

Alumíniumoxid kerámiák elektromos paramétereinek hőmérsékletfüggése

ETO 537.228.8:661.862.22:666.593

Az elektrotechnikai és elektronikai rendeltetésű, nagy tisztaságú alumíniumoxid (korund) kerámiák paramétereinek közül kiemelkedően fontos szerep jut a dielektromos veszteségi tényező és a fajlagos szigetelési ellenállás értékének, melyek megszabják a korundok ilyen célú felhasználását. E két főbb villamos paraméter szobahőmérsékleten mért értékének ismerete mindig szükséges, de nem elegendő, mert nem ad reális képet a korundok magasabb üzemi hőmérsékleti viszonyok közti viselkedéséről. Így pl. a több száz °C hőmérsékleten működő adócsőszigetelők; magasabb hőmérsékleteken (pl. olajfűrészeknél) használt integrált áramkört hordozók, ellenállástestek; elektrontechnológiai katódkerámiák, fémgőzölgetőkben levő szigetelők stb. villamos szigetelésének magasabb hőmérsékleteknél is kifogástalannak kell lenni.

Ezért szükséges a nagy tisztaságú (99,5–99,8% Al_2O_3 tartalmú) alumíniumoxid kerámiák említett jellemzőinek magasabb, általában 300–1000 °C hőmérséklet körüli értékének meghatározása, ismerete. Az így kapott mérési adatok a kerámiák jellemzésén túlmenően visszahatnak a gyártástechnológiai műveletekre is, sőt, az alapanyag kiválasztásához is értékes felvilágosítással szolgálnak. Ez mind műszaki, mind gazdaságossági szempontból lényeges követelmény.

Ilyen jellegű mérésekkel kapcsolatos jelen közleményünk.

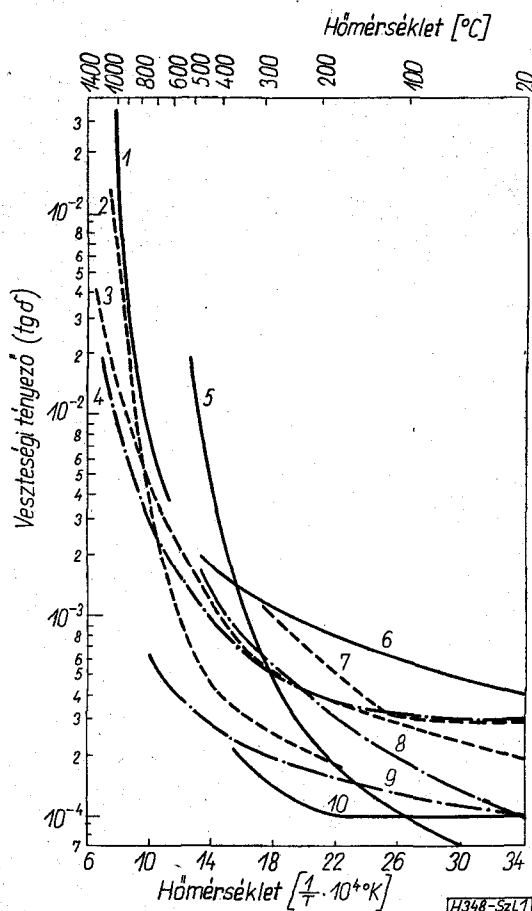
1. A hőmérséklet hatása

Mind a korábbi saját [1], mind az irodalmi adatok [2, 3] alapján egyértelműen megállapítható, hogy a különböző eredetű, polikristályos alumíniumoxid kerámiák dielektromos veszteségi tényezőjének és szigetelési ellenállásának értéke a hőmérséklet emelkedésével romlást mutat. Ilyen jellegű, több szerző publikációja alapján felvett összefüggéseket szemléltetünk az 1. és 2. ábrán. Bár a különböző frekvenciákkal, ill. eltérő mérőfeszültségekkel meghatározott veszteségi tényezők és szigetelési ellenállások összehasonlítása csak nagy szóráson belül lehetséges, a két jellemzőnek a hőmérséklet növekedésével való romlása jól észlelhető.

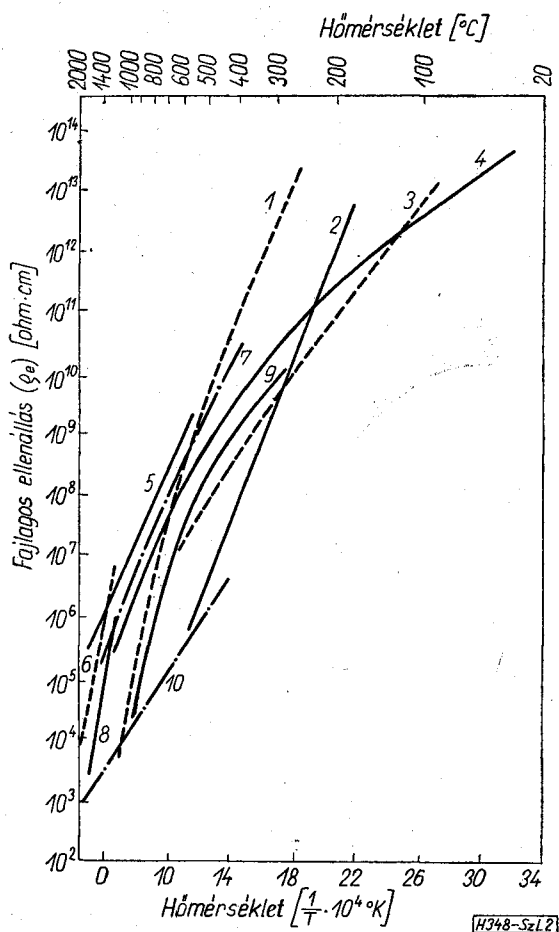
Az alumíniumoxid kerámiákra is érvényes, hogy elektromos szempontból az a kerámia a jobb minőségű, amely alacsonyabb veszteségi tényezővel, ill. magasabb értékű szigetelési ellenállással rendelkezik, s ezt az értékét minél magasabb hőmérsékletig megtartja. A hőmérséklet hatására bekövetkező változás

részben a polarizációs, részben a kristályos anyagokban — így az oxidokban is — mindig jelenlevő ionok mozgásából adódó ionos-, ill. elektron-vezetés megnövekedésével magyarázható [2, 3, 4].

Különösen károsak — az alapanyaggal vagy a gyártástechnológia során — a beépült egyvegyértékű fémoxidok, az alkáliák. Ezek nem csak a kerámia porozitását növelik s ezáltal a mechanikai szilárdságot csökkentik, hanem aktívan részt vesznek az egyen- és váltóáramú vezetési mechanizmusban is. Különösen károsak a kis ionrádiuszú, s ennél fogva nagy ionmozgékonyosságú Na-ionok. Ezek jelenléte már tizedszázad százaléknyi nagyságrendben is jelentős romlást okozhat, főleg a nagy tisztaságú



1. ábra. Különböző eredetű, nagy tisztaságú alumíniumoxid kerámiák dielektromos veszteségi tényezőjének hőmérsékletfüggése, irodalmi adatok alapján. 1. George, Moulson [5]; 10^5 Hz. 2. Westphal [4]; 10^7 Hz. 3. Pentecost [2]; 10^{10} Hz. 4. George, Popper [6]; 10^{10} Hz. 5. Atlas [7]; 10^5 Hz. 6. Perry [8]; $9,4 \cdot 10^9$ Hz. 7. Bogorodickij, Poljakova [9]; 10^6 Hz. 8. Rígterink [10]; 10^6 Hz. 9. Rígterink [10]; 10^{10} Hz. 10. Barta, Gorni [11]; 10^6 Hz



2. ábra. Nagytisztaságú alumíniumoxid kerámiák egyenfeszültséggel mért fajlagos ellenállásának hőmérsékletfüggése, irodalmi adatok alapján. 1. Westphal [4], 2. Dimarcello [12], 3. Floyd [13], 4. Haidler [3], 5. Vernetti, Cook [14], 6. Shakh-tin [15], 7. Moulson, Popper [16], 8. Pappis, Kingery [17], 9. Özkan, Moulson [18], 10. Wallace, Ruh [19].

kerámiáknál, ahol nincs jelen „üvegfázist” alkotó, s az alkáliákat részben kémiaiilag megkötő szilikát. Az alkáliák hatása magasabb hőmérsékleteken szintén károsan jelelkezik, mint az a méréseinkből is megítélhető.

2. A HIKI-ben végzett kísérletek

Az alumíniumoxid kerámiák magas hőmérsékletű elektromos vizsgálatával kapcsolatos kísérleteink két részből tevődnek össze: 2.1. A különböző alkáli-tartalmú mérőpéldányok elkészítése; 2.2. A mérések lefolytatása.

A vizsgált példányok Al_2O_3 tartalma 99,5–99,9%, ill. Na_2O tartalmuk 0,003; 0,01; 0,05; 0,15 és 0,5%, spektrálanalitikai vizsgálatok alapján.

A dielektromos veszteségi tényező mérése 10 MHz-cel, 20–700 °C, a szigetelési ellenállás mérése pedig 100 V egyenfeszültséggel, 100–1350 °C hőmérséklet-tartományban történt.

Az ötféle mérőpéldány előállítását, ill. mérését az alábbiakban foglaljuk össze.

2.1. Mérőpéldányok elkészítése

Alapanyagul nagy tisztaságú, 99,99% Al_2O_3 tartalmú alfa-alumíniumoxidot használtunk, melyhez Na_2CO_3 formában, száraz őrléssel vittük be a szennyező alkáliát. Őrlés után a korundport száraz-sajtolással 30 mm átmérőjű és 4 mm vastagságú tárcsákká formáztuk [20], melyeket 1740 °C hőmérsékleten 2 óras hőntartással szintereltünk. Zsugorítás után a kész idomokat csiszoltuk, majd platina-pasztából fegyverzeteket alakítottunk ki. 1300 °C hőmérsékletű beégetés után az ötféle mintából 5–5 darabot vetettünk alá elektromos vizsgálatnak.

2.2. Mérések kivitelezése

Mind a dielektromos veszteségi tényező, mind szigetelési ellenállás meghatározása a korábban ismertetett [1, 21] saját tervezésű és kivitelezésű elektródákkal történt, azaz a veszteségi tényező meghatározása ezüstből készült koaxiális, a szigetelési ellenállás mérése pedig korund-platina kombinációjú „L” alakú befogókkal. Mérőműszerek: Rohde Schwarz Leitwertmesser, Typ VLUK, ill. Metrohm Teraohmmeter, Typ MA—205, továbbá mikroampermérők. Fűtés szilit-pálcás csökemencében; hőmérsékletmérés kalibrált Pt-Pt. Rh. termolemmel, leolvasás kompenzozgráffal.

A dielektromos veszteségi tényező értékeinek kiszámítása a rezonancia csillapítással mérő műszer és a koaxiális elektróda kapcsolási elvének megfelelően az alábbi képlettel történt:

$$\text{tg } \delta_t = \frac{1}{R_t \cdot C_t \cdot \omega}$$

Ahol R_t és C_t a t vizsgálati hőmérsékleten meghatározott ellenállás, ill. kapacitás értéket, míg ω a körfrekvenciát jelenti.

A meghatározás pontossága $\pm 2 \cdot 10^{-4}$.

Az egyenfeszültséggel mért fajlagos ellenállás számításához az alábbi összefüggés szolgált:

$$\varrho_{et} = \frac{U}{I_t} \cdot \frac{F}{d} = \frac{R_t \cdot F}{d}$$

Ahol U a mérőfeszültség, I_t a t vizsgálati hőmérsékleten mért áram, F a fegyverzet területe és d a tárcsa vastagsága, ill. R_t a t vizsgálati hőmérsékleten meghatározott ellenállás értéke.

A meghatározás pontossága $\pm 5\%$.

A mérések kiterjesztése érdekében a mintapéldányok fajlagos veszteségi ellenállását is meghatároztuk. Ezt a $10 \pm 0,3$ MHz-vel mért veszteségi tényező és a kapacitásokból számított dielektromos állandó értékeinek ismeretében a következő összefüggés felhasználásával számítottuk ki:

$$\varrho_{et} = \frac{1,8}{f \cdot \epsilon_t \cdot \text{tg } \delta_t} \cdot 10^{12}$$

Ahol f a mérőfrekvencia, ϵ_t és $\text{tg } \delta_t$ a t vizsgálati hőmérsékleten mért dielektromos állandó, ill. dielektromos veszteségi tényező értéke.

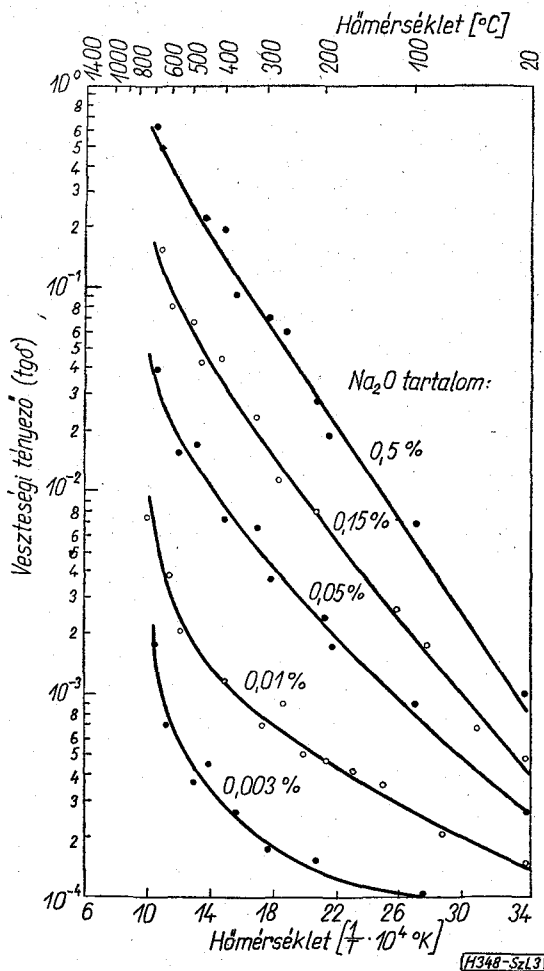
A meghatározás pontosságát elsősorban a veszteségi tényező mérési hibája adja meg.

2.3. Mérési eredmények, értékelés

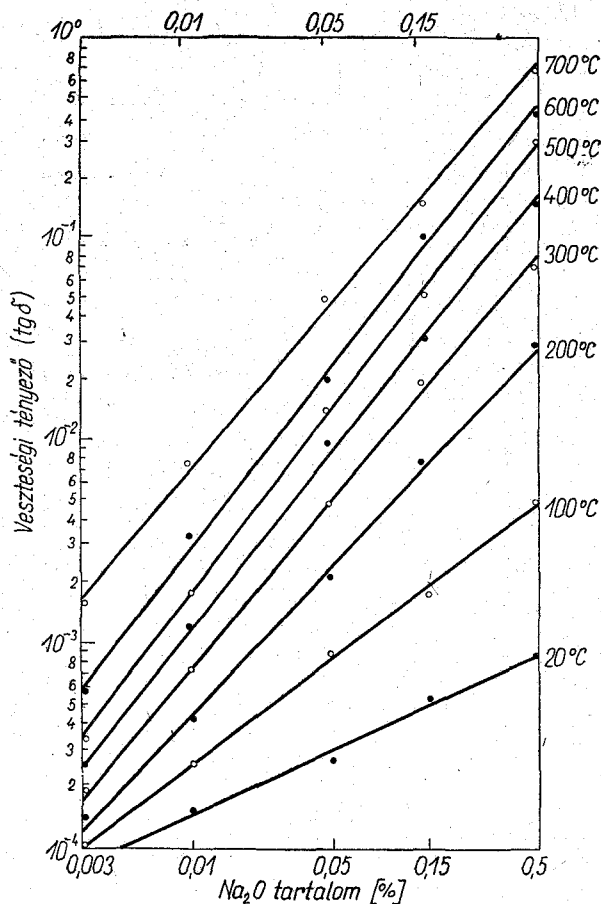
2.31. Veszteségi tényező

A különböző alkálitartalmú korundminták dielektromos veszteségi tényezőjének hőmérsékletfüggését a 3. ábra görbéi szemléltetik. Látható, hogy valamennyi görbe a hőmérséklet emelkedésével emelkedést mutat, de az alacsonyabb alkálitartalmú mintáknál, alacsonyabb hőmérséklet-tartományban az emelkedés nem olyan meredek, mint az erősebben szennyezett kerámiáknál. Az is megfigyelhető, hogy az ötféle minőségű korund 20 °C-on mért veszteségi tényezője közti különbség mintegy egy nagyságrend, 200 °C-on már két nagyságrend, míg a felső 700 °C hőmérséklet körül közel három nagyságrend. Azaz a szennyezettebb korundok veszteségi tényezője erősebben romlik a hőmérséklet függvényében, mint az a kémiailag tisztábbaknál tapasztalható.

Ha a legtisztább és a legszennyezettebb minta görbéit összehasonlítjuk, láthatjuk, hogy a tisztább korund veszteségi tényezőjének értéke kb. 700 °C



3. ábra. Különböző Na_2O tartalmú alumíniumoxid kerámiák dielektromos veszteségi tényezőjének hőmérsékletfüggése. Mérőfrekvencia: 10^7 Hz



4. ábra. Alumíniumoxid kerámiák dielektromos veszteségi tényezőjének függése az alkáli-koncentrációtól, 20–700 °C vizsgálati hőmérséklet-tartományban. Mérőfrekvencia: 10^7 Hz

hőmérsékleten egyezik meg a legmagasabb alkálitartalmú idomtest 20 °C hőmérsékleten mért értékével.

Az elmondottakból az a következtetés vonható le, hogy a kémiailag tisztább, ún. alkáliszegény korund dielektromos veszteség szempontjából magasabb hőmérsékletekig használható, mint a szennyezettebb. Az is látható, hogy az elektronikában általában kívánatos $0,8-3,0 \times 10^{-4}$ körüli veszteségi tényezőjú értéket csak 0,05% vagy ez alatti Na_2O tartalmú, nagytisztaságú alumíniumoxid kerámiákkal lehet megvalósítani. Általános elektrotechnikai célra még a 0,1–0,2% Na_2O tartalmú korund is alkalmas. Ellenben a 0,5% alkálitartalmú alumíniumoxid kerámia elektromos célra már nem felel meg. Hasonló, gyakorlati szempontból fontos megállapításra jutunk akkor is, ha a veszteségi tényezők értékét az alkálitartalmak koncentrációjának függvényében tanulmányozzuk. Erre nyújtanak lehetőséget a 4. ábra görbéi, melyekből az alkálitartalom hatása egyértelműen leolvasható.

2.32. Dielektromos állandó

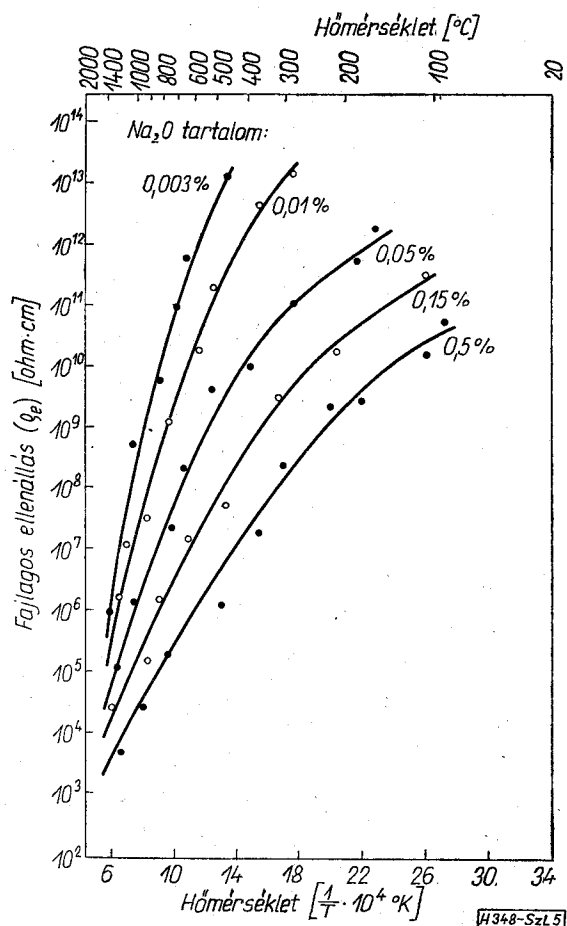
E paraméter hőmérsékletfüggésével kapcsolatos eddigi méréseink szerint az ötféle minta 20 °C-on 9,42–9,84 közötti, és 700 °C-on 10,10–11,02 közötti értéket

mutatott, vagyis valamennyi korundminta dielektromos állandója a hőmérséklet emelkedésével emelkedett. Az Na_2O dielektromos állandóra gyakorolt hatása a jelenlegi kapacitásmérési módszerünkkel nem volt kimutatható. (E vizsgálati módszerünk továbbfejlesztése folyamatban van.)

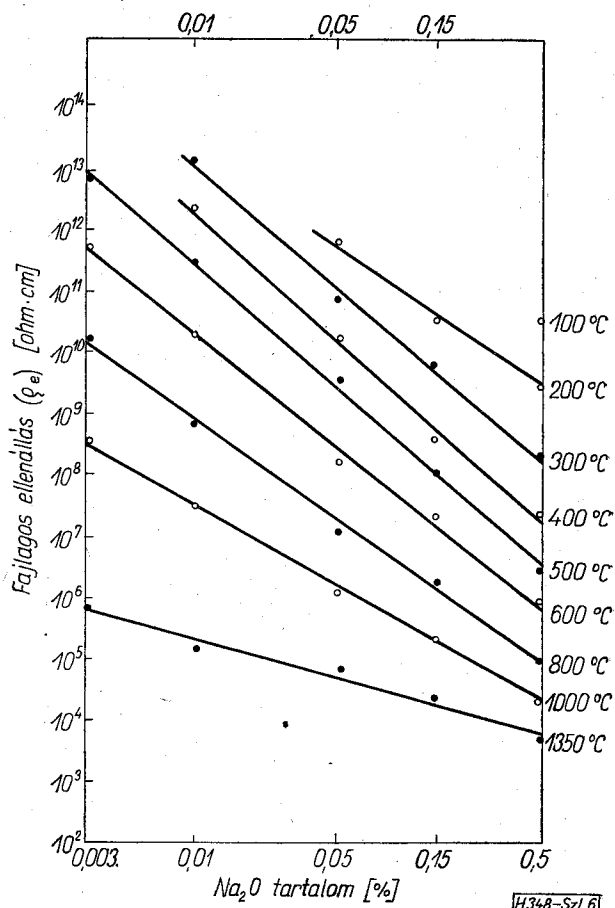
2.33. Szigetelési ellenállás

Az egyenfeszültséggel meghatározott fajlagos szigetelési ellenállás hőmérsékletfüggését az 5. ábra görbéi szemléltetik. Látható, hogy mind az ötféle alumíniumoxid kerámia e villamos paramétere is romlik a hőmérséklet növekedtével, de a magasabb alkálitartalmú minták mindig alacsonyabb értéket mutatnak. (Hasonló a veszteségi tényező értékekhez.) E tekintetből is a kémiailag tisztább korund viselkedik kedvezőbben: Csak 500°C hőmérséklet felett csökken az értéke 10^{13} ohm·cm alá, míg a legszennyezettebb minta ugyanezen a hőmérsékleten alig jobb mint 10^6 ohm·cm-t mutat. Vagy másképpen: Az alkálitartalom mintegy három nagyságrendnyi növekedése a szigetelési ellenállás hat-hét nagyságrendnyi csökkenését okozhatja, 500°C hőmérsékleten.

A tiszta és szennyezett minták mérési adatainak összehasonlítása alapján az is látható, hogy az



6. ábra. Alumíniumoxid kerámiák fajlagos ellenállásának függése az alkáli-koncentrációtól, $200\text{--}1350^\circ\text{C}$ vizsgálati hőmérséklet-tartományban. Mérőfeszültség: $100\text{ V} =$.



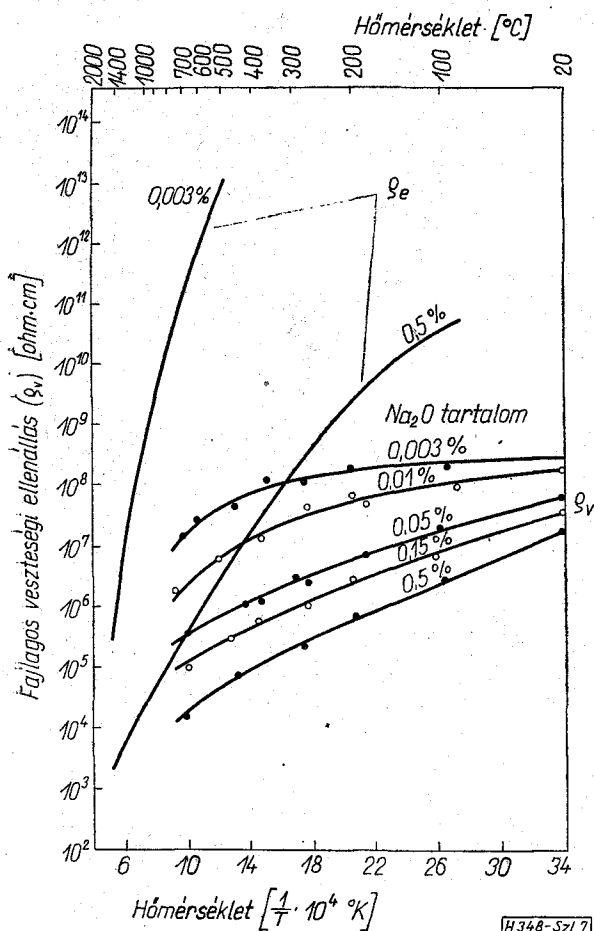
5. ábra. Különböző Na_2O tartalmú alumíniumoxid kerámiák fajlagos ellenállásának hőmérsékletfüggése. Mérőfeszültség: $100\text{ V} =$.

alacsonyabb hőmérsékleteken mutatkozó nagy különbség a magasabb hőmérséklet-tartományban jelentősen lecsökken. Ami azt igazolja, hogy alacsonyabb hőmérsékleteken főleg az idegen szennyezők okozzák az elektromos vezetést, ellenben magasabb hőmérsékleteken már a kémiailag tisztább korund saját (másodrendű vezető jellegéből adódó) vezetési mechanizmusa is lényeges szerepet játszik.

Ha a különböző hőmérsékleteken mért szigetelési ellenállásértékeket az alkáli-koncentráció függvényében nézzük (6. ábra), ugyancsak e szennyező káros hatását állapíthatjuk meg. Vagyis e paraméter tekintetéből is az alkáliszegény kerámiák használhatók megbízhatóbban magasabb hőmérsékleteken.

E mérések alapján levonhatjuk azt a gyakorlati következtetést, hogy az elektronikai célra $20\text{--}300^\circ\text{C}$ hőmérséklet-tartományban általában kívánatos $10^{11}\text{--}10^{14}$ ohm·cm-es fajlagos ellenállásértéket csak a $0,05\%$ vagy ennél kevesebb Na_2O tartalmú alumíniumoxid kerámiák biztosíthatják. Általános elektrotechnikai célra — ugyanúgy, mint a veszteségi tényező esetében — a $0,1\text{--}0,2\%$ Na_2O tartalmú kerámiák még felhasználhatók. Ennél magasabb alkálitartalmú idomtestek használata — különösen magasabb üzemi hőmérsékleti viszonyok között — nem üzembiztos.

A fajlagos veszteségi ellenállások hőmérsékletfüggését a 7. ábrán tüntettük fel. Ugyanitt — a könnyebb összehasonlíthatóság kedvéért — két, a



7. ábra. Különböző Na₂O tartalmú alumíniumoxid kerámiák fajlagos veszteségi ellenállásának (ρ_s) hőmérsékletfüggése, 20–700 °C vizsgálati hőmérséklet-tartományban. Mérőfrekvencia: 10⁷ Hz. Összehasonlítva a 0,003% és 0,5% Na₂O tartalmú alumíniumoxid kerámiák egyenfeszültséggel mért fajlagos ellenállásának (ρ_e) hőmérsékletfüggésével

legalacsonyabb és a legmagasabb alkálitartalmú kerámia egyenfeszültséggel mért fajlagos ellenállásértékeit is ábrázoltuk.

A 100 V egyen- és a 10 MHz váltóárammal végzett mérések alapján felvett görbékből látható, hogy a váltóáramú méréssel jelentősen alacsonyabb értékek adódtak, mint egyenfeszültség esetén, s ami ezzel összefügg, lefutásuk is laposabb jellegű. Az is látható — ami egyébként természetes következménye a veszteségi tényezők értékeinek —, hogy a magasabb alkálitartalmú korundok váltóáramú szigetelési ellenállása a rosszabb értékű. A legtisztább és a legszennyezettebb mintákat jellemző görbék összehasonlításával megfigyelhető, hogy az ellenállásértékekben mutatkozó különbség a hőmérséklet növekedtével növekszik, s 300 C° feletti tartományokban mintegy három nagyságrendet tesz ki. Ez lényegesen kisebb eltérés mint ugyanezen a hőmérséklet körül az egyenfeszültségű méréseknél észlelhető. Ez arra utal, hogy egyenfeszültségen üzemelő szigetelőknél — különösen alacsony hőmérséklet-tartományban — az alkália érzékenyebben fejti ki hatását, mint váltóáram esetében.

Az egyen- és váltóáramú mérések adatai közötti különbség — mely különbség magasabb frekvenciák felé egyre növekszik s alacsonyabb frekvenciákon tart az egyenfeszültséggel mért adatokhoz — elsősorban a váltóáram szilárd testek elektrolitos polarizációját kiküszöbölő hatásával van összefüggésben.

Alumíniumoxid kerámiák veszteségi ellenállásának ismerete különösen akkor jelentős, ha a korundot váltóáram szigetelésére kívánják igénybe venni, mert ezzel szemben mindig alacsonyabb értéket mutat. A kerámiagyárak katalógusaiban általában az egyenfeszültségű szigetelési ellenállás szerepel.

A tárgyalt elektromos vizsgálatok, ill. ezek eredményei jelentős szerepet töltek be a nagytisztaságú alumíniumoxid (pl. mikrohullámú — [22]) kerámiák előállítási technológiájának kidolgozásánál. Ezenkívül az alkálitartalommal összefüggő mérési adatokat a timföld bázisú, TIMALOX márkanév alatt forgalmazott (pl. integrált áramköri vastagréteg-hordozó [23]) kerámiák kis-széria szintű előállításánál is hasznosítani tudjuk.

I R O D A L O M

- [1] Sztankovics L.: Híradástechnikai Ipari Kutató Intézet Közleményei, Bp. VII. évf. No. 4. p. 57. (1967) Építőanyag, Bp. XXIII. évf. No. 9. p. 342 (1971).
- [2] Pentecost, J. L.: Melpar Inc. Mat. Lab. Publ. (1963), Arlington, F. C. Virginia (USA).
- [3] Haidler, W. B.: Dissertation (1965), The University of Arizona (USA).
- [4] Westphal, W. B.: Technical Report (1963). Lab. for Insulation Res. Mass. Inst. (USA).
- [5] George, W.; Moulson, A. J.: Electrical Magnetic and Optical Ceramics (1972): p. 21. British Ceram. Soc., London.
- [6] George, W.; Popper, P.: Proc. Brit. Ceram. Soc. No. 10. p. 63 (1968).
- [7] Atlas, L. M.; Nagao, H.; Nakamura, H. H. J.: Amer. Ceram. Soc. Vol. 45. No. 10. p. 464 (1962).
- [8] Perry, G. S. Trans. Brit. Ceram. Soc. Vol. 69. No. 4. p. 177. (1970).
- [9] Bogorodickij, N. P.; Poljakova, N. L.: Doki. Akad. Nauk. Szovjetunió, Vol. 95. No. 2. p. 257 (1954).
- [10] Rígterink, M. D.: Electronic Ceramics, p. 27 (1969). Spec. Publ. The Amer. Ceram. Soc., Inc.
- [11] Barta, I.; Gorni, I.: Powder Metallurgy International, Vol. 4. No. 3. p. 124 (1972).
- [12] Dimarcello, F. V.; Treptow, A. W.; Baker, L. A.: Amer. Ceram. Soc. Bull. Vol. 47. No. 5. p. 511 (1968).
- [13] Floyd, R. J.: Trans. Brit. Ceram. Soc. Vol. 64. No. 5. p. 251 (1965).
- [14] Vernetti, R. A.; Cook, R. L. J.: Amer. Ceram. Soc. Vol. 49. No. 4. p. 194 (1966).
- [15] Shakhin, D. M.: Ogneuporüh, Moszkva, Vol. 37. (1965).
- [16] Moulson, A. J.; Popper, P.: Proc. Brit. Ceram. Soc. No. 10. p. 41 (1968).
- [17] Pappis, J.; Kingery, W. D.: J. Amer. Ceram. Soc. Vol. 44. No. 9. p. 459 (1961).
- [18] Özkan, O. T.; Moulson, A. J. J.: Phys. D: Appl. Phys. Vol. 3. p. 983 (1970).
- [19] Wallace, R. W.; Ruh, E.: J. Amer. Ceram. Soc. Vol. 50. No. 7. p. 358 (1967).
- [20] Sztankovics L.: SILICONF, Budapest (1973), p. 1019.
- [21] Sztankovics L.: Mérés és Automatika, XVI. évf. No. 11. (1968).
- [22] Somi-Kovács Éva: Finommechanika, XIII. évf. p. 167. (1974).
- [23] Sztankovics L.: HIKI Jubileumi Évkönyv, p. 202 (1973).