

多孔 Si₃N₄ 高温有氧环境下介电性能试验研究

Study of Dielectric Properties of Porous Silicon Nitride Under High Temperature and Aerobic Condition

航天材料及工艺研究所 陈聪慧 何凤梅 李琦 杨景兴 胡子君 黄娜

[摘要] 提出高温有氧环境下介电性能测试方案,并对多孔 Si₃N₄ 材料进行了 7~18GHz 高温有氧介电性能测试,得到了相应的随温度和频率变化数据及曲线。结果表明测试方案有效可行,测试结果可见,在 7~18GHz 频段,测试频率对多孔 Si₃N₄ 材料的介电性能测试结果无明显影响。同时,在升温过程中,介电常数逐渐增加,增幅不大;损耗角正切增加较快,这与高温电子电导损耗及杂质离子电导损耗增大有关。

关键词: 多孔 Si₃N₄ 高温有氧 介电性能

[ABSTRACT] Dielectric properties testing proposal under high temperature and aerobic condition is brought forward. Testing of porous silicon nitride under the frequencies of 7~18GHz is carried out, and data and curve with temperature and frequency change are obtained. It proves that the testing proposal is available. Results show that testing frequencies have no dominant effect on the dielectric properties of porous silicon nitride under the frequency of 7~18GHz. Dielectric constant grows mildly with temperature rising, but loss tangent increases quite fast, which relates to the conductance loss accretion of electron and impurity hydronium.

Keywords: Porous silicon nitride Under high temperature and aerobic condition Dielectric property

多孔 Si₃N₄ 具有高强度、高模量、高可靠性,介电常数和损耗角正切比较低,且在较宽温度区间内变化不大,是一种非常重要的天线罩(窗)热透波材料^[1-3]。与传统的飞行器相比,新型飞行器的飞行速度快,高温有氧环境下飞行时间长,因此,对天线罩(窗)热透波材料提出了更为苛刻的要求。目前,国内无氧环境下的高温介电性能测试已较为成熟,而有氧环境下的相关测试研究较少,但是,高温有氧环境下的多孔 Si₃N₄ 介电参数更能真实的反映其使用性能,所以,对它的高温有氧介电性能测试进行研究具有重要的意义。

1 试验

1.1 试验方案的确定

要获得典型透波材料高温有氧环境下介电性能随

温度和频率变化规律,传统的方法就是先建立一个有氧环境介电性能测试系统,直接把透波材料放入腔体进行高温介电性能测试,这一方法存在以下难点。(1)在高温有氧环境下被测材料表面可能将与氧气发生反应形成新的物质,与材料内部材料构成不均匀材料。需要建立不均匀材料的测试物理模型,明确其表征方法,为测试方法及测试系统提供依据,并且该方法的测试误差很难评定。(2)高温测试腔体和传感器在要求的测试温度和有氧环境下使用,必须考虑形状结构和微波表面电阻率的热稳定性,使用过程中测试传感器还需要达到一定的微波性能要求才能对材料复介电常数进行准确测试。(3)要保证准确测试高温有氧条件的介电性能,必须考虑测试系统在有氧环境的稳定性与均温性、热匹配与热微波匹配、系统结构的可靠性与加热效率等问题。(4)传感器在有氧高温环境下,其微波性能将发生变化,为排除该变化对测试的影响,需要开展有氧环境下变温校准技术研究。由此分析可见,要先建立一套高温有氧介电性能测试系统,才能实现材料有氧条件下的高温介电性能测试分析,实现成本很高,并且难度相当大。

基于国内现有的硬件水平,本文提出采用等效的方法,即先对样品进行有氧高温处理,再放入现有的高温无氧介电性能测试系统进行变温测试,获得相应的介电性能随温度和频率的变化规律的实验方案。

国内现有的高温介电性能测试系统中,以航天 703 所与电子科技大学合作研发的 7~18GHz/ 室温 ~1600℃ 的高 Q 腔法测试系统技术较为成熟。因此选用该测试系统,进行高温有氧环境下的介电性能测试方法研究。

1.2 试验材料的选取

本试验采用多孔氮化硅(Si₃N₄)材料,制备了 3 个介电样品,编号分别为 1#、2#、3#,微成分分析样品 2 个小样分别为 1#-1、2#-1,热失重-差示扫描量热(TG-DSC)试样试验中的样品为 4#-1。上述样品均取于同一块毛坯,密度均值为 1.44~1.45g/cm³,气孔率大约 56%。

1.3 试验过程

为了排除吸潮和样品加工及传递时的污染对样品性能的影响,先对样品进行超声波清洗,然后放入 150℃ 炉内恒温 2 小时烘干,降温后测量样品的厚度、直径、重量等参数,计算相应的密度,放入干燥器备用。

对 1#、2#、3# 样品进行了室温介电性能测试。

1# 样品未进行氧化处理,直接进行高温介电性能测试。

其他样品均放入有氧气氛马弗炉中,并进行恒温氧化处理。2#、2#-1 样品处理温度为 800℃,3# 样品处理温度为 1000℃。各样品升温速率均为 10℃/min,恒温时间为 1 小时,降温后 2#、3# 样品立即进行无氧环境高温介电性能测试,获得不同氧化温度多孔 Si₃N₄ 材料的高温介电性能数据。

对 1#-1、2#-1 样品进行微成分分析,对 4#-1 样品进行 TG-DSC 分析。

2 结果及讨论

2.1 介电性能

(1) 室温介电性能。

对 1#、2#、3# 样品室温 9.2GHz 下介电性能测试结果如表 1。

表1 室温介电性能测试结果

样品编号	测试频率 / MHz	介电常数		损耗角正切	
		一面	另一面	一面	另一面
1#	9231	2.96	2.94	6.11×10^{-3}	5.61×10^{-3}
2#	9231	2.95	2.92	6.02×10^{-3}	6.04×10^{-3}
3#	9237	3.02	3.01	4.90×10^{-3}	5.51×10^{-3}

(2) 无氧环境下高温介电性能。

1# 样品 7~18GHz/RT~600℃的介电性能测试结果如图 1 所示。测试过程中材料的介电常数及损耗角正切随着温度的升高逐渐增加,600℃之前,介电常数增长约 3%,损耗角正切从 1×10^{-3} 量级增长到 1×10^{-2} 量级,同时可见频率对材料介电性能影响不大;但当温度升至 600℃以上时,材料的损耗角正切急剧增加,超出了设备的测试范围,无法得出有效数据,所以未进行 700℃以上的测试。测试后,样品暴露表面边缘略变黑。图 2 为 1# 样品测试前后对比照片。

(3) 800℃预氧化后高温介电性能。

2# 样品 7~18GHz/RT~800℃的介电性能测试结果见图 3。测试过程中介电常数及损耗角正切随温度的升高逐渐增加,800℃前,介电常数增长约 4%,损耗角正切从 1×10^{-3} 量级增长到 1×10^{-2} 量级,频率对介电测试结果影响不大;但到了 900℃,损耗角正切急剧增加,超出设备的测试范围,测不出有效数据。测试后样品暴露表面边缘变黑。图 4 为 2# 测试前后样品实物对比。

(4) 1000℃预氧化后高温介电性能。

3# 样品 7~18GHz/RT~700℃的介电性能测试结果如图 5 所示。测试过程中介电常数及损耗角正切随着

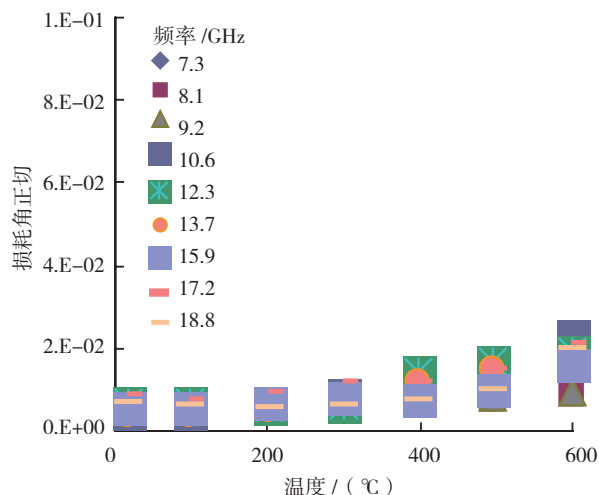
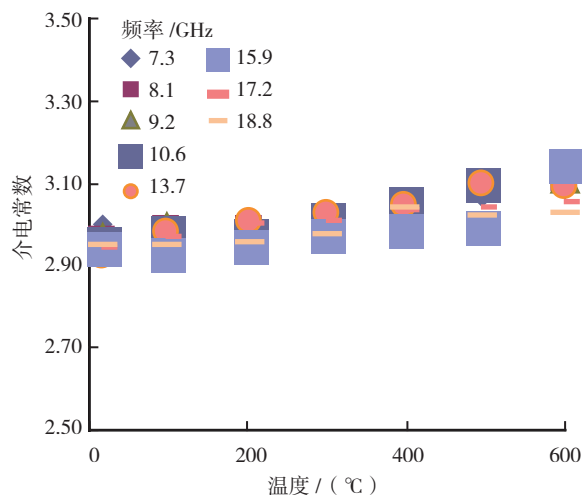


图1 无氧环境下高温介电测试结果

Fig.1 Dielectric properties testing result under high temperature and vacuum condition



图2 1#未氧化样品高温介电测试前后对比

Fig.2 Comparison of before and after high temperature testing of not oxidative sample 1#

温度的升高逐渐增加,700℃之前,介电常数增长约 4%,损耗角正切从 1×10^{-3} 量级增长到 1×10^{-2} 量级,频率对介电测试结果影响不大;但是到了 800℃,损耗角正切急剧增加,超出设备的测试范围,测不出有效数据。样品测试后,上表面边缘变黑。图 6 为 3# 测试前后样品实物对比照片。

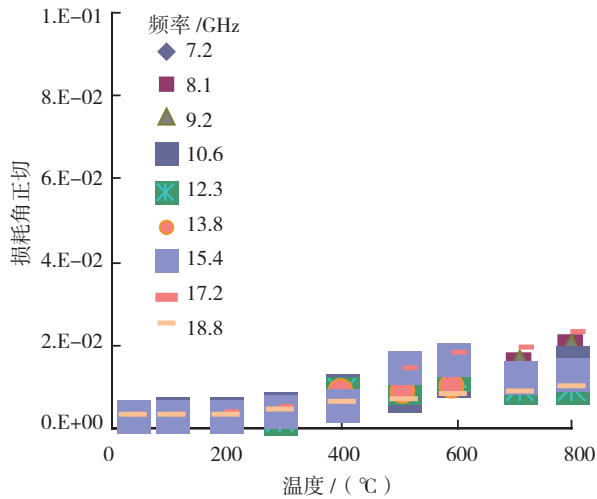
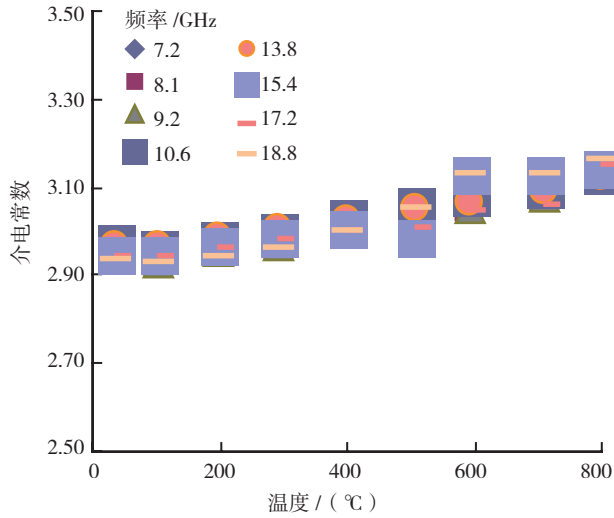


图3 800°C预氧化后高温介电测试结果

Fig.3 Dielectric properties testing result at high temperature after 800°C oxidation

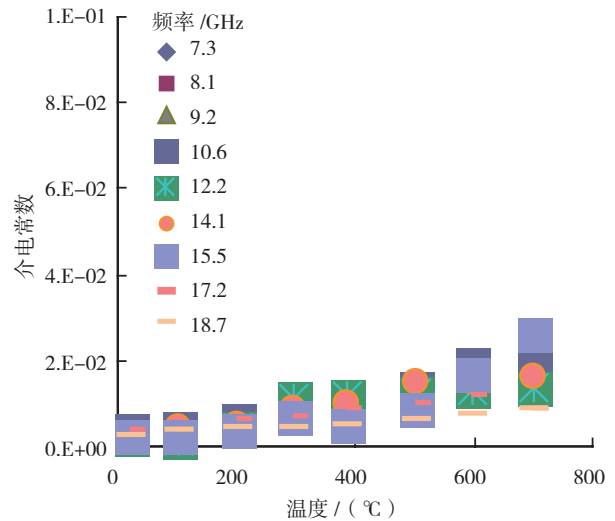
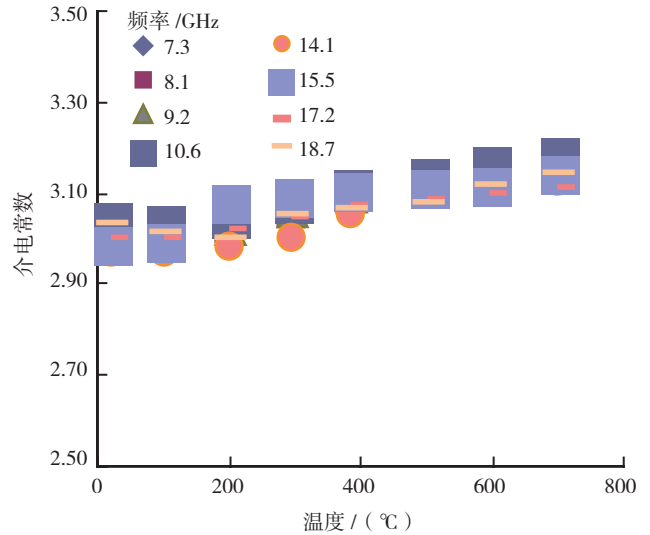


图5 1000°C预氧化后高温介电测试结果

Fig.5 Dielectric properties testing result at high temperature after 1000°C oxidation

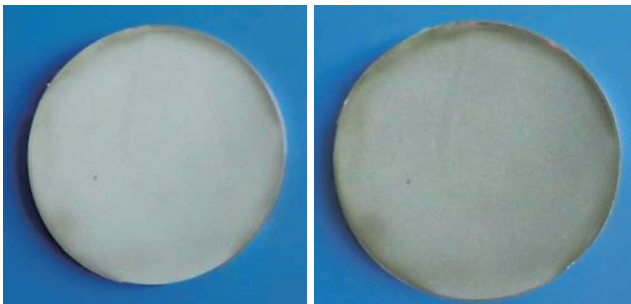


图4 800°C预氧化后样品高温介电测试前后对比

Fig.4 Comparison of before and after high temperature testing of 800°C oxidative sample

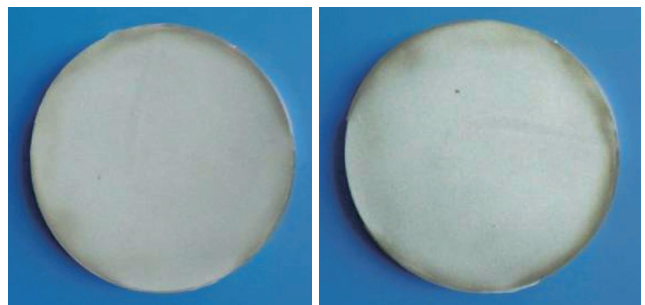


图6 1000°C预氧化后样品高温介电测试前后对比

Fig.6 Comparison of before and after high temperature testing of 1000°C oxidative sample

2.2 TG-DSC 分析

图7 为对4#-1Xz 样品空气气氛下进行TG-DSC 扫描的结果,升温速率为5°C/min。

由图中TG 曲线可见 200°C 以前,样品略微有失重 (不大于 0.2%),这是由于样品为多孔材料,易吸附空气

中的水分,这一过程中失重减小的大都是物理吸附水。400°C以后开始缓慢增重,这主要是 Si₃N₄ 的氧化过程。由 DSC 曲线可见,其升温过程主要为吸热过程。

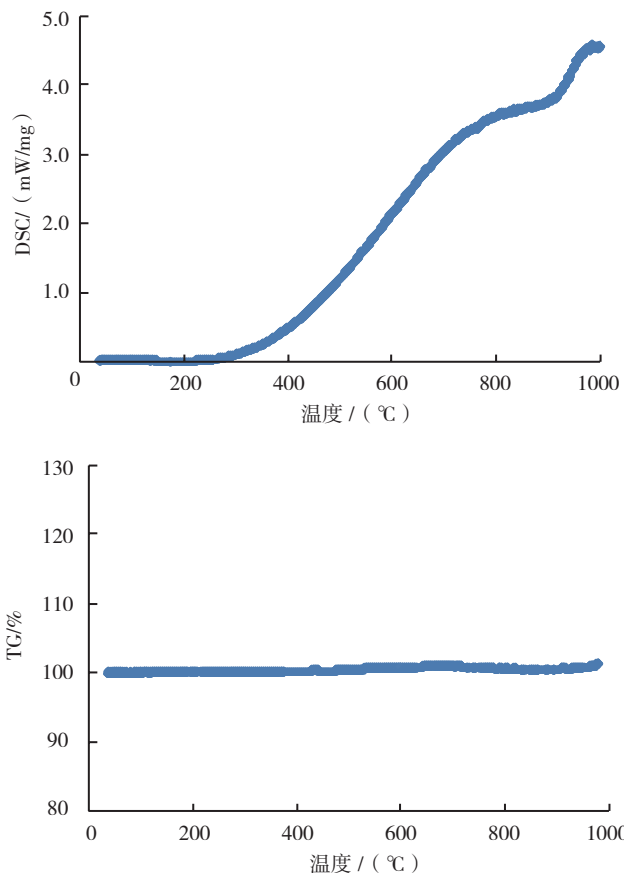


图7 TG-DSC扫描结果
Fig.7 TG-DSC result

2.3 微成分分析

由于在高温杂质离子电导损耗也是影响损耗角正切的重要因素,采用清华大学 ICP 分析仪对 1#-1、2#-1 样品进行微成分分析,获得了 Na、K、Li、Ca、Mg、Fe 和 SiO₂ 等重点微成分的定量分析结果,如表 2。

表2 样品微成分分析结果

微成分 /%	K	Na	Ca	Mg	Fe	SiO ₂
1#-1 (RT)	0.041	0.087	0.0043	0.0016	0.040	0.6
2#-1 (800°C)	0.047	0.10	0.0024	0.0029	0.030	2.3

由表 2 可知, SiO₂ 含量较多,且随着温度升高 Si₃N₄ 氧化, SiO₂ 含量增加。杂质离子含量也较高,其中, Na 离子含量最大,其次是 K 离子和 Fe 离子,再次是 Ca 离子。

2.4 讨论

测试结果可见,材料的介电常数随着温度的升高逐渐增加,增幅不大,小于 5%;但是到高温,损耗角正切急剧增加,超出设备的测试范围,测不出有效数据。

根据热透波材料热电行为的建模分析^[4],固态热透波材料的介电损耗角正切 $\tan \delta$ 主要包括弛豫损耗和电导损耗,即:

$$\tan \delta = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)[1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \cos \frac{\pi\alpha}{2}]}{\epsilon_s [1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\pi\alpha}{2}] + \epsilon_\infty [(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\pi\alpha}{2} + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}]} + \frac{4e^2 \sqrt{m_e} (\frac{2\pi k}{h^2})^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} \exp(\frac{-E_g}{2kT})}{\omega \epsilon' \epsilon_0 \nu_e} + \frac{N_{ma} q^2 \delta^2 \nu_0}{6kT \omega \epsilon' \epsilon_0} e^{-\frac{U_1}{kT}} + \frac{N_0 q^2 \delta^2 \nu_0}{6kT \omega \epsilon' \epsilon_0} e^{-\frac{W}{kT}} e^{-\frac{U_2}{kT}}$$

式中,第 1 项为弛豫损耗,第 2 项为电子电导损耗,第 3 项为杂质离子电导损耗,第 4 项为本征缺陷电导损耗。

由于 Si₃N₄ 禁带宽度相对较小,在高温情况下以电子电导损耗为主,损耗值较大,且随着温度的增加而增大。其次,本文采用的多孔 Si₃N₄ 样品的杂质离子含量较高,杂质离子的电导损耗的影响也不能忽视,杂质离子的电导损耗随着温度的升高而增加。由此可见, Si₃N₄ 的高温介电性能随温度升高损耗增速过快,与电子电导损耗及杂质离子电导损耗的增大都有密切的关系。

3 结论

(1) 直接把样品放入有氧环境下进行高温介电性能测试实现难度较大,成本较高。基于国内现有的硬件水平,本文提出了先进行氧化处理再进行高温测试的等效方法,该方法能有效得获得材料高温有氧环境下的介电性能测试结果。

(2) 高温有氧环境下,在 7~18GHz 频段,测试频率对多孔 Si₃N₄ 材料的介电性能测试结果无明显影响。

(3) 高温有氧环境下, Si₃N₄ 材料的介电常数随着温度的升高逐渐增加,增幅不大;但是到高温,损耗角正切急剧增加,超出设备的测试范围,测不出有效数据,这与电子电导损耗及杂质离子电导损耗的增大都有关系。

(4) 不同 Si₃N₄ 材料组成、密度、成型工艺等不尽相同,上述分析只是针对本文采用的多孔 Si₃N₄ 样品,变化规律不具有普遍性。本文所得结果旨在为研究氧化气氛对透波材料介电性能影响提供实现方法和指导。

(5) 试验反映高温有氧环境对样品的损耗角正切没有明显影响,并且 800°C 氧化对介电常数没有明显影响,但 1000°C 氧化的样品介电常数略有增加,这与密度的增大以及微成分的变化密切相关。

参考文献

[1] Petzow G, Herrmann M. Silicon nitride ceramics. Structure and bonding. Springer, Berlin, Heidelberg, 2002(102):47-167.
 [2] 陈虹,胡利明,贾光耀,等. 陶瓷天线罩材料的研究进展. 硅酸盐通报, 2002, 21(4):40-44.
 [3] 李端,张长瑞,李斌,等. 氮化硅高温透波材料的研究现状和展望. 宇航材料工艺, 2011(6):4-9.
 [4] 李仲平. 热透波机理与热透波材料. 北京: 中国宇航出版社, 2013(1):93-96.

(责编 日午)