К. ф.-м. н. М. В. ДМИТРИЕВ

Украина, г. Одесса, Науч.-исследов. технологич. ин-т «Темп»

СТЕКЛОКЕРАМИКА С ПРОДУКТОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СТЕКЛА И НАПОЛНИТЕЛЯ: ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ КОМПОНЕНТОВ

Предложен метод расчета объемных долей и электросопротивления стекла, наполнителя, кристаллической фазы и пор, определяющих электросопротивление стеклокерамики.

The calculation method of volume fraction and electrical resistance of glass, filler, crystal phase and pores, which determined electrical resistance glass ceramic has been proposed.

Стеклокерамические композиционные материалы (СКМ) на основе стеклянной матрицы и керамического наполнителя, быстро спекаемые при относительно низкой температуре, успешно заменяют традиционную радиокерамику в средствах информации и связи. СКМ выгодно отличаются от других материалов, синтезируемых также при низких температурах (стекол, низкотемпературной керамики). Это обусловлено возможностью варьирования физических и эксплуатационных параметров путем выбора материала, количества и соотношения компонентов композиции.

Дополнительная возможность влияния на свойства СКМ появляется в случае образования во время спекания нового компонента за счет химического взаимодействия стекла с наполнителем. При этом новая фаза образуется на их границе и влияет на параметры СКМ в зависимости от ее количества. На образование новой фазы расходуется часть окислов исходного стекла. Такая фаза может быть кристаллической [1] и выявляется с помощью рентгено-фазового анализа. Однако такой анализ в простейшем случае не дает информации о количестве новой фазы. Не существует и других относительно простых способов решения этой задачи. Кроме того, неизвестно, каким образом определить эффективное сопротивление пор и оставшейся части стекла, также влияющих на электросопротивление СКМ. Вместе с тем прогнозирование свойств композитов типа СКМ позволило бы ускорить их разработку.

Дата поступления в редакцию

29.12 1997 г. Оппонент д. ф.-м. н. *В. В. НОВИКОВ*

Цель данной работы состоит в нахождении способа количественной оценки объемной доли новой фазы (y_{ϕ}) и степени влияния на электросопротивление СКМ новой фазы, пор, стекла и наполнителя с использованием минимума экспериментальных данных.

В качестве стеклянного компонента СКМ использовалось бариевоборосиликатное стекло системы $SiO_2 - B_2O_3 - BaO - ZnO - AlN$ (добавка AlN – для повышения прочности). Наполнителем служил глинозем ГН-1 (95% α -Al₂O₃, ГОСТ 6912 – 87 ТУ), благодаря которому улучшались сопротивление, прочность и теплопроводность СКМ.

Методика изготовления образцов и измерений приведена в [2]. Электроды на плоских поверхностях таблеток формировались путем вжигания серебро-палладиевой пасты при 760°С. (Эта температура не влияла на свойства синтезируемого материала, т. к. повторные нагревы образцов до 760°С не изменяли измеряемое сопротивление СКМ.)

Особое внимание уделялось тому, чтобы давление и время прессования были одинаковыми для всех исследуемых составов. Это необходимо для последующего определения величины линейной усадки СКМ при спекании. Кроме того, для создания одинаковых температурно-временных режимов спекания все образцы были загружены в электропечь одновременно.

По величине электросопротивления, измеренного с помощью тераомметра E6-13A (на постоянном токе при ~25°C в соответствии с ОСТ 110303-86), определялось удельное объемное электросопротивление СКМ ρ (в дальнейшем — сопротивление).

Температура спекания ($t_{\rm cn}$) была ограничена величиной 850°С, т. к. при более высокой температуре нарушалась форма образцов. Время спекания — 15 мин.

Результаты экспериментов. В **табл. 1** и **2** приведены экспериментальные значения сопротивления исследуемого трехкомпонентного пористого СКМ

m _c	$\rho_{3\Pi 9}$	ρ _н [4]	$\rho_{\phi}[5]$	ρ _{oc}	ρ_{π}	ρ_2	ρ _{2π}	$\rho_{3\pi}/\rho_{2\pi}$
0,40	$9,42 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{13}$	5.10^{13}	$6,52 \cdot 10^8$	$2,25 \cdot 10^4$	$2,42 \cdot 10^{11}$	$6,14 \cdot 10^9$	1,534
0,42	$1,46 \cdot 10^{10}$	"	"	"	"	$2,02 \cdot 10^{11}$	$8,89.10^{9}$	1,642
0,45	$8,50.10^{10}$	"	"	"	"	$1,51 \cdot 10^{11}$	$4,80.10^{10}$	1,771
0,50	$2,41 \cdot 10^{11}$	"	"	"	"	$9,24 \cdot 10^{10}$	$9,24 \cdot 10^{10}$	2,608
0,55	$3,24 \cdot 10^{10}$	"	"	"	"	$5,76 \cdot 10^{10}$	$1,46 \cdot 10^{10}$	2,219
0,60	$1,35 \cdot 10^9$	"	"	"	"	$3,56 \cdot 10^{10}$	$6,63 \cdot 10^8$	2,036

Сопротивление СКМ и компонентов (Ом.м)

Таблица 2

Таблица 1

Значения объемной концентрации компонентов СКМ

***	Δl_0	y_{π}	2 компонента без пор		З компонента с порами			11 / 11	<u>u (u 1u)</u>
$m_{\rm c}$			$y_{\scriptscriptstyle extsf{H2}}$	y_{c2}	y_{Φ}	$y_{{}_{\mathrm{H}\!3}\mathrm{\Pi}}$	$y_{c3\pi}$	g_{c3n} g_{H3n}	$g_{c3n}(g_{H3n}+g_n)$
0,40	0,112	0,227	0,614	0,386	0,047	0,464	0,262	0,565	0,379
0,42	0,124	0,195	0,595	0,405	0,055	0,466	0,284	0,609	0,430
0,45	0,164	0,073	0,565	0,435	0,064	0,509	0,354	0,695	0,608
0,50	0,185	0	0,515	0,485	0,107	0,490	0,403	0,822	0,822
0,55	0,158	0,093	0,465	0,535	0,089	0,401	0,417	1,040	0,844
0,60	0,091	0,279	0,415	0,585	0,079	0,280	0,362	1,293	0,648

 $(\rho_{3\pi_3})$ и его относительной линейной усадки при спекании (Δl_0 ; в дальнейшем — усадка) для различной массовой доли стекла (m_c) при температуре спекания 850°С (массовая доля наполнителя $m_{_{\rm H}}$ равна $1-m_c$).

Наблюдаемое уменьшение сопротивления СКМ при увеличении m_c от 0,5 объясняется ростом объемной доли пор за счет газообразования при спекании (из-за окисления входящей в состав стекла добавки AlN с выделением азота). При снижении m_c до 0,5 количество AlN уменьшается, а тугоплавких частиц наполнителя становится достаточно для формирования каналов, по которым газ эвакуируется из материала при его спекании. Поэтому в случае m_c =0,5 поры практически отсутствуют. При дальнейшем снижении m_c также наблюдается спад сопротивления СКМ. По-видимому, в этом случае поры образуются из-за недостаточной для формирования сплошной стеклянной матрицы доли стекла.

Рентгено-фазовый анализ позволил выявить в синтезируемом СКМ вновь образуемую кристаллическую фазу « α -цельзиан — алюмосиликат бария (BaO·Al₂O₃·2SiO₂)». Она сформирована на границе «стекло — наполнитель» за счет их химического взаимодействия. В отдельно спеченном при 850°С стекле α -цельзиан отсутствовал. (Образование α -цельзиана при спекании стеклокерамики обнаружено и ранее [1] также за счет частичного взаимодействия с алюмооксидным наполнителем. Однако количественная оценка его доли в СКМ не дана.)

Результаты расчетов. В соответствии с [3] сопротивление трехкомпонентного СКМ, содержащего поры, ($\rho_{3\pi}$) определяется восемью параметрами:

$$\ln \rho_{3\pi} = y_{\mu 3\pi} \ln \rho_{\mu} + y_{c3\pi} \ln \rho_{oc} + y_{\phi} \ln \rho_{\phi} + y_{\pi} \ln \rho_{\pi}, \qquad (1)$$

где $y_{_{\rm H3\pi}}, y_{_{\rm C3\pi}}, y_{_{\rm T}}, y_{_{\rm T}}$ — объемные доли наполнителя, стекла, новой фазы и пор, соответственно;

- ${\rho_{_{\rm H}}}, {\rho_{\varphi}} {\begin{array}{*{20}c} {\rm conpotub}\,{\rm ление} \,\, {\rm напо}{\rm лнителя} \,\, u} \\ {\rm новой} \,\, {\rm фазы, \,\, cooтветственнo;} \end{array}}$
- $\rho_{\rm oc}, \rho_{\rm n} \begin{array}{c} {\rm эффективное \ сопротивление \ oc-tatown or tatown or ctek, a u \ nop, \ cootbet-tatown or ctek, a u \ nop, \$

Величина ρ_{oc} отражает сопротивление стекла после ухода из него части окислов на формирование новой фазы. Такая стеклянная матрица может содержать часть исходного и часть измененного по составу стекла.

Величина ρ_{π} определяется сопротивлением газового наполнения пор и сопротивлением границы раздела «газ-стекло». Второе из них снижает ρ_{π} из-за наличия примесей и дефектов на границах.

В работе [4] показано, что величина $\rho_{\rm n}$ в СКМ зависит от температуры спекания. В исследуемом случае температура и время спекания СКМ всех составов были одинаковыми, и поэтому каждое из четырех сопротивлений в формуле (1) является одинаковым для всех составов СКМ. Из них известны $\rho_{\rm H}{=}10^{13}~{\rm OM}{\cdot}{\rm M}~[4]$ и $\rho_{\rm p}{=}5{\cdot}10^{13}~{\rm OM}{\cdot}{\rm M}$ [5, с. 182]. Величины $\rho_{\rm oc}$ и $\rho_{\rm n}$ нужно определить.

Необходимо также найти объемные доли четырех составляющих СКМ. При этом от величины объемной доли пор зависят объемные доли остальных компонентов СКМ. Величина y_{Π} может быть определена по предложенной в [2] методике. Результаты такого расчета для разных линейных усадок приведены в табл. 2.

Объемные доли $y_{{}_{\mathrm{H}3\mathrm{II}}}$
и $y_{{}_{\mathrm{C}3\mathrm{II}}}$ можно выразить через объемные доли наполнителя $(y_{\rm H2})$ и стекла $(y_{\rm c2})$ двухкомпонентного СКМ без новой фазы. Согласно формулам [2, (12) и (13)], при отсутствии пор

$$y_{\rm H} = \frac{1}{\frac{m_{\rm c}}{m_{\rm H}} \cdot \frac{p_{\rm H}}{p_{\rm c}} + 1};$$

$$y_{\rm c2} = \frac{1}{\frac{m_{\rm H}}{m_{\rm c}} \cdot \frac{p_{\rm c}}{p_{\rm H}} + 1};$$
(3)

где $p_{_{\rm H}}$, $p_{_{\rm C}}$ — плотность наполнителя и стекла, соответственно.

Результаты вычислений приведены в табл. 2. При расчете принимались $p_{\rm H}$ =3,70 \cdot 10³ кг/м³ [2] и p_{c} =3,93·10³ кг/м³ (определена пикнометрически с применением ксилола).

Для определения $y_{{}_{\mathrm{H3n}}}$ и $y_{{}_{\mathrm{c3n}}}$ рассмотрим модельную схему изучаемого СКМ, представленную на рис. 1. Здесь наполнитель, стекло, кристаллическая фаза и поры условно изображены в виде соответствующих объемных долей. Расходуемые объемные доли стекла и наполнителя при образовании новой фазы обозначены через Δy_c и Δy_{μ} , соответственно.

Из рисунка видно, что

$$\begin{array}{l} y_{\rm H3\Pi} = y_{\rm H2\Pi} - \Delta y_{\rm H}; \\ y_{\rm c3\Pi} = y_{\rm c2\Pi} - \Delta y_{\rm c}, \end{array}$$
(4)

где $y_{_{\rm H2\Pi}}$ = $(1-y_{_{\rm II}})y_{_{\rm H2}}$ и $y_{_{\rm C2\Pi}}$ = $(1-y_{_{\rm II}})y_{_{\rm C2}}$ – объемные доли наполнителя и стекла [2] двухкомпонентного пористого материала, соответственно (рис. 1, δ).

Поскольку в общем случае $\Delta y_c \neq \Delta y_{_{\rm H}}$, введем нормирующий множитель k, который отражает соотношение в расходовании исходных компонентов в процессе образования новой фазы. Тогда в составе новой фазы $k=\Delta y_{\rm H}/y_{\rm p}$ — объемная доля наполнителя; $1-k=\Delta y_{\rm c}/y_{\rm p}$ — объемная доля расходуемого материала⁺стекла (SiO₂ и BaO).



Плотность кристаллической фазы можно выразить через k:

$$p_{\phi} = k p_{H\phi} + (1-k) p_{c\phi},$$
 (6)
сде $p_{+}, p_{+} =$ плотность наполнителя и стекла в со-

где $p_{{}_{\mathrm{H}}\!\varphi}$, $p_{{}_{\mathrm{C}}\!\varphi}$ ставе новой фазы.

Величина $p_{c\phi}$ не равна плотности исходного и остаточного стекла из-за отличия составов. Из (6) следует, что

$$p_{c\phi} = \frac{p_{\phi} - kp_{H\phi}}{1 - k} \,. \tag{7}$$

Выразим k, используя формулу (2). Заменим отношение $m_{\rm c}/m_{\rm H}$ на отношение молекулярных масс части стекла (BaO·2SiO₂) и наполнителя (Al₂O₃), расходуемых при образовании новой фазы - $M_{\rm cd}/M_{\rm Hd}$. Предположив, что $p_{\rm Hd}$ = $p_{\rm H}$, получим окончательно:

$$k = \frac{p_{c\phi}}{\frac{M_{c\phi}}{M_{H\phi}}} \cdot p_{H} + p_{c\phi}$$
(8)

С учетом (8) после преобразований формула (7) принимает вид

$$p_{\rm c\phi} = \frac{\frac{M_{\rm c\phi}}{M_{\rm H\phi}} p_{\rm H} p_{\phi}}{\frac{M_{\rm c\phi}}{M_{\rm H\phi}} p_{\rm H} - p_{\phi} + p_{\rm H}}.$$
(9)

При расчете использовалось значение $p_{\rm d}$ $3,24 \cdot 10^3$ кг/м³ [5, с. 181]. Тогда p_{cb} = $3,10 \cdot 10^3$ кг/м³. По формуле (8) найдено значение k=0,238.

С учетом (4) и (5) формулу (1) можно выразить следующим образом:

$$\ln \rho_{3\pi} = [(1 - y_{\pi})y_{\mu 2} - ky_{\phi}] \ln \rho_{\mu} + [(1 - y_{\pi})y_{c2} - (1 - k)y_{\phi}] \ln \rho_{oc} + y_{\phi} \ln \rho_{\phi} + y_{\pi} \ln \rho_{\pi}.$$
(10)

Здесь остались неизвестными величины $\rho_{\rm u}, \rho_{\rm oc},$ $y_{{}_{\mathrm{H}\!3\!\mathrm{II}}},\,y_{{}_{\mathrm{C}\!3\!\mathrm{II}}}$ и $y_{{}_{\mathrm{O}\!}}$.

Определим долю новой фазы. Преобразуем (10) к виду

$$ln \rho_{3\pi} = ln \rho_{2\pi} + y_{\phi} [ln \rho_{\phi} - k ln \rho_{H} - (1-k) ln \rho_{oc}],$$
 (11)
причем

1

$$\ln \rho_{2\pi} = (1 - y_{\pi}) \ln \rho_2 + y_{\pi} \ln \rho_{\pi}; \qquad (12)$$

$$n\rho_{2} = y_{H2} ln\rho_{H} + y_{c2} ln\rho_{oc} .$$
 (13)

Из (11) следует, что

$$y_{\phi} = \frac{\ln \frac{\rho_{3\pi}}{\rho_{2\pi}}}{\ln \rho_{\phi} - k \ln \rho_{\mu} - (1-k) \ln \rho_{oc}},$$
(14)

и тогда при $y_{\pi}=0$

$$y_{\phi} = \frac{\ln \frac{\rho_3}{\rho_2}}{\ln \rho_{\phi} - k \ln \rho_{\rm H} - (1-k) \ln \rho_{\rm cc}} \,. \tag{15}$$

Технология и конструирование в электронной аппаратуре, 1998, № 3-4

Теперь для двух составов СКМ определим объемную долю новой фазы $y^{\rm n}_{\rm \phi}$ по величине плотности СКМ.

Можно воспользоваться тем, что плотность α -цельзиана (p_{ϕ}) ощутимо отличается от плотности наполнителя ($p_{\rm H}$ =3,70·10³ кг/м³) и стекла ($p_{\rm c}$ =3,93·10³ кг/м³) и составляет 3,24·10³ кг/м³ [5, с. 181].

Плотность исследуемого трехкомпонентного пористого СКМ, содержащего новую фазу, можно представить формулой

 $p_{3\pi} = [(1 - y_{\pi})y_{\mu 2} - ky_{\phi}]p_{\mu} + \\ + [(1 - y_{\pi})y_{c2} - (1 - k)y_{\phi}]p_{oc} + y_{\phi}p_{\phi} + y_{\pi}p_{\pi}, \quad (16)$ где p_{oc}, p_{π} – плотность остаточного стекла и пор, соответственно.

Поскольку плотность пор пренебрежимо мала по сравнению с плотностью компонентов СКМ, это выражение можно преобразовать к виду

$$p_{3\pi} = (1 - y_{\pi})p_2 + y_{\phi}[p_{\phi} - kp_{\mu} - (1 - k)p_{oc}],$$
 (17)
где

$$p_2 = y_{\rm H2} p_{\rm H} + y_{\rm c2} p_{\rm oc}. \tag{18}$$

$$y_{\phi}^{\pi} = \frac{p_{3\pi} - (1 - y_{\pi})p_2}{p_{\phi} - kp_{\pi} - (1 - k)p_{oc}}.$$
 (19)

В рассматриваемой стеклокерамике y_{ϕ} значительно меньше объемной доли стекла. Это обусловлено тем, что стеклокерамика содержит большую долю стекла, и на границе «матрица – наполнитель» первые образуемые при спекании порции новой фазы начинают препятствовать диффузии компонентов для формирования последующих порций. Постепенно этот процесс затухает. По этой причине величина $p_{\rm oc}$ мало отличается от величины экспериментально найденной плотности стекла $p_{\rm c}$. Поэтому при расчете p_2 по формуле (18) вместо $p_{\rm oc}$ можно использовать значение p_c .

Следует отметить, что для сопротивления, в отличие от плотности, подобного совпадения величин ρ_{oc} и ρ_{c} может не наблюдаться, поскольку здесь сказывается даже небольшое различие в составе стекла. Поэтому важно определить именно ρ_{oc} .

Полученные значения плотности и y_{ϕ}^{n} сведены в **табл. 3**. Для остальных составов СКМ предпочтительнее находить y_{ϕ} по формуле (14), т. к. при этом требуется минимум экспериментов. Кроме того, при определении y_{ϕ} по величине плотности для малых значений возрастает погрешность расчета.

Таблица З

Значения объемной концентрации новой фазы

111	y_{π}	Γ	u_1^{Π}		
m _c		$p_{\phi}[5]$	p_2	$p_{3\pi}$	Эф
0,50	0	$3,24 \cdot 10^3$	$3,812 \cdot 10^3$	$3,744 \cdot 10^3$	0,107
0,55	0,093	$3,24 \cdot 10^3$	$3,823 \cdot 10^3$	$3,411 \cdot 10^3$	0,089

Теперь можно определить сопротивление остаточного стекла ρ_{oc} и двухкомпонентного беспористого СКМ ρ_2 . Из формул (13) и (15) получим:

$$\ln \rho_{\rm oc} = \frac{\ln \rho_3 + y_{\phi} k \ln \rho_{\rm H} - y_{\rm H2} \ln \rho_{\rm H} - y_{\phi} \ln \rho_{\phi}}{y_{\rm c2} - (1 - k) y_{\phi}}.$$
 (20)

При $y_{\rm n}$ =0 получено значение $\rho_{\rm oc}$ =6,52·10⁸ Ом·м. Величины $\rho_{\rm oc}$ для остальных составов СКМ определим по формуле, полученной из (10):

$$\ln\rho_{\rm cc} = \frac{\ln\rho_{3\Pi} - \left[(1 - y_{\Pi})y_{\rm H2} - ky_{\rm ch} \right] \ln\rho_{\rm H} - y_{\rm ch} \ln\rho_{\rm ch} - y_{\Pi} \ln\rho_{\Pi}}{(1 - y_{\Pi})y_{\rm c2} - (1 - k)y_{\rm ch}},$$
(21)

При этом необходимо предварительно определить $y_{\rm d}$ для каждого состава, а также величину $\rho_{\rm n}$.

Расчет показал, что для разных составов СКМ значения ρ_{oc} отличаются от ранее полученного менее чем на 1%. Различие может быть обусловлено слабым влиянием количественного и качественного состава стекла на его сопротивление при изменении объемных долей стекла и α -цельзиана.

Найденное значение ρ_{oc} позволяет определить по формуле (13) величину ρ_2 для разных составов СКМ (табл. 1).

Из формул (14) и (12) следует, что

$$\ln \rho_{2\pi} = \ln \rho_{3\pi} - y_{\phi} [\ln \rho_{\phi} - k \ln \rho_{\mu} - (1 - k) \ln \rho_{oc}]; \quad (22)$$

$$\ln \rho_{\pi} = \frac{\ln \rho_{2\pi} - (1 - y_{\pi}) \ln \rho_2}{y_{\pi}} \,. \tag{23}$$

При $m_c=0,55$ получено: $\rho_{2\pi}=1,46\cdot10^{10}$ Ом·м и $\rho_{\pi}=2,25\cdot10^4$ Ом·м (табл. 1). Значение ρ_{π} одинаково для всех составов СКМ и сопоставимо с определенными ранее [4] для разных температур спекания в двухкомпонентном СКМ на основе другого стекла: $(2,21...4,27)\cdot10^4$ Ом·м.

Найденная величина ρ_n дает возможность найти значения ρ_{2n} для остальных составов СКМ по формуле (12). Результаты расчета внесены в табл. 1.

Теперь можно определить y_{ϕ} по формулам (14) и (15). Результаты этого расчета представлены в табл. 2. Из табл. 2 и 3 видно, что $y_{\phi} = y_{\phi}^{\Pi}$ для СКМ двух составов: $m_c = 0,5$ и $m_c = 0,55$.

Полученные значения y_{ϕ} и *k* позволяют определить по формулам (4) и (5) объемные доли наполнителя и стекла в трехкомпонентном СКМ с новой фазой (табл. 2).

Таким образом, найдены все параметры, определяющие сопротивление изучаемого СКМ. Контрольный расчет ρ_{3n} с помощью (1) дает значения, совпадающие с величинами ρ_{3n3} , приведенными в табл. 1. Такой же результат получен и при расчете ρ_{3n} по формуле (10).

Схема связи параметров. На рис. 2 для наглядности изображена схема взаимосвязи восьми параметров (определяющих сопротивление изучаемого СКМ) с экспериментальными и расчетными величинами, используемыми в данной работе. Приведенные связи соответствуют полученным расчетным формулам.

Для упрощения на схеме не показаны связи сопротивлений и объемных долей компонентов СКМ (обведенных двойным квадратом) с сопротивлением композиционного материала $\rho_{3\pi}$. Кроме того, опущены связи, используемые при расчете величин ρ_2 , $\rho_{2\pi}$ и p_2 . Они заменены ссылками на соответствующие формулы. На приведенной схеме стрелки направлены от используемого к рассчитываемому параметру. Пунктиром обведены сопротивления ρ₂,



Рис. 2. Схема связи параметров СКМ

 $\rho_{2\pi}$ и $\rho_{3\pi}$, подлежащие сопоставительному анализу, который приведен ниже. Окружностью обведены экспериментальные величины, квадратом — расчетные.

Обсуждение результатов. Из табл. 1 видно, что сопротивление двухкомпонентного беспористого СКМ более чем в 10⁶ раз выше сопротивления пор. Поэтому даже небольшая доля пор приводит к ощутимому снижению сопротивления материала. К уменьшению сопротивления двухкомпонентного СКМ приводит также и увеличение доли стекла, т. к. сопротивление последнего на четыре порядка ниже сопротивления наполнителя.

Трехкомпонентный пористый материал по сравнению с двухкомпонентным имеет более высокое сопротивление, т. к. у α -цельзиана по сравнению со стеклом и наполнителем сопротивление выше. Эффект от зарождения α -цельзиана при синтезе СКМ хорошо виден из отношений $\rho_{3п9} / \rho_{2n}$, представленных в табл. 1. Здесь мы наблюдаем зависимость от m_c , аналогичную зависимости $y_{\phi}(m_c)$ (табл. 2). Это означает, что большему содержанию α -цельзиана сопротивление сопротивление сопротивления СКМ.

Чтобы понять причину уменьшения y_{ϕ} и отношения $\rho_{3_{119}}/\rho_{2_{11}}$ с ростом содержания пор, рассмотрим модель изучаемого СКМ (рис. 1). Из рис. 1, *а* и б видно, что появление пор приводит к уменьшению толщины стекла, окружающего наполнитель, поскольку часть его уходит на обволакивание пор. При этом чем больше $y_{\rm n}$, тем тоньше стекло вокруг оксида алюминия. Это должно привести к некоторому ограничению диффузии окислов из стекла к оксиду алюминия для образования α -цельзиана. Поэтому $y_{\rm d}$ с ростом $y_{\rm n}$ снижается.

Из рис. 1, *в* видно, что при формировании новой фазы вокруг оксида алюминия уменьшается толщина остаточного стекла вокруг α-цельзиана. Она может стать настолько малой, что количество окислов в ней будет недостаточным для формирования относительно толстого слоя кристаллической фазы.

Учитывая, что при появлении пор стекло распределяется между ними и наполнителем, зависимость отношения $y_{c3\pi}/(y_{H3\pi}+y_{\pi})$ от m_c аналогична $y_{\phi}(m_c)$. Это подтверждается данными, приведенными в табл. 2.

Другой причиной снижения $y_{\rm ch}$ (а следовательно, и $\rho_{3\rm n}/\rho_{2\rm n}$) при $m_{\rm c}$ >0,5 и $m_{\rm c}$ <0,5 является величина соотношения $y_{\rm c3n}$ и $y_{\rm H3n}$. При значениях $m_{\rm c}$ порядка 0,5 $y_{\rm c3n} \approx y_{\rm H3n}$. Превалирование одной из объемных долей приводит к снижению другой. Повидимому, эти случаи менее благоприятны для формирования новой фазы.



Рис. 3. Зависимость сопротивления двух- (1) и трехкомпонентного (2) СКМ от объемной доли пор

На **рис. 3** показано влияние пор на сопротивление двух- и трехкомпонентного СКМ (увеличение доли стекла обозначено стрелками). Отсюда видно, что при одинаковой пористости большей доле стекла (нижняя ветвь кривой) соответствует меньшая величина сопротивления СКМ.

Проведенные исследования показывают, что сопротивления четырех составляющих СКМ (стекла, наполнителя, кристаллической фазы и пор) ощутимо отличаются друг от друга, особенно сопротивления новой фазы и пор — примерно в 10⁹ раз. Это объясняет особенно сильную зависимость сопротивления $\rho_{\rm 3n}$ от содержания пор.

Выполненная работа показывает путь решения поставленных задач, нацеленных на больший объем расчетов и меньший объем экспериментов. Полученные результаты могут быть полезными при разработке подобных СКМ и аналогичных композиционных материалов, а также для выполнения расчетов свойств композитов сложного состава с учетом структурных параметров.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Shimada Y., Utsumi K. et al. Firing low temperature multilayer glass-ceramic substrate // JEEE Transactions on components, hybrids and manufacturing technology. – 1983. – CHMT-6, N 4. – P. 382–388.

2. Дмитриев М. В. Влияние концентрации компонентов и пор на диэлектрическую проницаемость стеклокерамики // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 1997. — № 4. — С. 34—38.

3. Lichtenecker K., Rother K. Die herleitung des logarithmischen mischungsgesetzes des allgemeinen prinzipien der stationaren stromung // Physikalishe zeitschrift. – 1931. – Bd 32, N 6. – S. 3255–3267.

4. Дмитриев М. В. Влияние концентрации компонентов и пор на электросопротивление стеклокерамики // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 1998. — № 2. — С. 43—47.

5. Балкевич В. Л. Техническая керамика. – М. : Стройиздат, 1984.

НАУЧНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ЦЕНТРЫ СНГ

планар

МНОГОКАНАЛЬНЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ ГЕНЕРАТОР ИЗОБРАЖЕНИЙ ЭМ-5089В

Предназначен для экспонирования металлизированных фотошаблонов (ФШ). Осуществляет формирование слоя ФШ за время, не зависящее от сложности его описания. Оснащен системой совмещения, позволяющей производить экспонирование в режиме двойного маскирования. Работает по принципу растровой развертки луча лазера с помощью электрооптического устройства.

Погрешность расположения элементов	100 нм
Размер минимального элемента	800 нм
Адресная сетка	25 нм, 50 нм
Неровность края:	
— при дискретности адресации 25 нм	50 нм
— при дискретности адресации 50 нм	100 нм
Совмещаемость комплекта шаблонов (2)	100 нм
Воспроизводимость размеров (3)	50 нм
Погрешность размеров	50 нм
Время экспонирования площади размерами 100×100 мм:	
— при дискретности адресации 25 нм	60 мин
— при дискретности адресации 50 нм	30 мин
Размеры области экспонирования	200×200 мм

ІАЛЬНЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ УСТАНОВКА СОВМЕЩЕНИЯ РИЗОБРАЖЕНИЙ И ЭКСПОНИРОВАНИЯ ЭМ-5026Б

> Предназначена для совмещения изображения фотошаблона с изображением на нижней стороне полупроводниковой пластины и переноса изображения с фотошаблона на верхнюю сторону пластины контактным экспонированием фоторезистивного слоя пластины при фотолитографических процессах изготовления интегральных микросхем и полупроводниковых приборов.

Производительность (при времени эк-	
спонирования 20 с)	10 пластин/ч
Погрешность совмещения	
по координатам Х и У	±2,0 мкм
Фотолитографический предел разре-	
шения	1,0 мкм
Диапазоны рабочих длин волн	225260 нм
-	280335 нм
	350450 нм
Неравномерность освещенности рабо-	
чего поля диаметром 100 мм	5%
Размеры обрабатываемых пластин:	
диаметр	76 мм
толщина	0,30,65 мм
Отклонение от плоскостности рабо-	
чей поверхности при вакуумном	
креплении	≤4 мкм
Размеры фотошаблонов	3×3" (76×76 мм)
	4×4" (102×102 мм)
	5×5" (127×127 мм)
Толщина фотошаблонов	3 мм
Экспонирование контактное, усилие сж	катия регулируется.
-	

Технология и конструирование в электронной аппаратуре, 1998, № 3-4