

微波氮化硅陶瓷高温介电性能建模研究

钟汶帆, 吴孟强

(电子科技大学 微固学院 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都, 610054)

摘要:通过电介质物理和数学方法,对氮化硅陶瓷的极化机制进行了研究,将氮化硅介电常数看作是电子位移极化、离子位移极化及热离子极化3个部分的贡献总和,且成功解释了 α -Si₃N₄和 β -Si₃N₄间的介电常数差。研究发现,在微波条件下,介电损耗主要来源于弛豫损耗及电导损耗,分析了其在不同温度段的主要作用,且计算了介电常数温度系数。通过一些微观参数建立了氮化硅介电常数及介电损耗随温度的变化关系和影响因素模型,与实验值符合较好。

关键词:介电常数;介电损耗;氮化硅;高温;温度系数

中图分类号:TQ174.1

文献标识码:A

Dielectric Properties Modeling Studies of Silicon Nitride Ceramic in High Temperature

ZHONG Wenfan, WU Mengqiang

(State Key Lab. of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: In this paper, the polarization mechanism of the silicon nitride ceramics are studied by using dielectric physics and mathematical methods. The contribution to the dielectric constant of silicon nitride is divided into electronic displacement polarization, ionic polarization and thermal ion polarization, and explain the gap of dielectric constant between the α -Si₃N₄ and β -Si₃N₄. Understanding the dielectric loss is produced by relaxation loss and conductivity loss, then analyzing main function they played in different temperature, calculate dielectric constant temperature coefficient. Finally, modeling the influence factors and changes with temperature of the dielectric constant and dielectric loss which can fit the experiment data well.

Key words: dielectric constant; dielectric loss; silicon nitride; high temperature; temperature coefficient

0 引言

近年来,以高温天线罩和天线窗为应用背景的氮化硅陶瓷已受到广泛关注^[1],但由于实验条件难,其在高温高频下的介电性能数据报道较少,因此,有必要通过理论模型的方式对氮化硅在高温高频下的介电性能进行估计和推导。本文主要通过运用电介质理论和数学方法,对氮化硅的直流、交流介电常数、介电损耗及介电常数温度系数进行了理论推导和模型建立。

1 氮化硅的介电常数

用Drude式子^[2]表示氮化硅的介电常数为

$$\epsilon_s = 1 + \frac{N}{\epsilon_0} (\alpha_e + \alpha_a + \alpha_d) \quad (1)$$

式中: α_e , α_a , α_d 分别为电子位移极化率,离子位移极

化率及热离子极化率; N 为原胞中的离子数

单位体积内氮化硅分子数 N_s 为

$$N_s = \frac{N_A}{M} \rho \quad (2)$$

式中 N_A , M , ρ 分别为阿伏伽德罗常数,氮化硅的摩尔质量及密度。

光频下介电常数全部由电子位移极化提供^[2],则氮化硅的折射率为

$$n^2 = \frac{N_e \alpha_e}{\epsilon_0} \quad (3)$$

$$n = n_0 + \frac{dn}{dT} (T - T_0) \quad (4)$$

式中: N_e 为单位体积内自由电子数; n_0 为室温下折射率; $\frac{dn}{dT}$ 为折射率的温度变化率; T 为温度; T_0 为

收稿日期:2013-11-14

基金项目:四川省青年基金资助项目(No. JS0303001)

作者简介:钟汶帆(1989-),男,四川内江人,硕士生,主要从事氮化硅介电性能的理论研究。

室温温度。

对于离子位移极化,通过简化^[2]有

$$\alpha_n = 4\pi\epsilon_0 N_0 \frac{3a^3}{A(b-1)} f_i = \frac{N_0 Q^+ Q^-}{24K_0 a_0} f_i \quad (5)$$

式中: $N_0=14$ 为原胞中的离子数; a_0 为室温下氮化硅键长; Q^+ , Q^- 分别为正、负离子所带电荷数; b 为晶面能指数; f_i 为离子键百分率,氮化硅的 $f_i \approx 0.3$; $K_0=280$ GPa 为氮化硅弹性模量^[3]。

键长 a 随温度变化的关系式为

$$a = a_0 [1 + 3\beta_1 (T - T_0)] \quad (6)$$

键长温度系数^[4]为

$$\beta_1 = \beta_0 \times (1 - c_1 \times 10^{-3}) \quad (7)$$

式中 c_1 为实验值, β_0 为室温下键长温度系数。由于氮化硅热膨胀系数很低,可忽略其体积的变化率,进而认为 N_n 不随温度发生变化,从而得到离子位移极化:

$$\frac{1}{\epsilon_0} N_n \alpha_n = \frac{21e^2 N_n}{8K_0 a \epsilon_0} [1 + 3\beta_1] \quad (8)$$

对于热离子极化,在氮化硅中起主要作用的是碱金属杂质离子形成的转向极化^[2]:

$$\alpha_d = \frac{\mu_d^2}{3KT} = \frac{(q\delta)^2}{12KT} \quad (9)$$

式中: μ 为离子迁移率; $K=1.38 \times 10^{-23}$ J/K 为玻尔兹曼常数; δ 为势垒宽度。

氮化硅中单位体积的杂质分子数 N_d 为

$$N_d = \frac{\rho_{im} M}{m_{im}} N_a \quad (10)$$

式中 ρ_{im} 、 m_{im} 为杂质离子浓度和平均摩尔质量。

图1为不同键长变化氮化硅介电常数随温度变化。由图可看出,理论值与实验值符合较好,影响较大的主要因素是键长随温度的变化率,因此还需要对键长的温度系数进行试验验证。

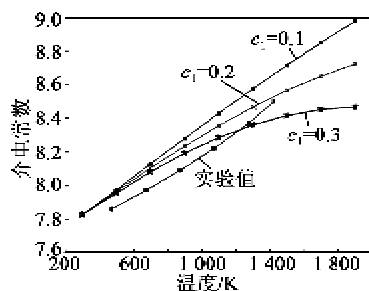


图1 不同键长变化氮化硅介电常数随温度变化

表1为不同位移极化方式对氮化硅介电常数的影响。由表可看出,离子位移极化是介电常数随温度变化的主要影响因素。在300 K时,离子位移极

化方式下 β -Si₃N₄ 的介电常数约为2.5, α -Si₃N₄ 原子层两层之间排列方向相反,使其离子位移极化贡献几乎为0。两者的介电常数差值为2.3^[5],这也从另外一个侧面验证了模型的正确性。

表1 不同位移极化对介电常数贡献

温度/K	介电常数			总介电常数
	电子位移	离子位移	热离子	
300	5.20	2.54	0.080	7.82
800	5.28	2.88	0.030	8.190
1 300	5.37	3.13	0.018	8.518
1 800	5.45	3.30	0.013	8.763

当外加电场频率很高时,氮化硅中的杂质离子的偶极转向可能会滞后于交流电场的变化频率,从而形成介电弛豫,即

$$\tau = \frac{1}{2\nu} e^{\frac{U_{ion}}{kT}} \quad (11)$$

式中: $\nu \approx 10^{13}$ Hz 为弱联系离子的振动频率; U_{ion} 为氮化硅中弱系离子的活化能。相应的复介电常数的实、虚部分别为

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \left[1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\pi\alpha}{2} \right]}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\pi\alpha}{2} + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (12)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) (\omega\tau)^{1-\alpha} \cos \frac{\pi\alpha}{2}}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\pi\alpha}{2} + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (13)$$

式中: $\alpha=0 \sim 1$ 为指数因子; ω 为外场频率; ϵ_{∞} 为光频介电常数。

由图2可看出,频率对介电常数的影响不大,且直流介电常数比交流介电常数大,但两者差距随着温度的升高逐渐降低,这是因为氮化硅偶极矩转向极化随着温度的升高而降低。

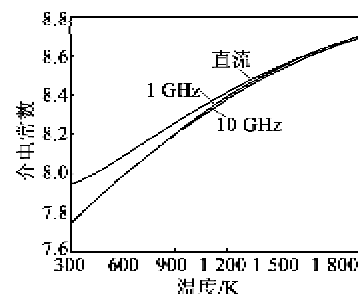


图2 直、交流介电常数随温度的变化关系

2 氮化硅的介电损耗

微波频率中,氮化硅的损耗由弛豫损耗和电子电导损耗及离子电导损耗3部分构成。

弛豫损耗来自于复介电常数的虚数部分除以实数部分,结合式(11)与图3可看出,随着频率的升高,弛豫损耗逐渐减低,但减少量较小,弛豫峰向高温区运动。

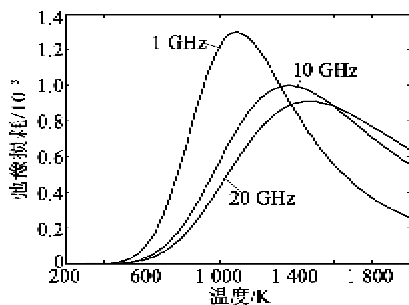


图3 不同频率下的弛豫损耗

图4为不同离子活化能对弛豫损耗的影响。由图可看出,频率10 GHz, $\alpha=0.5$ 时,弱系离子浓度为 200×10^{-6} 时,弛豫损耗随着激活能的降低而升高,另外弛豫峰向高温区运动。这是因为峰值出现在 $\omega\tau=1$ (其中 ω 为频率, τ 为弛豫时间) 时,频率一定,结合式(11)可知,活化能越高,所需达到的温度越高。

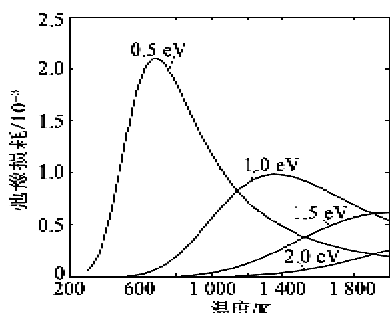


图4 不同离子活化能对弛豫损耗的影响

电导损耗来自于电子或空穴传导过程,且

$$\tan \gamma_e = \frac{4e^2 \sqrt{m_e} \left(\frac{2\pi kT}{h^3} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right)}{\nu_e \omega \epsilon_0 \epsilon} \quad (14)$$

式中: e 为电子电荷; m_e 为电子质量; k 为玻尔兹曼常数; $\nu_e \approx 10^{13}$ Hz 为电子共振频率; E_g 为氮化硅的禁带宽度,与温度近似成线性变化关系,即

$$E_g(T) = E_g(T_0) - b_3(T - T_0) \quad (15)$$

当 $T_0 = 300$ K 时,氮化硅的禁带宽度 $E_g(T_0) = 5.2$ eV, $b_3 = 2.16 \times 10^{-4}$ K $^{-1}$ [5]。

图5为不同频率下氮化硅的电子电导损耗。由图可看出,电子电导在温度较低时较小,当温度超过1800 K后急剧增大,所以在计算高温下损耗时只需考虑电子电导损耗。另外电子电导损耗与频率呈反比关系。

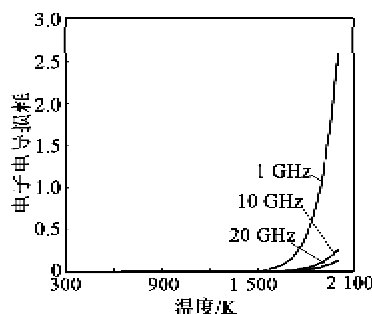


图5 不同频率下氮化硅的电子电导损耗

离子损耗来自于杂质离子的迁移,离子损耗为

$$\tan \gamma_i = \frac{N_{\text{imp}} q^2 \delta^5 \nu}{6kT\omega\epsilon} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (16)$$

图6为不同频率下氮化硅离子电导损耗。图7为10 GHz不同浓度杂质氮化硅离子电导损耗。由图6、7可看出,离子电导随着频率升高而降低,随着浓度的增加而增加。但增加速率比电子电导慢,因此只需在中温区考虑离子电导的影响。

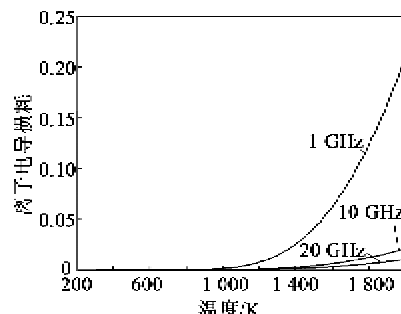


图6 不同频率下氮化硅离子电导损耗

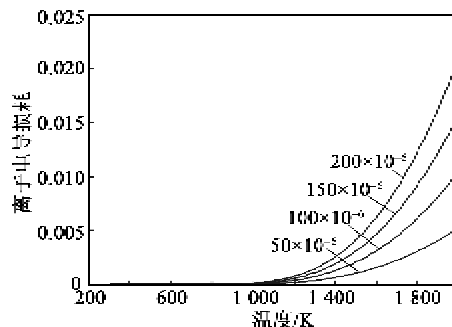


图7 10 GHz时不同浓度杂质氮化硅离子电导损耗

3 氮化硅介电常数温度系数

将式(1)对温度求偏倒数可得

$$\epsilon_0 \frac{\partial \epsilon}{\partial T} = \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_p \alpha_m + N \left[\left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial V} \right)_T \right] \quad (17)$$

化简可得介电常数温度系数^[6]为

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_p = A + B + C \quad (18)$$

$$A = -\frac{N_s \beta_2}{\epsilon_0} \left(\alpha_e + \alpha_a + \sum \frac{M \rho_{im}}{m_{im}} \alpha_T \right) \quad (19)$$

$$B = -\frac{N N_s \beta_2}{\epsilon_0} \left[\left(\frac{\partial \alpha_e}{\partial N} \right)_T + \left(\frac{\partial \alpha_a}{\partial N} \right)_T + \sum \left(\frac{M \rho_{im}}{m_{im}} \right)^2 \left(\frac{\partial \alpha_T}{\partial N} \right)_T \right] \quad (20)$$

$$C = \frac{N}{\epsilon_0} \left[\left(\frac{\partial \alpha_e}{\partial N} \right)_V + \left(\frac{\partial \alpha_a}{\partial T} \right)_V + \sum \frac{M \rho_{im}}{m_{im}} \left(\frac{\partial \alpha_T}{\partial T} \right)_V \right] \quad (21)$$

式中 β_2 为热膨胀系数, 直接计算可得 $A = -6.19\beta_2$ 。

对 B 来说有^[7-8]:

$$\left(\frac{\partial \alpha_e}{\partial N} \right)_T = \frac{\alpha_e}{3\alpha_m N} \left(b - \frac{2}{b-1} + 1 \right) (2\alpha_f - \alpha_f^+) (1 - q^*) \quad (22)$$

$$\left(\frac{\partial \alpha_a}{\partial N} \right)_T = \alpha_a \frac{(b+1)^2 - 2(b+1) + 2}{3N(b-1)} \quad (23)$$

$$\left(\frac{\partial \alpha_d}{\partial N} \right)_T = \frac{q^2 \delta}{6KT} \times \left(-\frac{1}{3} N^{-4/3} \right) \quad (24)$$

$$V = \frac{4\pi\epsilon_0}{N} \quad (25)$$

式中: α_m 为静极化率; α_f^+ , α_f^- 分别为阳、阴离子极化率; b 为晶面能指数; q^* 为有效离子电荷。计算得到 $B = 11.15\beta_2$ 。

对 C 来说, 电子和离子极化对温度依赖性^[8]可表示为

$$\left(\frac{\partial \alpha_e}{\partial T} \right)_V = Rk_y \left(\frac{\partial \alpha_e}{\partial V} \right)_T \left[\frac{V}{\alpha_e} \left(\frac{\partial \alpha_e}{\partial V} \right)_T - 1 \right] \quad (26)$$

$$\left(\frac{\partial \alpha_e}{\partial T} \right)_V = \frac{12\alpha_e \pi \epsilon_0 K R_0}{A q^2} \left(\frac{3.15}{z-1} P - Q \right) \quad (27)$$

$$P = \frac{(b^2 + 2b + 7)(b + 2)^2}{(b - 1)^3} \quad (28)$$

$$Q = \frac{(b + 1)(b + 2)}{b - 1} \quad (29)$$

$$\left(\frac{\partial \alpha_d}{\partial T} \right)_V = -\frac{q^2 \delta^2}{12KT^2} \quad (30)$$

式中: R 为理想气体常数; k_y 为等温压缩系数, 这里 $k_y \approx 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$; P 和 Q 为势参数中排斥项导数; z 为最近邻原子数。结合式(5)、(27)计算得到 $C = 7.14 \times 10^{-4}$ 。

综上可得介电常数温度系数为

$$\frac{1}{\epsilon} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{\epsilon} (A + B + C) \quad (31)$$

由式(31)可得介电常数的温度系数为 $9.1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 结合图 1, 计算出介电常数温度系数约为 $8.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 与计算值符合较好。

从式(19)~(21)看出, A 、 B 两项中只有热膨胀系数与温度有关, 其他参数都是物质本身属性, 变化不大, 故整体上与热膨胀系数在同一数量级; 引起介电常数变化的主要部分是离子极化部分, 而 C 项中 $\left(\frac{\partial \alpha_a}{\partial T} \right)_V$ 最大, 符合微观上分析。

4 结论

1) 对氮化硅静态介电常数建立模型, 了解了不同极化方式对介电常数的影响, 与实验值拟合较好。

2) 了解了不同介电损耗的机制和影响因素以及对总体损耗的影响, 展示了其值随温度和频率的变化关系。

3) 通过模型计算出介电常数温度系数, 与实验值吻合较好, 从而从微观上了解介电常数温度系数与各参数的关系。

参考文献:

- [1] 沈强, 陈斐, 闫法强, 等. 新型高温陶瓷天线罩材料的研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(9): 1-4.
- [2] 李翰如. 电介质物理[M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1990.
- [3] 何利华, 张漠杰. 可控密度氮化硅在导弹天线罩上的应用[J]. 制导与引信, 2007, 28(1): 33-36.
- [4] GUPTA R, BURNETT J H, GRIESMANN U, et al. Absolute refractive indices and thermal coefficients of fused silica and calcium fluoride near 193 nm[J]. Applied Optics, 1998, 37(25): 5964-5968.
- [5] 沈强, 陈斐, 闫法强, 等. 新型高温陶瓷天线罩材料的研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(9): 1-4.
- [6] BOSMAN A J, HAVINGA E E. Temperature dependence of dielectric constants of cubic ionic compounds [J]. Physical Review, 1963, 129(4): 1593.
- [7] HAVINGA E E, BOSMAN A J. Temperature dependence of dielectric constants of crystals with NaCl and CsCl structure [J]. Physical Review, 1965, 140(1A): A292.
- [8] KIM E S, YOON K H. Microwave dielectric properties of $(1-x)\text{CaTiO}_3-x(\text{Li}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})\text{W}_2\text{O}_6$ ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(14): 2397-2401.