość wilgoci w badanych materiałach wynosiła 4,5%.

Szczególnie negatywny wpływ na elektryczne własności materiałów z azotku krzemu ma prowadzenie procesu spiekania pod ciśnieniem w temperaturach przekraczających temperaturę optymalną (rys. 11). W takich materiałach rośnie wpływ temperatury na przewodnictwo elektryczne, wzrasta ich przenikalność dielektryczna i tangens kąta strat dielektrycznych, oraz zmniejsza się wytrzymałość elektryczna. Zwiększenie przenikalności dielektrycznej dobrze koreluje się ze wzrostem w materiale zawartości SiC. Zależność przewodnictwa elektrycznego od natężenia pola, staje się nieliniowa już przy natężeniach pola ok. 50 kV/m.

5.2. Własności materiałów typu Si_3N_4 - MgO

Najlepsze własności elektryczne mają z tym aktywatorem materiały z proszku SWS. Zależność przenikalności dielektrycznej od temperatury jest w nich bardzo mała. Materiały te w temperaturach pokojowych mają dość wysoki współczynnik strat dielektrycznych dla niskich częstości (tab. 4, rys. 12).



Rys. 12

Własności elektryczne materiałów typu $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{MgO}$.

% równ. MgO - 3.5%; % równ. tlenu: trójkąt - 10.5%, kółko - 15.3%, krzyżyk - 24%.

Tabela 4. Własności dielektryczne w funkcji temperatury materiałów typu $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{MgO}$ spiekanych pod ciśnieniem.

Rodzaj proszku wyjściowego	Zawartość domieszek w materiale % wag.		Współczynnik temp. przenikalności dielektrycznej $\text{TW}_\epsilon \cdot 10^{-3}$			Współczynnik temp. tangensa strat dielektrycznych $\text{TW}_{\text{tg}\delta} \cdot 10^{-3}$		
	SiO_2	SiC	20-125°C	125-300°C	300-500°C	20-125°C	125-300°C	300-500°C
PT	8,8	7,2	0,8	2,5	2,8	8,1	5,1	0,9
PT	6,2	6,4	0,3	1,3	1,9	3,4	3,7	2,7
SWS	13,5	2,0	1,1	3,1	2,7	7,2	4,2	0,5
SWS	6,5	2,0	0,3	1,0	2,1	4,9	4,5	3,3

W materiałach ceramicznych wykonanych z proszków Si_3N_4 , otrzymanych metodą plazmową, tlen zawarty jest głównie w dwu związkach SiO_2 i Si_2ON_2 które wpływają w sposób przeciwstawny na własności elektryczne tych materiałów. Stwierdzono że dla ceramiki z azotku krzemu (SWS) określona zawartość tlenu (występująca jako SiO_2) powoduje znacznie większy wzrost strat dielektrycznych niż ta sama zawartość tlenu w ceramice z proszku plazmowego. Ponieważ w ceramice z proszku plazmowego wykryto α -kwarc i fazę podobną do tlenoazotku krzemu, możemy wnioskować, że obecność w materiale fazy typu tlenoazotku powoduje polepszenie jego własności elektrycznych.

Razem z tlenem, w wyjściowych proszkach azotku krzemu często występują znaczne ilości wolnego krzemu, szczególnie w proszkach plazmowych. W procesie spiekania pod ciśnieniem tych proszków, znaczna część krzemu jest tracona

wskutek lotności powstającego w nich SiO i własności elektryczne takich materiałów ulegają pogorszeniu (tab. 5). Prawdopodobnie zachodzi to wskutek zwiększenia stężenia SiC, spowodowanego reakcją wolnego krzemu z CO.

Tabela 5. Elektryczne własności ceramiki typu $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{SP})\text{-MgO}$ [55] w temperaturze 20°C ; równowagowo 3,5% Mg

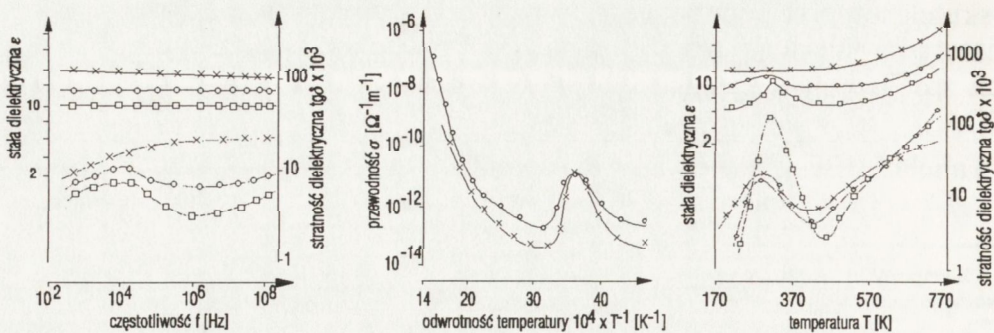
% wagowy wolnego krzemu	Częstotliwość				σ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
	1 kHz		1 MHz		
	ϵ	$\text{tg}\delta \times 10^3$	ϵ	$\text{tg}\delta \times 10^3$	
9,4	10,5	12	9,8	20	10^{-8}
6,0	21,5	60	16,0	30	10^{-11}
2,3	15,8	45	14,8	28	10^{-13}

5.3. Własności materiałów typu $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$

Specyfiką zależności fazowych w tym układzie jest to, że obserwuje się w nim istnienie zdefiniowanych faz tylko wzdłuż linii o stałym stosunku metal/niemetal [61, 54] rys. 6. Fakt ten wpływa również w znacznym stopniu na charakterystyki elektryczne omawianego układu.

Zwiększenie równoważnikowego stężenia glinu przy zmianie położenia wzdłuż kierunku 3M/4x w wykresie fazowym SIALON'u powoduje wzrost $\text{tg}\delta$ materiału w zakresie częstotliwości $10^5 \dots 10^8 \text{Hz}$. Oznacza to, że powstawanie roztworu stałego tlenku glinu w $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ powoduje wzrost wartości $\text{tg}\delta$ w obszarze częstotliwości około 1 MHz. Przesuwanie składów SIALON'ów wzdłuż wymienionego kierunku prowadzi również do wzrostu przenikalności dielektrycznej w całym zakresie częstotliwości (rys. 13), zwiększając się również wartości maksimów w zależności temperaturowej σ . Położenie temperaturowe tych maksimów, podobnie jak i w przypadku materiałów $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$, nie zależy od częstotliwości, w której prowadzi się pomiary, natomiast jest bardzo zależne od szybkości ogrzewania próbki podczas pomiaru charakterystyki. Na przykład przy szybkości ogrzewania około $1 \text{deg} \cdot \text{min}^{-1}$, wymienione maksima obserwuje się w temperaturze około 300 K, a przy szybkości $8 \dots 10 \text{deg} \cdot \text{min}^{-1}$, przy temperaturze około 400 K.

W omawianym układzie fazami zawierającymi tlen są kwarc, krystobalit, faza X_1 i faza O'- SIALON'u. Oprócz tego tlen może wbudowywać się również do sieci $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Obecność tlenu związanego strukturalnie z siecią azotku krzemu ma niejednoznaczny wpływ na własności materiałów z azotku



Rys. 13

Właściwości elektryczne materiałów typu $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$.
 Stężenie Si_5AlON_7 : kwadrat - 65%, kółko - 77%, krzyżyk - 80%.

krzemu. Jeżeli tlen znajduje się w materiale w fazie $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, to prowadzi do wzrostu $\text{tg} \delta$, natomiast jego obecność w materiale w fazie $\text{O-SIALON}'\text{u}$ zmniejsza wpływ temperatury na właściwości elektryczne; zmniejsza przenikalność dielektryczną, $\text{tg} \delta$ oraz zwiększa przewodnictwo elektryczne w temperaturach poniżej 700 K.

Zwiększenie równowagowego stężenia tlenu przy większych stężeniach tlenku glinu w materiałach typu $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$, powoduje powstawanie fazy X_1 i/lub szkielek krzemianowych. Obecność fazy X_1 wpływa pozytywnie na właściwości elektryczne tych materiałów [61].

Zmniejszenie stężenia tlenu w materiałach typu $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ do wartości, w których skład znajduje się poniżej linii β -sialonu, prowadzi do szybkiego wzrostu przewodnictwa elektrycznego materiału w temperaturach poniżej 500 K (do wartości około $10^{-8} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$). Obserwuje się przy tym duży i wzrastający z temperaturą $\text{tg} \delta$ oraz znaczne zmiany przenikalności dielektrycznej dla częstotliwości poniżej 100 kHz. Ponieważ tylko te materiały zawierają politypy 15R - AlN i 27R - AlN, to można przypuszczać, że właśnie ich obecność jest przyczyną tak znacznego pogorszenia właściwości elektrycznych.

Powstawanie w układzie $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ roztworów stałych przejawia się wzrostem $\text{tg} \delta$ w obszarze około 1 MHz lub pojawianiem się maksimum; wzrost stężenia tych roztworów prowadzi do zwiększenia się przenikalności dielektrycznej i przewodnictwa elektrycznego.

6. FIZYCZNE PODSTAWY POLARYZACJI, PRZEWODNICTWA I WYTRZYMAŁOŚCI ELEKTRYCZNEJ CERAMIKI Z AZOTKU KRZEMU

6.1. Polaryzacja

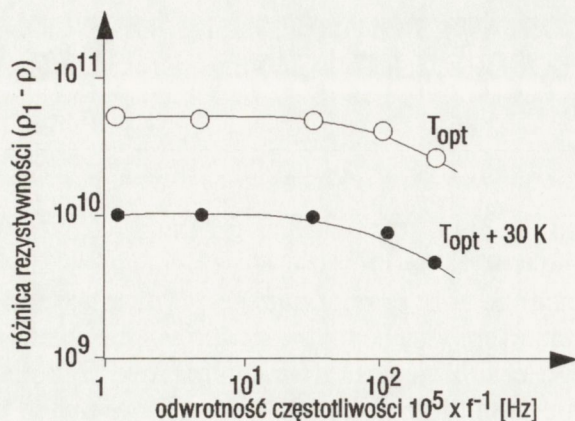
Materiały ceramiczne z azotku krzemu można rozpatrywać jako makro-niejednorodne dielektryki, "makro-niejednorodnościami" są przewodzące lub dielektryczne wtrącenia oraz pory. Znaczne różnice w wielkościach przenikalności dielektrycznej między różnymi materiałami, obserwowane w całym zakresie częstotliwości są związane z różnicami stężeń zanieczyszczeń przewodzących. Również kształt cząstek wtrąceń silnie wpływa na wielkość tych różnic.

W materiałach z azotku krzemu w zależności $\text{tg}\delta$ od częstotliwości i temperatury występują charakterystyczne trzy rodzaje maksimum [65]:

- w zależnościach $\text{tg}\delta$ od temperatury występuje maksimum którego wielkość zmniejsza się z częstotliwością, a położenie na osi temperatur pozostaje nie zmienione (rys. 13);
- szerokie maksimum $\text{tg}\delta$ w zakresie częstotliwości akustycznych występujące przy zanieczyszczeniu materiałów przez SiO_2 (szczególnie w przypadku materiału typu $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$); dla takich materiałów przenikalność dielektryczna maleje ze wzrostem częstotliwości (rys. 12, 13);
- maksimum $\text{tg}\delta$ lub jego znaczny wzrost w zakresie wysokich i bardzo wysokich częstotliwości (rys 12, 13);

Maksima pierwszego typu mogą powstawać w następujących trzech przypadkach :

1. Przy powstawaniu zaporowych warstw na granicy podziału przewodnik - dielektryk [66]. Termiczna aktywacja nośników na warstwie zaporowej powoduje przepływ nośników przez tę warstwę. Powstające na granicy ziaren warstwy zaporowe są analogiczne do zubożonych warstw Schotky'ego; pochodzących od stanów powierzchniowych [79]. Czas relaksacji jest proporcjonalny do grubości warstw i odwrotnie proporcjonalny do ruchliwości nośników. W 20°C rezonansowa częstotliwość relaksacji jest równa 10^3Hz . Koniecznym fizycznym warunkiem występowania relaksacji w obecności warstw zaporowych jest istnienie liniowej zależności logarytmu różnicy oporności materiału mierzonych w dwóch różnych częstotliwościach - od odwrotności częstotliwości (wzór 5) [67]. Z zależności tej określić czas relaksacji τ_0 :



Rys. 14
 Ilustracja wzoru (5) dla materiału typu Si_3N_4 (PT) -
 MgO (5% równ.).

$$\ln(\rho_1 - \rho) = \beta - \frac{1}{4 \cdot \tau_0} \cdot \frac{1}{f_1} \quad (5)$$

gdzie: ρ jest opornością próbki przy najwyższej częstotliwości, ρ_1 jest opornością próbki przy częstotliwości f_1 , τ_0 - czasem relaksacji.

Widzimy (rys. 14), że zależność ta nie jest liniowa co oznacza, że omawiany mechanizm nie występuje.

2. W obecność na powierzchni ziaren warstwy o małej oporności (w naszym przypadku jest to międzyziarnowa faza szklista z przewodzącymi wtrąceniami) powstaje maksimum w temperaturze T_M równej [68] :

$$T_M = \frac{\Delta E_2}{k \cdot \ln \left[\frac{A_2}{\omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_2} \cdot \left(\frac{\sin(S \cdot \pi/2)}{S} \right) \right]^{0,25 - S}} \quad (6)$$

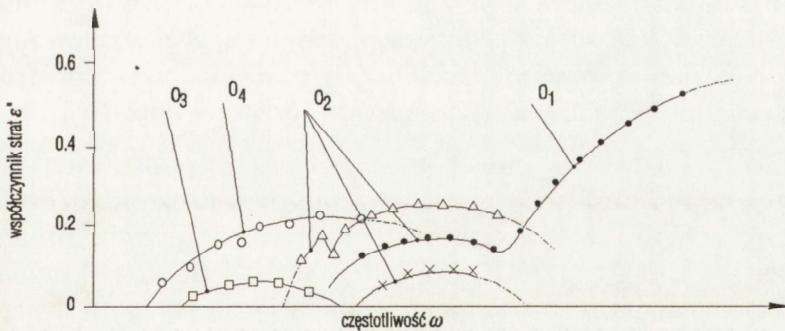
gdzie ΔE_2 oznacza energię aktywacji przewodnictwa materiału ziarna, A_2 - mnożnik (przedwykładniczy) w zależności $\ln(\sigma) = f(T)$, ϵ_2 - przenikalność dielektryczna fazy szklistej, ϵ_0 - przenikalność dielektryczna materiału ziarna, ω - częstotliwość, przy której przeprowadza się pomiar, k , S - stałe dobierane empirycznie.

Z wzoru (6) widać, że maksimum powinno nieco przesunąć się wraz z częstotliwością. Obliczona temperatura maksimum dla częstotliwości 1 kHz wynosi 305 K, a dla 10 kHz wynosi 318 K. Pierwsza wartość jest

zgodna z otrzymanymi przez nas danymi doświadczalnymi, natomiast przy wzroście częstotliwości do 10 kHz nie obserwuje się w doświadczeniach przesunięcia temperatury maksimum, co nie pozwala na przyjęcie założonej przyczyny występowania omawianego maksimum.

3. Obecność zaadsorbowanej w temperaturach około 320 K monomolekularnej warstwy wilgoci na powierzchniach aktywnych centrów próbki, prowadzi do pojawienia się maksimum ϵ i $\text{tg}\delta$ w funkcji ω i T. Maksimum to wywołane jest rezonansem a nie polaryzacją; świadczy o tym brak przesunięcia się temperatury maksimum przy zwiększeniu częstotliwości [69]. Jednak brak jest pasm pochłaniania w widmie refleksyjnym w podczerwieni dla częstotliwości 3636, 3500, 330 i 1510 cm^{-1} . Są to częstotliwości charakterystyczne dla drgań izolowanych monomerów OH^{-1} , wiązań wodorowych (R-H...O-H), wiązań polimerowych grup OH^{-1} , lub drgań deformacyjnych grup hydroksylowych [70]. Brak wilgoci na powierzchni badanych próbek eliminuje tę przyczynę występowania maksimum.

Tak więc żaden z przytoczonych modeli nie może objaśnić powstawania w materiałach z azotku krzemu wąskiego silnego maksimum ϵ , $\text{tg}\delta$ w temperaturze około 300 K. Jednak porównanie danych, otrzymanych za pomocą pomiaru prądu depolaryzacji termicznej [71, 68], z obserwowanymi maksimumami, pozwoliło nam wnioskować, że maksimum powstaje wskutek intensywnego termicznego uwalniania nośników z centrów pułapkowych, powstałych w procesie otrzymywania materiału. Za takim poglądem świad-



Rys. 15

Przykład pomiarów spektroskopii admittancji.

Materiał $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ (5% równ.) z zanieczyszczeniami SiO_2 i SiC odpowiednio: kwadrat - 6,5% i 2%, kółko - 13,5% i 2%, trójkąt - 6,2% i 6%, pełne kółko - 9% i 7%.

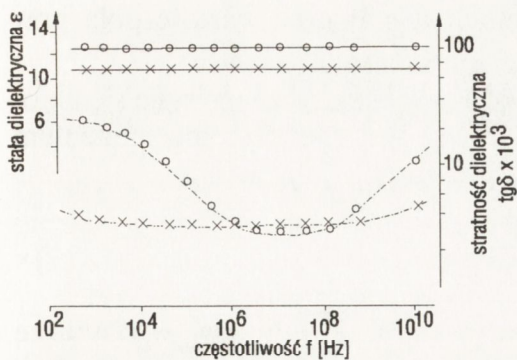
Materiał $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5% równ.) z zanieczyszczeniami SiO_2 i SiC odpowiednio: krzyżyk - 9% i 7%.

czy to, że temperatura, przy której obserwowane jest omawiane maksimum, zależy w sposób istotny od szybkości ogrzewania próbek.

Płaskie maksimum tangensa kąta strat dielektrycznych i różnice pomiędzy największą a najmniejszą wartością ϵ w zakresie częstotliwości akustycznych pochodzą z procesów relaksacyjnych i są spowodowane obecnością SiO_2 pochodzącego z wyjściowego proszku Si_3N_4 lub też wprowadzonego podczas mielenia zestawu. Z pomiarów spektroskopii admitancji (rys. 15) [72] widać, że w przypadku silnego zanieczyszczenia ceramiki przez SiO_2 i SiC znacznie wzrasta ϵ_0 (wzór 6). Przy większych stężeniach SiO_2 , jednocześnie ze wzrostem ϵ_0 obserwuje się zmniejszenie ϵ . Dla najczystszych materiałów z domieszką MgO lub dla materiałów zawierających tlenek glinu, obserwuje się nieznaczne zmiany ϵ w funkcji ω , co jest związane z dużą ilością "relaksatorów" w materiale.

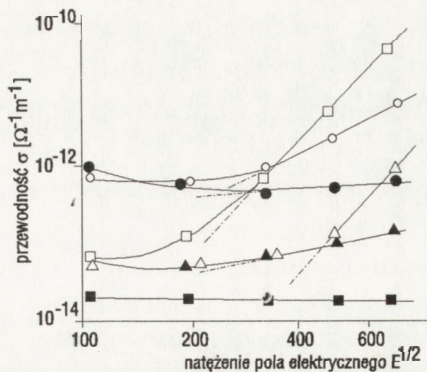
Maksimum $\text{tg}\delta$ (lub jego znaczny wzrost) w wysokich częstościach, materiałów z azotku krzemu może być związany z następującymi czynnikami:

- a) Obecnością fazy szklistej w materiale. Zgodnie z [73], w ceramice zawierającej fazę szklistą, częstotliwościowe zależności $\text{tg}\delta$ w obszarze bardzo wysokich częstości w temperaturach pokojowych są podobne do tych, które są obserwowane w szklach. Obserwujemy jedynie różnice w intensywności przebiegu tej zależności. Dla szkieł obszar częstotliwości $10^9 \dots 10^{10}$ Hz jest przejściowy [74], ponieważ w tym obszarze zaczynają się straty rezonansowe. Przyczyną monotonicznego wzrostu strat dielektrycznych powyżej $10^7 \dots 10^8$ Hz jest występowanie strat spowodowanych deformacyjnym przemieszczaniem słabo związanych jonów lub fragmentów sieci szkła, nie prowadzących jednak do zerwania wiązań.
- b) Obecnością roztworów stałych powstałych przez podstawienia w sieci. W tym przypadku obserwuje się naruszenie periodyczności rozmieszczenia tetraedrów Si_3N_4 , a towarzyszyć temu może relaksacja z małą energią aktywacji związaną z przeskokami jonów Al^{3+} z jednego położenia w drugie. Podobny mechanizm rozpatrywano w pracy [74], przy czym stwierdzono, że obecność w sieci "kanałów", (analogicznych do przedstawionych na rys. 1), wpływa na wielkość $\text{tg}\delta$, jak i szybkość jego wzrostu z temperaturą.
- c) Migracją w "kanałach" sieci $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ słabo umocowanych jonów, którymi mogą być jony Mg^{2+} ($r = 0,074$ nm) lub Al^{3+} ($r = 0,057$ nm). Jest to możliwe ponieważ promień "kanału" wynosi około 0,15 nm. Na duże prawdopodobieństwo istnienia tego mechanizmu wskazuje, również szybki wzrost $\text{tg}\delta$ w wyso-



Rys. 16

Wpływ kierunku pola na wyniki pomiarów parametrów dielektrycznych. Materiał typu Si_3N_4 - MgO (5% równ.).
Pomiary: pole równoległe do osi C - kółko, pole prostopadłe do osi C - krzyżyk.



Rys. 17

Przewodnictwo w funkcji natężenia pola. Figury pełne - spiekanie w temp. optymalnej, puste - spiekanie w temp. optymalna + 30°C.
Materiały: kwadrat - $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{SWS})\text{-MgO}$, kółko - $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{PT})\text{-Al}_2\text{O}_3$, trójkąt - $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{PT})\text{-MgO}$

kich częstotliwościach przy zgodności przyłożonego pola elektrycznego z główną osią c krystalitów Si_3N_4 (rys. 16).

W związku z tym, że maksimum $\text{tg}\delta$ w wysokich temperaturach przesuwają się do obszaru wysokich częstotliwości, należy dać pierwszeństwo dwu ostatnim omawianym mechanizmom.

Tak więc, za główny mechanizm polaryzacji materiałów z azotku krzemu można uważać jonową polaryzację relaksacyjną. Intensywność tej polaryzacji zależy od rodzaju i ilości fazy międzyziarnowej (przy częstotliwościach dźwiękowych) lub od ilości roztworu stałego powstałego przez podstawienia oraz specyfiki sieci krystalicznej azotku krzemu - "kanały" (przy częstotliwościach radiowych). Ten prosty obraz komplikuje się nieco wskutek nakładania się na niego oddziaływań związanych z polaryzacją migracyjną.

6.2. Przewodnictwo elektryczne

W temperaturach pokojowych i natężeniach pola do 50 kV/m charakterystyki napięciowo-prądowe materiałów z azotku krzemu są liniowe, przy czym im czystszy jest materiał, tym wyższa jest górna granica pola, przy której zachowana jest liniowość (rys. 12). Widzimy też że przekroczenie podczas

spiekania temperatury optymalnej zmniejsza graniczną wartość pola przy którym zachowana jest liniowość.

W silnych polach zależność przewodnictwa elektrycznego staje się liniową we współrzędnych $\ln\sigma - E^{1/2}$ (rys.17) co jest zgodne z mechanizmem Paula-Frenkla.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp \left[- \frac{U_0 - 2\sqrt{e^3 \cdot E/\epsilon}}{2kT} \right] \quad (7)$$

gdzie E jest natężeniem pola, σ_0 - wartością przewodnictwa w obszarze niezależności od E, U_0 - energią aktywacji w tym samym przypadku, ϵ - przenikalnością dielektryczną materiału w zakresie częstotliwości optycznych, e - ładunkiem elektronu.

Z rys. 17 widać, że energia aktywacji wzrasta dla materiałów sprasowanych przy podwyższonych temperaturach (rośnie nachylenie tych części krzywych które są zaznaczone linią przerywaną) i to tym bardziej, im większe jest stężenie SiC w materiale (zawartość SiC jest tym większa im bardziej została przekroczona optymalna temperatura spiekania).

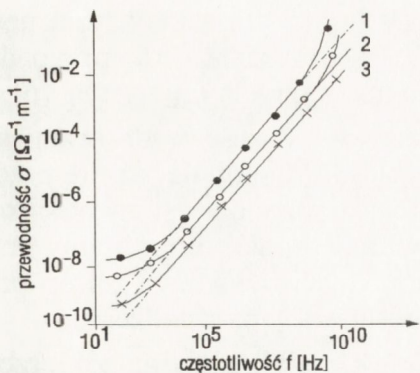
W temperaturach pokojowych na krzywej opisującej przewodnictwo elektryczne materiałów z azotku krzemu w funkcji temperatury obserwujemy wyraźne maksima (rys. 12, 13). Wielkość tych maksimów zależy od zawartości Al_2O_3 . Maksima są szczególnie duże w materiałach zawierających większe stężenia SIALON'u (rys. 13). Zjawisko to nie jest obecnie dokładnie wyjaśnione. Najprawdopodobniej zachodzi tu uwolnienie nośników z centrów pułapkowania.

Jeśli wyłączyć z rozważań ww. maksima, to na temperaturowych zależnościach $\sigma(T)$ można wyróżnić dwie charakterystyczne temperatury:

$$T_1 \approx 520 \text{ K} \quad (10000/T_1 = 19.2);$$

$$T_2 \approx 1500 \text{ K} \quad (10000/T_2 = 6.7);$$

Poniżej temperatury T_1 zmiany przewodnictwa z temperaturą w materiałach z azotku krzemu zgodne są z mechanizmem hoppingowym [75]. Przenoszenie ładunku odbywa się przez przeskoiki nośników między stanami zlokalizowanymi, położonymi wewnątrz strefy wzbronionej. Dla materiałów, w których obserwowane jest przewodnictwo hoppingowe, charakterystyczne jest to, że przewodnictwo prądu zmiennego jest proporcjonalne do częstotliwości przyłożonego napięcia: $\sigma(\omega) \sim \omega^n$, a wykładnik "n" zależy od częstotliwości i zawiera się w przedziale $0.8 \leq n \leq 2.0$ (rys. 18).



Rys. 18

Przewodnictwo w funkcji częstotliwości.

Materiały o składzie w % wag. odpowiednio Al_2O_3 , MgO , SiO_2 i SiC :

nr 1 - 5%, 0%, 9%, 6%;

nr 2 - 0%, 5%, 9%, 6%;

nr 3 - 0%, 5%, 7%, 2%.

Dla $f < 10^2$, $n = 0.8$, dla $f > 10^9$, $n = 2.0$.

Gdy $\sigma(\omega) \sim \omega$ mamy:

$$\sigma = \sigma_0 \exp [B/kT]^{1/4} \quad (8)$$

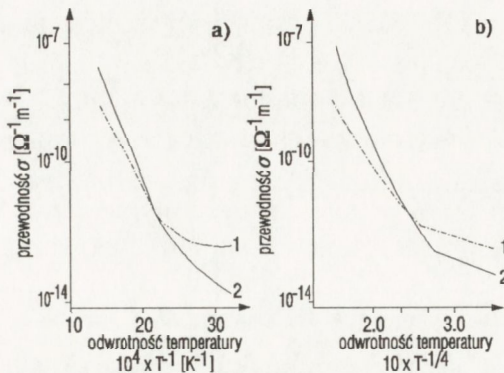
Wielkość zmian temperaturowych przewodnictwa zależy od rodzaju zastosowanego aktywatora spiekania, dla materiałów typu $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ $B = 280$, dla materiałów typu $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{MgO}$ $B = 210$.

Z modelu Kobki [76], wynika że hoppingowe przewodnictwo w materiałach polikrystalicznych obserwujemy również wtedy gdy wielkości ziaren materiału są mniejsze od pewnej wielkości krytycznej r_c :

$$r_c = \left[\frac{3\varepsilon \cdot E_0}{2\Pi \cdot e^2 \cdot n_0} \right]^{1/2} \quad (9)$$

gdzie E_0 oznacza energię zlokalizowanych poziomów, n_0 - stężenie nośników prądu w elektrycznie obojętnym materiale, ε - przenikalność dielektryczna materiału.

Obliczony z równania (9) krytyczny promień ziarna dla materiałów z azotku krzemu wynosi $1,9 \mu\text{m}$.



Rys. 19

Ilustracja wzoru (8) dla ceramik nr 1 i 2 z rys. 18.

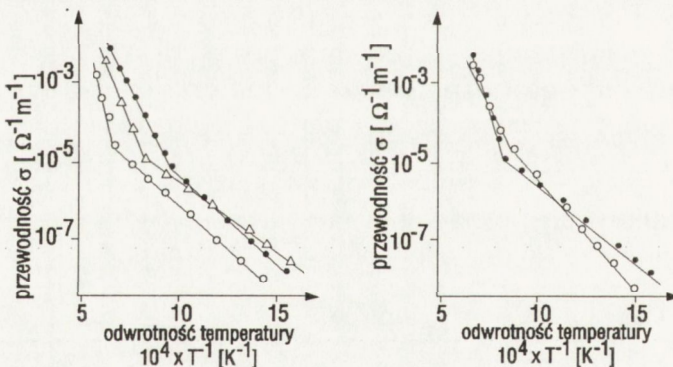
Wielkość bariery potencjału na granicy ziarno - faza międzyziarnowa zależy od stosunku rzeczywistej i krytycznej wielkości ziarna i dla przypadku $r > r_c$ równa jest E_0/e , a dla przypadku $r < r_c$, jest równa $E_0 r^2 / e r_c^2$ [76].

W obecności zewnętrznego pola elektrycznego część prądu przepływa przez granicę ziarno - faza międzyziarnowa (nośniki pokonują barierę potencjału), a pozostała część płynie wzdłuż granic ziaren, i jeżeli stany nośników na granicach ziaren są zlokalizowane, to wzdłuż granic ziaren mamy przewodnictwo hoppingowe. Przy odpowiednio małych wymiarach ziaren prąd płynie fazą międzyziarnową i ziarna nie uczestniczą w przewodzeniu.

W opisywanej w niniejszej pracy ceramice z azotku krzemu zmierzony (wg [55]) średni wymiar mikrokryształitów Si_3N_4 wynosił $0,4 \dots 1,5 \mu\text{m}$, i ponieważ $r_c > r$, to własności elektryczne materiałów określa stan granic ziaren i liczba nośników na nich.

Powyżej temperatury T_1 przewodnictwo elektryczne nie zależy od natężenia pola, przy którym przeprowadzane są pomiary.

W przedziale temperatur $T_1 - T_2$ przewodnictwo w funkcji temperatury może być opisane linią prostą we współrzędnych Ahreniusa ($\ln(\sigma) - 1/T$). Energia aktywacji zależy od składu fazy międzyziarnowej i wynosi od 0,7 do 1,2 eV. Powyżej temperatury 1200 K do przewodnictwa elektrycznego i energii



Rys. 20

Przewodność elektryczna materiałów z azotku krzemu w funkcji odwrotności temperatury.

Materiały: A - $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{SP})-\text{Al}_2\text{O}_3$ - kółko, $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{SWS})-\text{MgO}$ - trójkąt,
 $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{SWS})-\text{Al}_2\text{O}_3$ - kółko pełne

B - $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{PT})-\text{Al}_2\text{O}_3$ - kółko, $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{PT})-\text{MgO}$ - kółko pełne

aktywacji dochodzi udział, jak się przypuszcza, wywołany defektami w kryształach azotku krzemu. Tymi defektami są prawdopodobnie znajdujące się w wyjściowym azotku krzemu wakansje azotowe, które częściowo lub w całości pozostają w materiale nawet po spiekaniu pod ciśnieniem (rys. 20).

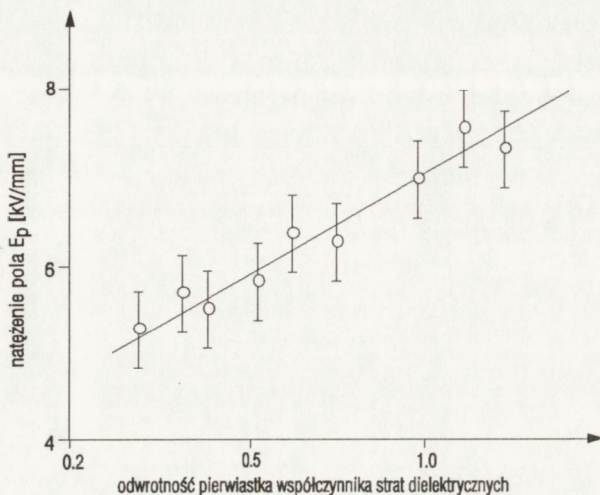
Powyżej temperatury T_2 mamy samoistne przewodnictwo azotku krzemu z energią aktywacji w granicach $3,09 \div 3,18$ eV.

Wnioski:

- 1) W temperaturze bliskiej pokojowej transport ładunku elektrycznego w materiałach z azotku krzemu jest zależny od mikrostruktury próbek w szczególności od wielkości ziaren Si_3N_4 i obecności w nich wtrąceń faz przewodzących i odbywa się przez transport wzdłuż granic ziaren materiału. Przewodnictwo hoppingowe ma największy udział w transporcie ładunków.
- 2) W obszarze podwyższonych temperatur główną rolę odgrywa klasyczny (z energią aktywacji) mechanizm termicznego uwalniania nośników, i przewodnictwo zależy od rodzaju i stanu faz międzyziarnowych i stopnia zdefektowania ziarn. Przeważa przewodnictwo elektronowe.
- 3) W wysokich temperaturach w obszarze przewodnictwa samoistnego, gdzie transport ładunku odbywa się prawdopodobnie za pomocą jonów Si^{4+} , obserwuje się słabą zależność przewodnictwa elektrycznego od obecności zanieczyszczeń z wyjątkiem obecności węgla krzemu.

6.3. Wytrzymałość elektryczna

Wytrzymałość elektryczna materiałów z azotku krzemu jest mało zależna od rodzaju stosowanych domieszek (tab. 6), a bardzo istotnie od porowatości materiału i zawartości w nim przewodzących wtrąceń, w szczególności SiC (tab. 7). Zwiększenie w materiale zawartości węgla krzemu o 3% prowadzi do obniżenia wytrzymałości elektrycznej półtorakrotnie.



Rys. 21
Napięcie przebicia; ilustracja wzoru (10).
Materiał: Si₃N₄-MgO (5% równ.)

Tabela 6. Wytrzymałość elektryczna materiałów z azotku krzemu, Ep [kV/m].

Proszek wyjściowy	Zawartość domieszek w zestawie % wag.		Ep	
			Aktywator spiekania	
	SiO ₂	SiC	MgO	Al ₂ O ₃
PT	8,8	7,2	10,3	9,6
PT	6,2	6,4	11,0	9,6
SWS	6,5	2,0	12,4	12,0
SWS	13,5	2,0	8,8	—
SWS	6,4	1,9	—	12,1

Obniżenie wytrzymałości elektrycznej porowatych próbek może być związane głównie z powstawaniem cząstkowych wyładowań w porach materiału, jak i z obecnością w nich wilgoci (rys. 10, 11). Jednak przy średnicach porów < 16 μm, cząstkowe wyładowania są niemożliwe [40]. Oznacza to, że główną przyczyną obniżenia wytrzymałości elektrycznej porowatych materiałów z azotku krzemu jest wilgoć w porach.

Liniowa zależność wytrzymałości elektrycznej od odwrotności pierwiastka kwadratowego z $\epsilon \cdot \text{tg} \delta$ (rys. 21), sugeruje termiczny charakter przebicia materiałów z azotku krzemu.

Zgodnie z teorią [76] napięcie przebicia (prądu zmiennego) jest równe:

$$E_p = 382 \sqrt{\frac{\lambda}{f \cdot \varepsilon \cdot \alpha \cdot \operatorname{tg}\delta} \cdot \varphi(\beta \cdot h)} \quad (10)$$

gdzie E_p oznacza napięcie przebicia, λ - współczynnik przewodnictwa cieplnego, f - częstotliwość prądu zmiennego, ε - przenikalność dielektryczną $\operatorname{tg}\delta$ - tangens kąta strat dielektrycznych, α - współczynnik temperaturowy $\operatorname{tg}\delta$, β - współczynnik charakteryzujący warunki odprowadzenia ciepła, h - grubość próbki, $\varphi(\beta \cdot h)$ - funkcję określającą geometrię próbki.

Przy stałym polu elektrycznym napięcie przebicia określone jest wzorem:

$$U_p = 5,84 \cdot \varphi(c) \cdot \sqrt{\lambda \cdot (\rho_0/\alpha)} \quad (11)$$

gdzie ρ_0 jest przewodnictwem właściwym dielektryka, $\varphi(c)$ - funkcją określającą geometrię próbki.

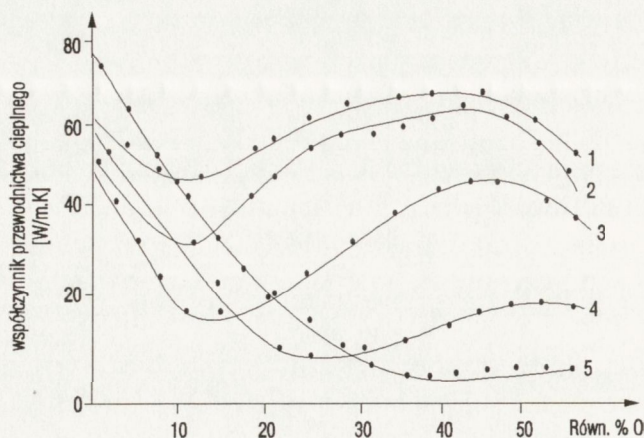
Zależności te wyjaśniają, dlaczego aktywator spiekania mało wpływa na wytrzymałość materiałów ceramicznych z azotku krzemu, współczynnik przewodnictwa cieplnego bardziej zależy od gęstości materiału niż od rodzaju aktywatora.

Niższe wartości współczynnika przewodnictwa cieplnego dla materiałów typu Si_3N_4 - Al_2O_3 i wyższe wartości ε i $\operatorname{tg}\delta$ dają zgodnie z wzorem (10) niższe wartości napięcia przebicia. Znajduje to potwierdzenie w danych doświadczalnych (tab. 7).

Tabela 7. Wytrzymałość elektryczna E_p materiałów z azotku krzemu typu Si_3N_4 - MgO .

Porowatość % obj.	Zawartość węgla % wag.	Wytrzymałość elektryczna kV/m
11	2,0	10,9
6	2,1	12,6
4	2,1	12,6
0,8	2,3	11,8
1,0	2,6	10,0
1,3	3,0	7,6

Jeżeli współczynnik strat dielektrycznych jest mały i jego wzrost z temperaturą jest nieznaczny a współczynnik przewodnictwa cieplnego duży to dielektryk może pracować przy wyższym napięciu. Współczynnik przewod-



Rys. 22

Współczynnik przewodnictwa cieplnego
materiałów typu $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$.

% równ. Al:

nr 1 - 0%, nr 2 - 5%, nr 3 - 12,5%

nr 4 - 25%, nr 5 - 37,5%.

nictwa cieplnego SIALON'u zmienia się wraz ze składem (rys. 22). Można więc efektywnie sterować wielkością wytrzymałości elektrycznej przez zmianę składu materiału, jak też przez polepszenie charakterystyk elektrycznych. W szczególności, obniżając współczynnik strat dielektrycznych lub zwiększając oporność właściwą (zależą one od stężenia wtrąceń przewodzących i porowatości) można zwiększyć E_p półtora do dwóch razy przy niezmiennych pozostałych parametrach materiału.

7. ZASTOSOWANIA ELEKTROTECHNICZNE CERAMIKI Z AZOTKU KRZEMU

Elektronika rozwija się bardzo szybko, układy scalone są coraz bardziej miniaturyzowane, rozwijają się układy grubo- i cienkowarstwowe, produkowane są coraz bardziej wyspecjalizowane układy hybrydowe. Wszystkie te urządzenia wymagają coraz lepszych i bardziej zróżnicowanych podłoży [77-80].

Wskazuje to na konieczność opracowania nowych materiałów dielektrycznych z założonymi własnościami. Przy tym wymagania obecnie stawiane dobrym materiałom na podłoża są coraz większe, a mianowicie:

- gładkość powierzchni powinna być nie gorsza niż $0,5-0,1 \mu\text{m}$,
- nie powinno być porowatości otwartej,
- współczynnik rozszerzalności termicznej nie powinien przekraczać $4 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$
- przenikalność dielektryczna powinna znajdować się w granicach 6-10,
- przewodnictwo cieplne nie może być mniejsze od $50 \text{ W/m} \cdot \text{K}$.

Obecnie jako podłoża do układów scalonych stosowana jest na Ukrainie ceramika z tlenku glinu, sitale, ceramika z tlenku berylu (Brokeryt 9), ceramika z azotku glinu, utleniony (powierzchniowo) krzem i aluminium. Żaden z tych materiałów nie spełnia wszystkich w/w parametrów.

Dielektryk ceramiczny z azotku krzemu, posiadający dobre własności mechaniczne, elektryczne i cieplne, jest z punktu widzenia możliwości technologicznych materiałem bardzo perspektywicznym do zastosowań elektrotechnicznych i elektronicznych. W tabelach nr 1 i 8 podano charakterystyki fizyczne dielektryków ceramicznych, znajdujących zastosowanie w mikroelektronice, w porównaniu z charakterystykami azotku krzemu. Przy dużych częstotliwościach materiały azotkowe wyróżniają się wyższą od materiałów tlenkowych stabilnością termiczną własności dielektrycznych. Ceramika z azotku krzemu ma wyższe przewodnictwo cieplne niż ceramiki tlenkowe (z wyjątkiem ceramiki berylowej) związane jest to przede wszystkim z większą jej składową fononową w przewodnictwie.

Podłoża z azotku krzemu mają też korzystne własności technologiczne.

- Po pierwsze, na podłożach z azotku krzemu łatwo można perforować otwory laserem. Średnice otworów wykonywane tą metodą mogą mieć od 80 do $1000 \mu\text{m}$, a na podłożu może być wykonana z dużą dokładnością siatka tych otworów. Podłoże z AlN przy laserowej perforacji ulega zniszczeniu i w zasadzie niemożliwe jest wykonanie na nim metalizowanych przejść z jednej strony na drugą. Podłoża z azotku krzemu umożliwiają więc tzw. "dwustronny montaż" który znacznie polepsza odprowadzanie ciepła.
- Po drugie, przy wykonywaniu precyzyjnej litografii szybko wzrastają wymagania odnośnie wysokości mikronierówności podłoża. Dzięki dużej mikro-twardości, gładkość powierzchni podłoża z azotku krzemu może być

uzyskana na dowolnym poziomie, co jest nieosiągalne na podłożach z azotku glinu.

Uwzględniając, że przenikalność dielektryczna azotku krzemu jest o 20% mniejsza niż tlenku glinu, parametry cieplne porównywalne, można wnioskować, że zastosowanie ceramiki z azotku krzemu w mikroelektronice jest bardzo perspektywiczne. Porównanie charakterystyk przemysłowych podłoży z azotku krzemu i azotku glinu podano w tab. 8.

Tabela 8. Porównanie parametrów płytek podłożowych z AlN i Si₃N₄.

Parametr	Płytką podłożowa	
	AlN - Unisys	Si ₃ N ₄ - Tesil-D
Gęstość, g/cm ³	3,26	3,19
Wytrzymałość na zginanie, MPa	100 - 400	400 - 800
Wytrzymałość na ściskanie, MPa	1 500	2 500
Moduł sprężystości, GPa	310	315
Przewodnictwo cieplne, Wm ⁻¹ deg ⁻¹	40 - 140	40 - 80
Współczynnik rozszerzalności termicznej, × 10 ⁶ , K ⁻¹	4,0	3,2
Przenikalność dielektryczna, ε, (F = 10 kHz)	8,5	6,8 - 12,0
Tangens kąta strat dielektr, tgδ × 1000, (F = 10 kHz)	5,0	0,6 - 5,0
Wytrzymałość elektryczna E _p , kV/mm	—	12 - 15
Powierzchnia płytki, cm ²	100	115 - 240
Perforacja otworów	nie ma	jest
Gładkość powierzchni (wysokość mikronierówności), μm	0,05	0,01
Gęstość upakowania linii / mm	25	40
Liczba doprowadzeń - odprowadzeń	155	116
Rodzaj montażu	jednostronny	dwustronny

Szereg materiałów z azotku krzemu z powodzeniem przeszło badania eksploatacyjne jako: podłoża układów scalonych, obudowy układów odpornych na promieniowanie, przepusty cieplne baterii Peltiera stosowane w technice kosmicznej, przewodzące ciepło izolatory do tranzystorów i tyristorów dużej mocy.

Tak więc ceramiczne dielektryki na osnowie azotku krzemu można polecać jako materiały wyjściowe do otrzymywania elementów elektrotechnicznych i mikroelektronicznych, charakteryzujących się bardzo zróżnicowanymi własnościami użytkowymi.

8. BIBLIOGRAFIJA:

- [1] Non-oxid technical and engineering ceramics, London: S.Hampshire 1986, 456 s.
- [2] Samsonov G.V.: Nemetaliceske nitridy. Moskva: Metalurgija 1963, 264 s.
- [3] Samsonov G.V.(red.): Fiziko-chimiceske svojstva okislov. Moskva: Metalurgija 1978, 272 s.
- [4] Hirai T., Hayashi S., Nihare K., Am.Ceram.Soc.Bull. 1978, 57, 1126 s.
- [5] Kuzenkova M.A., Zacharenko G.I., Zjatkevic A.P.: Dispersnye kristaliceskije poroski v materialoviedenii. Kiev 1980, 215 s.
- [6] Kržizanovskij R.E., Stern Z.Ju.: Teplofiziceskie svojstva nemetalliceskich materialov (okislov). Leningrad: Energija 1973, 333 s.
- [7] Degtrjareva R.V., Kajnarskij I.S., Izv. AN SSSR, Nieorg. Mater. 1965, 816
- [8] Hyde C.R., J.Am.Ceram.Soc. 1971, 54, 535
- [9] Fumitake J., Toshiba H. et al., J. Phys. Soc. Jap. 1980, 48, 561
- [10] Thompson D.S., Praft P.L., Sci. Ceram. 1973, 3, 33
- [11] Moulson G.J., J. Mater. Sci. 1979, 14, 1017
- [12] Hirai T., Simada M., Goto T., Ege Kekoisii 88, 1980, 1019, 401
- [13] Niihara K., Hirai T. J. Mater. Sci. 1977, 1254
- [14] Tsuge A., Nishida K.N., Ceram. Soc. Bull. 1978, 57, 424
- [15] Davidge R.W., Nitrogen Ceram. Proc. NATO Adv. Study Inst. Canterbury 1976: Noordhoff-Leyden, ed. Rilley, 1977, 541 s.
- [16] Inomata V., Hasegava V., Matsujama T., Vogejo-Ku akai-Shi., 85, 1977, 11, 29
- [17] Garielker L.J., Pritzeel S. et al., Nitrogen ceramic. NATO Adv. Study Inst. Series. Noordhoff-Leyden, ed. Rilley, 1977, 537 s.
- [18] Wrub W., Kieffer R., Gugel E.: Sprechsaal für Keramik. Glass. Baustoffe 108, 1975, 13-14, 378
- [19] Kuriyama M., Unomate J., et al. Amer. Ceram. Soc. Bull. 1978, 57, 1119
- [20] Pustogvard G.I., Makarenko A.E., Ryžova T.P. Porosk. metall. 1980, 1, 70
- [21] Novikov N.I., Krasotkina I.I., Trudy NIPI Redkozemelnoj Promyshlennosti 1983, 1072, 43, 35
- [22] Burykina A.L., Kostercuk V.P., Porosk. metall. 1973, 12, 45
- [23] Krasotkina N.I., Ogneupory 1967, 6, 33
- [24] Dubovik T.V., Trunov G.V., Icenko A.I., Tugoplavkie nitridy. Kiev: Naukova dumka 1983, 118 s.
- [25] Thorp H.S., Sharif R.J., J.Mater.Sci. 1976, 11, 1494

- [26] Thorp H.S., Sharif R.J., J. Mater. Sci. 1978, 13, 441
- [27] Rao G.R., Kokhtev A., Lohman R.E., Amer. Ceram. Soc. Bull. 1978, 57, 591
- [28] Thorp H.S., Sharif R.J., J. Mater. Sci. 1977, 12, 2274
- [29] Walton F.D., Amer. Ceram. Soc. Bull. 1974, 53, 255
- [30] Chejdemane G.M., Grabis Ja.P., Miller T.N., Izv. AN SSSR, Neorg.Mater. 1979, 4, 595
- [31] Samsonov G.V., Dobrovolskij A.T., Ogneupory 1966, 6, 55
- [32] Meržanov A.G., Vestn. AN. SSSR 1976, 10, 76
- [33] Petrovskij V.Ja., Gnesin G.G., Kirilenko V.M., Gervic E.I., Kopylova L.I., Porosk. metall. 1980, 9, 62
- [34] Funke V.P., Samsonov G.V., Z. Obsc. Chim. 1958, 28, 267
- [35] Kazakov V.K., Kislyj P.S., Porosk. metall. 1978, 5, 1
- [36] Maguire H.I., Angustus P.D., J. Electrochem. Soc. 1972, 119, 791
- [37] Petrovskij V.Ja., Gervic E.I., Lebedinskaja L.B., Porosk. metall., 1980, 3, 65
- [38] Petrovskij V.Ja., Molozaeva L.I.: Fiziceskoe materialovedenie i fiziko-chimiceskie osnovy polucenija materialov na osnove tugoplavkikh soedinenij. Kiev: IPM 1989, 133 s.
- [39] Petrovskij V.Ja., Gervic E.I., Metody poluzenija svojstva i oblasti primenenija nitridov, Riga: Zinatne 1980, 55 s.
- [40] Petrovskij V.Ja., Gnesin G.G., Porosk. metall. 1982, 3, 53
- [41] Petrovskij V.Ja., Gervic E.I., Problemy technologiceskogo gorenija, T.2, Cernogolovka: 1981, 50 s.
- [42] Podobeda L.G., Porosk. metall. 1983 1, 75
- [43] Engel W., Powd. Met. Intern. 1978, 10, 124
- [44] Amato J., Matorana D., Mat. Sci. Eng. 1977, 10, 124
- [45] Petrowskij V.Ja., Gervic E.I.: Tugoplavkije nitridy; Sbornik naucnych trudov. Kiev: Naukova dumka 1983, 74 s.
- [46] Inomata V., Yukina K., Yogyokyakai-shi 1976, 84, 11, 18
- [47] David W., Richerson R., Amer. Ceram. Soc. Bull. 1973, 52, 560
- [48] Oyama V., Kamigaito O., Jap. J. Appl. Phys. 1971, 10, 1637
- [49] Wrub W., Kieffer R., Gugel E., Willer B., Sprechsaal fur Keram., Glass, Baust. 108 1975, 13-14, 378
- [50] Dube D., Parshad R., J. Appl. Phys. D. 1970, 3, 677
- [51] Wusirika R.R., Chyung C.K., J. Non-Cryst. Solids. 1980, 38
- [52] Lange F.F., Intern.Metal.Rev. 25, 1980, nr 1, 1
- [53] Jack K.H., J. Mater. Sci. 1976, 11, 1135

- [54] Jack K.H., Trans. Brit. Ceram. Soc. 1973, 72, 376
- [55] Petrovskij V.Ja., Pecentkovskaja L.I., Nitridy. Metody polucenija, sposoby i oblasti primenenija, T.2, Riga: Zinatne 1984, 61 s.
- [56] Petrovskij V.Ja., Rečko W.M.; Szkło i Ceramika 1993, 1
- [57] Krivanel O.Z., Shaw T.M., J. Amer. Ceram. Soc. 1972, 62, 585
- [58] Petrovskij V.Ja., Bubnov A.S., Dielektriki i poluprovodniki, 1989, 36, 40
- [59] Volgin O.N., Dubrovskij G.P., Zykov O.M., Fiz. techn. poluprovod. 1974, 4, 2398
- [60] Zevin L.S., Chajker D.M.: Rentgenovskie metody issledovanija stroitelnyh materialov. Moskva: 1965, 200 s.
- [61] Petrovskij V.Ja., Gervic E.I.: Nitridy. Metody polucenija, sposoby i oblasti primenenija. T.2, Riga: Zinatne 1984, 61 s.
- [62] Ren S.V., Ching W.V., Phys.Rev. 1981, B, 23, 1, 5433
- [63] Sokel R.I., J. Phys. Chem. Solid., 1976, 41, 899
- [64] Bauer I., Phys. Stat. Solidi (a), 1977, 39, 411
- [65] Petrovskij V.Ja., Gervic E.I., Dielektriki i poluprovodniki 1989, 36, 46
- [66] Oreskin P.T., Starcenkov B.K., Izv. Vuzov. Fizika 1981, 5, 13
- [67] Zdan A.G., Messerer M.A., Fiz. techn. poluprovod. 1977, 6, 1389
- [68] Goročovskij Ju.: Osnovy termodepolarizacionno analiza. Moskva: Nauka 1981, 175 s.
- [69] Z. Celidze T.L., Derevjanko A.I.: Elektriceskaja spektroskopija geterogennyh sistem. Kiev: Naukova dumka 1977, 132 s.
- [70] Pljuskina I.I.: Infrakrasnye spektry silikatov. Moskva: MGU 1967, 190 s.
- [71] Petrovskij V.Ja.: Dielektriceskaja relaksacija. Tomsk: Uniwersytet, 1988, 151
- [72] Kirilenko V.M., Petrovskij V.Ja., Dielektriki i poluprovodniki 1982, 3, 53
- [73] Skanavi G.I., Fizika dielektrikov, Moskva: GITTL, 1949, 500 s.
- [74] Maskovic M.D.: Elektriceskie svojstva neorganiceskich dielektrikov v dispazone SVZ. Moskva: Naukova dumka 1975, 226 s.
- [75] Korzo Ja.F., Cernjaev V.N.: Dielektriceskie plenki v mikroelektronike. Moskva: Energija 1977, 368 s.
- [76] Kobka V.G., Komirenko R.P., Korkosin Ju.V., FTP, 1982, 16, 2176
- [77] Petrovskij V.Ja., Gnesin G.G., Porosk. metall. 1982, 3, 53
- [78] Sucharev E.M., Samargin V.G., Voprosy specjal'noj radioelektroniki. Elektronnaja vycislitel'naja tehnika 1989, 4
- [79] Uerber S., Elektronika 1989, 7, 63
- [80] Baulbi R., Elektronika 1989, 9, 63.

