

SOČASNO SINTRANJE KERAMIČNE KOMPOZITNE STRUKTURE

Barbara Malič, Marija Kosec, Jena Cilenšek

Institut 'Jožef Stefan', Ljubljana, Slovenija

Ključne besede: keramika kompozitna, strukture keramične, keramika varistorska, keramika relaksorska, sintranje sočasno, mikroskopi segrevalni, študij primerov, sintranje omejeno, HF motnje visokofrekvenčne, strukture monolitne, rezultati eksperimentalni

Izveček: V delu opisujemo pripravo kompozitne strukture iz komercialne varistorske keramike na osnovi cinkovega oksida in relaksorske keramike na osnovi svinčevega magnezijevega niobata. Materiala smo izbrali na osnovi podobnih temperatur sintranja, to je med 900 °C in 1000 °C. Vzorce smo pripravili tako, da smo stisnili skupaj surovi tableti posameznih materialov. Sintranje vzorcev smo spremljali s segrevalnim mikroskopom. Kompozitne strukture smo pripravili pod pogoji, ki so vodili do primerljivih končnih skrčkov posameznih plasti. Mikrostrukturalna analiza je potrdila dober stik med obema materialoma. Osnovne funkcionalne lastnosti relaksorske in varistorske keramike v kompozitni strukturi so sicer nižje od vrednosti ločeno sintranih vzorcev, vendar so še zadovoljive.

Co-firing of ceramic heterostructures: a case study

Key words: composite ceramics, ceramic heterostructures, varistor ceramics, relaxor ceramics, co-firing, heating-stage microscopes, case studies, constrained sintering, HF disturbances, High Frequency disturbances, monolithic structures, experimental results

Abstract: The aim of the present work was to prepare a monolithic layer-structured element from a commercial ZnO-based varistor and a relaxor based on lead magnesium niobate. The materials were chosen on the basis of similar sintering temperatures, in the range from 900 °C to 1000°C. Sintering of the samples was followed by the heating-stage microscope. The heterostructures were prepared under conditions that led to a uniform final shrinkage of both layers. Microstructural analysis revealed a good contact between the two parts. Selected functional properties of both relaxor and varistor parts are lower than those of separately prepared ceramics, but still adequate.

1. Uvod

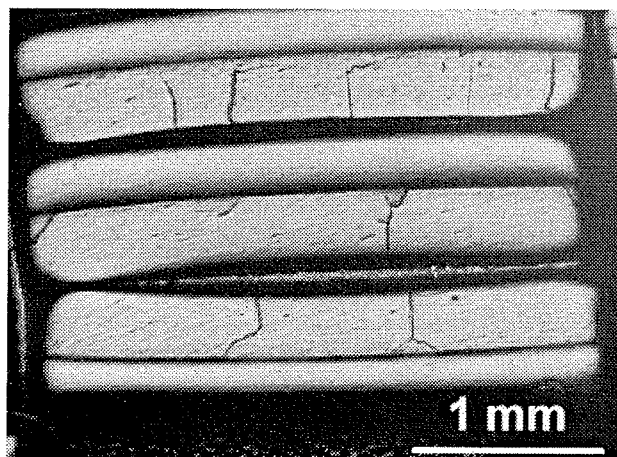
Razvoj elektronike povečuje zahteve po miniaturizaciji elektronskih komponent in njihovi integraciji. Na področju pasivnih keramičnih komponent lahko kot primer integracije navedemo kompozitne plastne strukture. To so komponente, ki istočasno opravljajo vsaj dve funkciji, kot na primer kombinacija kondenzatorja in varistorja /1-3/, ki bi ščitila elektronska vezja pred visokofrekvenčnimi motnjami in napetostnimi konicami ali kombinacija induktorja in kondenzatorja /4/ kot LC filtra. Opisana primera sta bila izvedena v večplastni tehnologiji. Nadalje lahko navedemo visokotemperaturne gorivne celice s trdnim elektrolitom (SOFC), kjer sta trdni elektrolit na osnovi stabiliziranega cirkonijevega oksida in katoda, ki je običajno kompleksni perovskit, v direktnem stiku pri visokih temperaturah /5,6/.

Opisane elemente pripravljamo s sočasnim sintranjem vsaj dveh različnih keramičnih materialov in v primeru večplastnih struktur še kovinskih elektrod /7,8/. V nadaljevanju se bomo omejili na sistem dveh keramičnih materialov.

Pri sočasnem sintranju različnih materialov se moramo pogosto soočiti z ukrivljenjem elementov in v skrajnem primeru celo s pojavom razpok na meji med plastmi ali v plasteh – vrste razpok so odvisne od napetosti v posameznih delih struktur (Slika 1).

V splošnem moramo pri sočasnem sintranju različnih keramičnih materialov upoštevati različni temperaturi in intervala sintranja, končna skrčka, različna temperaturna raz-

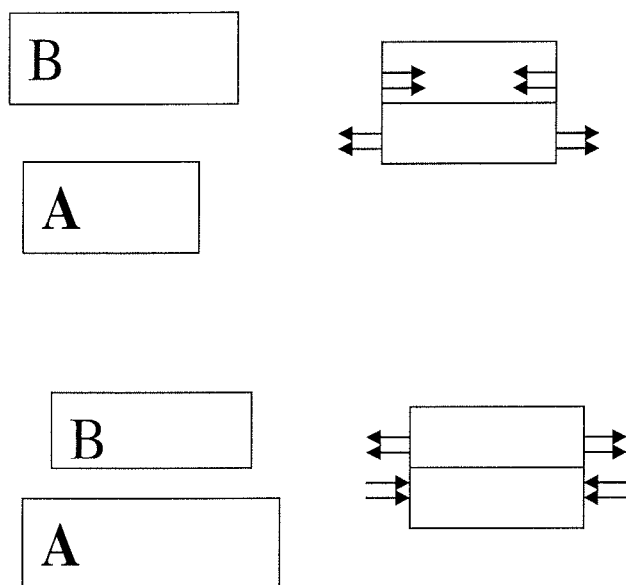
teznostna koeficienta in možne reakcije med materialoma med sintranjem.



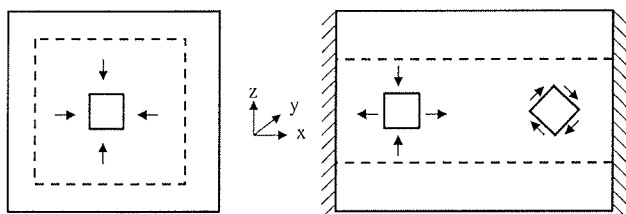
Slika 1: Razpoke v keramični plastni strukturi.

Problem sočasnega sintranja materialov z različnimi intervaloma sintranja je bil obdelan za vrsto plastnih struktur, na primer keramika / kovina, steklasta faza / keramika, steklasta faza / kovina ali keramika na togi podlagi /7-10/.

Povzamemo lahko naslednje ugotovitve različnih avtorjev: plast, ki se krči hitreje, je med sintranjem natezno obremenjena, tista, ki se krči počasneje, pa tlačno (Slika 2). V natezno obremenjeni plasti se razvijejo strižne napetosti (Slika 3), ki so največje v začetni stopnji sintranja. Če natezna



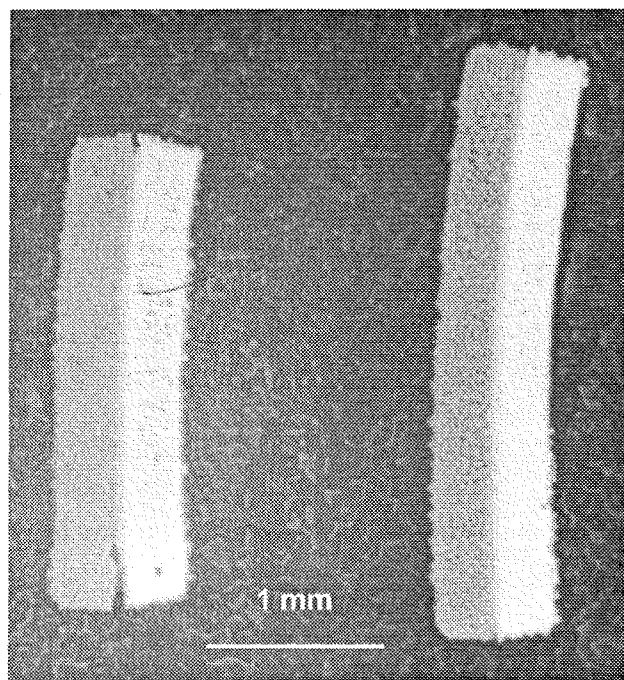
Slika 2: Shematični prikaz razvoja napetosti v kompozitni strukturi zaradi različnih končnih skrčkov posameznih plasti.



Slika 3: Krčenja vzorcev pri sintranju: krčenje prostega, nevpetega telesa (levo) je enakomerno, medtem ko je krčenje plasti na togi podlagi (desno) različno v posameznih smereh, zaradi česar se v plasti pojavijo strižne napetosti. Začetne dimenzije teles so prikazane s polno, končne pa s črtkano črto. (Povzeto po ref. 10.)

obremenitev preseže kritično mejo oziroma, če material ni sposoben sprostiti napetosti, kar je v veliki meri značilno za keramiko, lahko pride do pojava razpok. Sintranje plasti na togi podlagi, oziroma plasti, ki se hitreje sintra kot podlaga, je v primerjavi z neoviranim sintranjem istega materiala počasnejše /7-10/. Po Bordii in Schererju gre za spremembo mehanizma sintranja; medtem ko je za neovirano sintranje značilna difuzija po mejah zrn, je pri sintranju plasti na togi podlagi prevladujoča difuzija po kristalni rešetki /11/.

Neujemanje končnih skrčkov posameznih plasti v kompozitni strukturi vodi do ukrivljenja in v skrajnem primeru do pojava razpok (Slika 4). Obstaja več pristopov, kako izenačiti končne skrčke, na primer s prilagajanjem velikosti delcev ali sestave posamezne plasti, pri večplastnih strukturah pa z vsebnostjo suhe snovi v plasti. Pogosta rešitev je uvedba vmesnih plasti, običajno z gradientom sestave /12/. Zanimivo rešitev problema ukrivljenja je predstavil H.T. Kim s



Slika 4: Neujemanje končnih skrčkov posameznih plasti vodi do ukrivljenja keramične kompozitne strukture in /ali do pojava razpok na stiku med plastema.

sodelavci /4/ z uvedbo troplastnih struktur tipov ABA ali BAB, pri čemer sta končna skrčka plasti A in B različna, kjer je s posamezno geometrijo dosegel natezno oziroma tlačno obremenitev srednje plasti in nasprotno obremenitev obeh zunanjih plasti, zaradi simetrične zgradbe elementa pa se je izognil ukrivljenju.

Pripravili smo monolitno kompozitno strukturo, sestavljeno iz komercialne varistorske keramike na osnovi ZnO in relaksorske keramike na osnovi $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$. Materiala sta bila izbrana na osnovi podobnih temperatur sintranja, poleg tega imata podobna linearna temperaturna razteznostna koeficienta, okrog $9 \times 10^{-6}/^{\circ}C$. Ujemanje končnih skrčkov različnih materialov smo poskusili doseči s spreminjanjem zelene gostote, to je gostote stisnjene vzorca pred žganjem. Pri laboratorijskem delu smo različne zelene gostote dosegli s spreminjanjem pritiska stiskanja prahov. Tako smo pripravili vzorce z različnimi zelenimi gostotami, ki so po žganju do zaprte poroznosti dosegli različne končne skrčke. S primerno kombinacijo zelenih gostot in pogojev žganja smo pripravili kompozitne strukture, pri katerih sta tako varistorski kot kondenzatorski del ohranila funkcionalne lastnosti /3/.

Namen tega dela je pokazati, kako smo s pomočjo segrevalnega mikroskopa spremljali potek sintranja posameznih materialov in kompozitnih struktur.

2. Eksperimetalno delo

Izhodna prahova sta bila komercialni varistorski material na osnovi ZnO (KEKO Varicon) in relaksorski material na osnovi $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN, Tamtron).

Tablete s premerom 6.0 mm smo stisnili enoosno s pritiskom 100 MPa. Kompozitne strukture smo pripravili tako, da smo plast enega materiala stisnili s pritiskom 10 MPa, nanjo nasuli plast drugega materiala, ponovno stisnili s pritiskom 10 MPa, nakar smo celoten element stisnili s končnim pritiskom 200 MPa.

Krivulje sintranja smo posneli s segrevalnim mikroskopom Leitz s hitrostjo segrevanja $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$. Vzorce smo fotografirali pri temperaturah, ki so navedene pri rezultatih. Dimenzije tablet pri posameznih temperaturah smo odčitali s fotografskega filma v merilnem mikroskopu Carl Zeiss in izračunali skrčke.

Vzorce smo segrevali v cevni silitni peči pri temperaturi 950°C eno uro s hitrostjo segrevanja $5^\circ\text{C}/\text{min.}$, ohlajanja pa $2^\circ\text{C}/\text{min.}$

Gostoto tablet po sintranju smo določili geometrijsko: iz dimenzij in mase vzorcev.

Za mikrostrukturno analizo z vrstičnim elektronskim mikroskopom smo vzorce spolirali in jedkali.

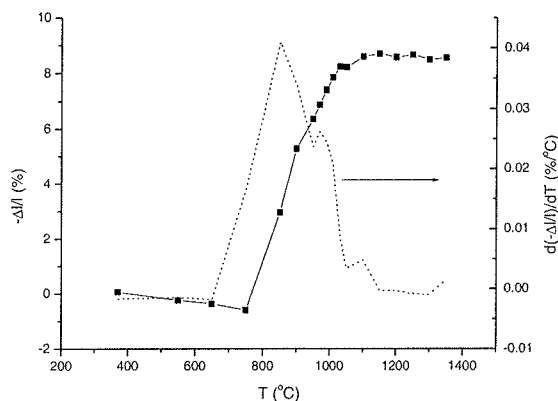
Nadalje smo posamično pripravljenim vzorcem in kompozitnim strukturam izmerili električne lastnosti: za varistorsko keramiko koeficient nelinearnosti α , nazivno napetost U_n in tok prepuščanja I , za kondenzatorsko keramiko pa kapacitivnost in izgubni kot pri 1 kHz. Za meritve električnih lastnosti smo kompozitne strukture po preseku razžagali z diamantno žago na oba sestavna dela. Robove smo poravnali z brušenjem s finim SiC papirjem. Na očiščene površine smo nanесли srebrovo pasto in jo odžgali pri 590°C , 15 min.

3. Rezultati

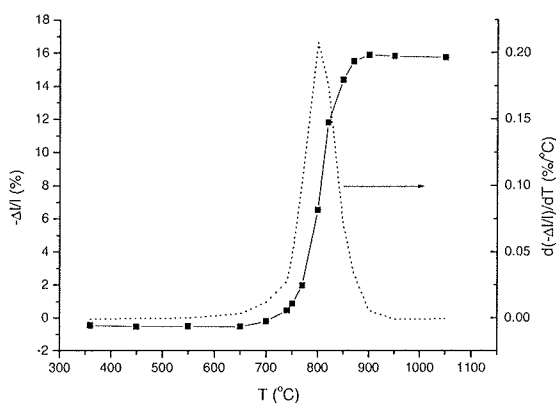
Sliki 5 in 6 prikazujeta krivulji sintranja posameznih vzorcev relaksorske in varistorske keramike. Vzorec varistorske keramike se krči v precej širšem temperaturnem intervalu, od 750°C do 1050°C . Odvod krivulje sintranja izraža več maksimumov, najizrazitejši je pri 854°C . Gostota keramične tablete po eksperimentu je $5.3 \text{ g}/\text{cm}^3$. Teoretična gostota osnovne komponente varistorja, ZnO, je $5.68 \text{ g}/\text{cm}^3 / 13/$.

Relaksorska keramika se začne intenzivno krčiti pri 700°C in pri 880°C doseže končni skrček 17 %. Maksimum odvoda krivulje sintranja, ki predstavlja največjo hitrost krčenja, je pri 800°C . Gostota vzorca po eksperimentu, preračunana iz končnega skrčka in podatka o zeleni gostoti je $7.5 \text{ g}/\text{cm}^3$. Teoretična gostota $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ je $8.17 \text{ g}/\text{cm}^3 / 14/$.

Predhodno smo ugotovili, da dosežejo vzorci varistorske in relaksorske keramike, ki so bili stisnjeni s pritiskom 200 MPa, enak končni skrček po žganju pri 950°C , 1h ob



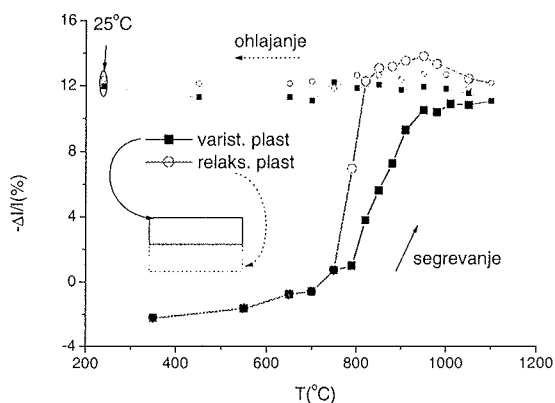
Slika 5: Dinamična krivulja sintranja varistorske keramike.



Slika 6: Dinamična krivulja sintranja relaksorske keramike.

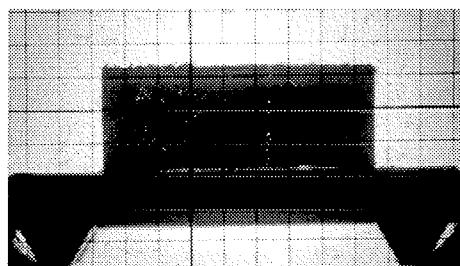
primerni gostoti, mikrostrukтури in električnih lastnostih /3/. Zato smo v nadaljevanju kompozitne strukture pripravljali s pritiskom 200 MPa.

Slika 7 prikazuje krivuljo sintranja kompozitne strukture, stisnjene s pritiskom 200 MPa. Točke v diagramu ustrezajo

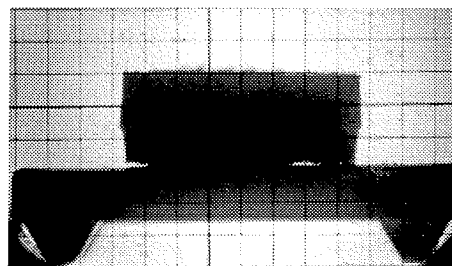


Slika 7: Krivulja sintranja kompozitne strukture, stisnjene s pritiskom 200 MPa. Zgornji del tablete je varistorska plast, spodnji del pa relaksorska plast. S fotografskega filma smo odčitavali zgornji in spodnji rob tablete.

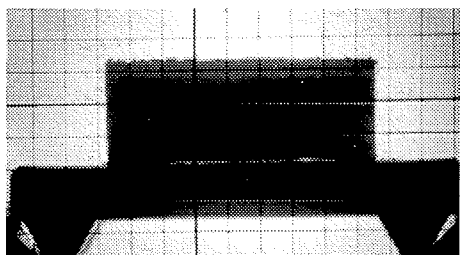
vrednostim skrčkov, izračunanih iz dimenzij obeh zunanjih robov vzorca, kot je prikazano na v sliki vključeni shemi. Na sliki 8 so prikazani fotografski posnetki kompozitne strukture pri posameznih temperaturah.



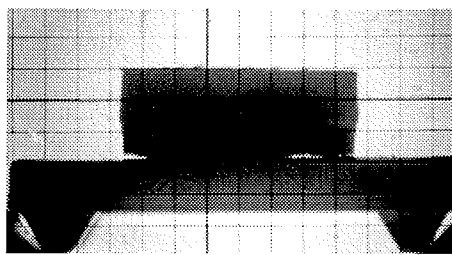
začetek. 25 °C



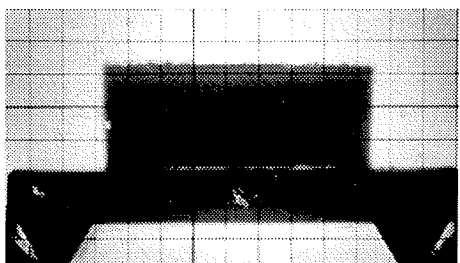
900 °C



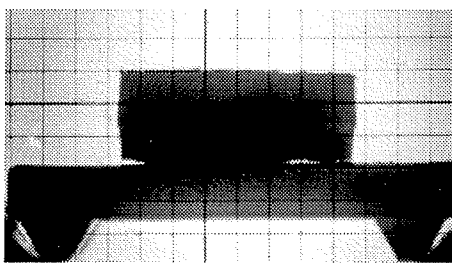
400 °C



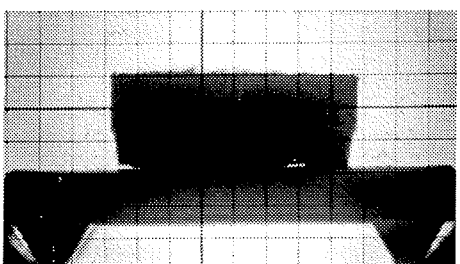
1000 °C



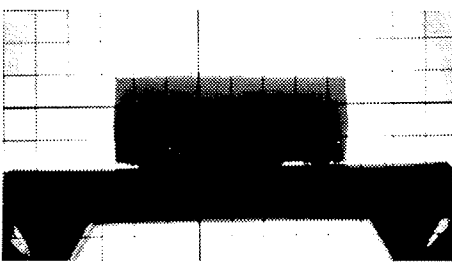
750 °C



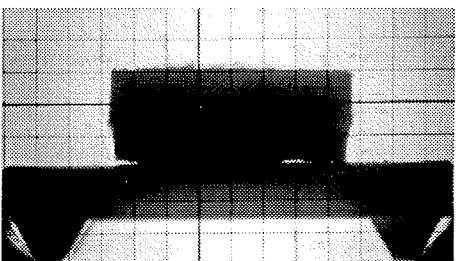
1100 °C



790 °C



konec: 25 °C



850 °C

Slika 8: Posnetki kompozitne strukture med segrevanjem v segrevalnem mikroskopu pri izbranih temperaturah. Zgornji del vzorca je varistorska plast, spodnji del pa relaksorska plast.

Vzorec se enakomerno krči do 750 °C, ko doseže 1 % skrček. Samo pri 40 °C višji temperaturi, pri 790 °C, pride do izrazitega krčenja spodnjega, relaksorskega dela strukture, ki doseže 6 % skrček, medtem ko se zgornji – varistor-

ski del skrči le za 1.5 %. Na posnetku tablete pri 800 °C je lepo vidna razlika dimenzij spodnjega in zgornjega roba. Tableta je kljub velikim napetostim zaradi različnih skrčkov posameznih plasti dokaj ravna, kar je verjetno posledica

dovolj velike mase (270 mg) in debeline vzorca. Opazimo samo, da je spodnji levi del tablete nekoliko dvignjen nad ravnino objektno mizice.

Pri 850 °C je skrček spodnjega dela 13 %, zgornjega pa 5.5%. Nadalje lahko na posnetku vidimo, da je približno sredina tablete rahlo izbočena. Na nobenem posnetku nismo opazili razpok po sredini tablete, sklepamo, da je stik med plastema dovolj močan.

Pri nadaljnjem segrevanju pride v bistvu le do krčenja varistorskega dela, saj doseže relaksorska plast končni skrček že okrog 900 °C. Pri končni temperaturi 1100 °C je razlika v skrčkih zgornjega varistorskega in spodnjega relaksorskega roba kompozitne strukture majhna, okrog 1 %, robova tablete sta skoraj ravna.

Med ohlajanjem do sobne temperature se razlika v skrčkih zgornjega in spodnjega roba tablete bolj ali manj ohrani, pri sobni temperaturi se premera spodnjega in zgornjega roba razlikujeta za 0.5%.

Opisani eksperiment je bil dobra osnova za nadaljnje načrtovanje poskusov sintranja kompozitnih struktur. Kritična faza sintranja kompozitne strukture je temperaturni interval med 790 °C in 900 °C, ko pride med segrevanjem najprej do izrazitega krčenja relaksorskega dela, medtem, ko se varistorski del krči v precej širšem temperaturnem intervalu, do približno 1000 °C. Po literaturi /10,11/ je ravno začetna stopnja sintranja kritična za nastanke razpok. Sodimo, da do ukrivljanja strukture ne pride predvsem zaradi relativno velike debeline vzorca, okrog 2.5 mm, glede na premer 6.0 mm. Podatka veljata za zeleno tableto. V primeru tanjših kompozitnih struktur pričakujemo pojav ukrivljanja, podobno, kot je prikazano na Sliki 4.

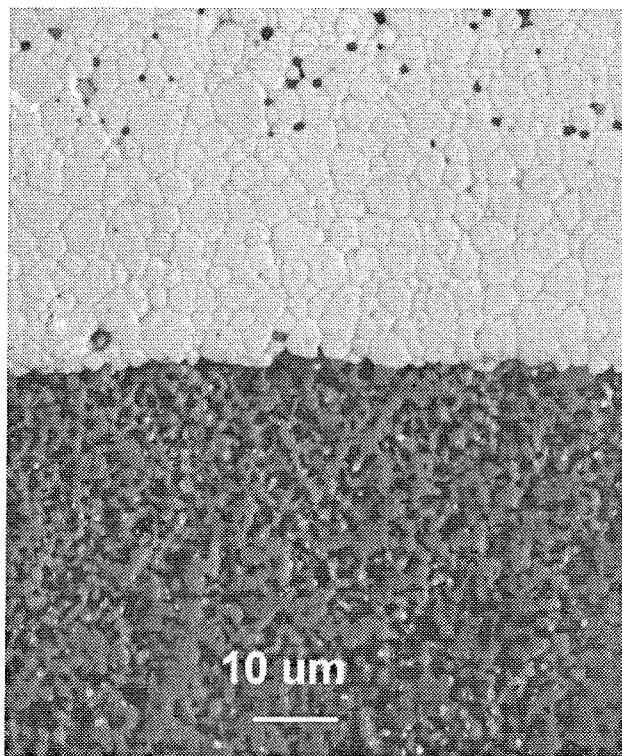
Nadalje smo kompozitne strukture, pripravljene s pritiskom stiskanja 200 MPa, sintrali pri 950 °C.

Kot smo že omenili, smo s predhodnimi poskusi določili, da ta kombinacija pritiska stiskanja in toplotne obdelave vodi do primerljivih lateralnih skrčkov posameznih vzorcev relaksorske in varistorske keramike in seveda do primerno visokih gostot /3/.

Opazili smo, da je predvsem hitrost ohlajanja kritična za pojav razpok: pri 2 °C/min. vzorci niso razpokali, medtem ko je pri večjih hitrostih ohlajanja pogosto prišlo do pojava razpok.

Mikrostruktura preseka kompozitne strukture je prikazana na Sliki 9. Stik med svetlo relaksorsko in temno varistorsko plastjo je brez razpok. Opazimo izrazito povečanje poroznosti v varistorski plasti tik ob stiku, medtem ko je mikrostruktura varistorske plasti v večji oddaljenosti od stika gosta /3/.

Osnovne funkcionalne lastnosti posameznih plasti v kompozitni strukturi in lastnosti ločeno sintranih varistorskih in relaksorskih vzorcev so zbrane v Tabeli 1. Karakteristike varistorske plasti v kompozitni strukturi so slabše kot karakteristike ločeno sintrane keramike. Če primerjamo samo koeficient nelinearnosti a , vidimo, da doseže v kompozitni struk-



Slika 9: Mikrostruktura stika med relaksorsko (svetlo) in varistorsko (temno) plastjo v kompozitni strukturi. Vzorec je bil pripravljen s pritiskom stiskanja 200 MPa in sintran pri 950 °C, 1 ura.

turi vrednost 31, medtem ko je a v ločeno sintranem vzorcu 44. Ne glede na to pa so vse dobljene vrednosti a še v okviru literaturnih navedb za komercialno varistorsko keramiko /15/.

Keramika	Varistor				Relaksor	
	h (mm)	α	U_n (V)	I_1 (μ A)	$\epsilon \times 10^3$	$\tan \delta$
Plastna struktura	0.58	31	481	1	14.2	0.05
Ločeno sintran vzorec	1.00	44	701	0.8	21.8	0.019

Tabela 1: Karakteristike varistorske keramike: nelinearnostni koeficient a , nazivna napetost U_n pri 1 mA, tok puščanja I_1 pri 0.6 U_n , in karakteristike relaksorske keramike dielektrična konstanta ϵ in izgubni kot $\tan \delta$ pri 1kHz posameznih plasti in ločeno sintranih tablet. Pogoji priprave vzorcev: pritisk stiskanja surovih tablet: 200 MPa, žganje pri 950 °C, 1 ura.

Dielektrična konstanta relaksorske plasti v kompozitni strukturi je 14000, torej nižja kot 22000, ki jo doseže ločeno sintrani vzorec.

V splošnem so funkcionalne karakteristike kompozitne strukture slabše kot vrednosti posameznih keramičnih materialov, pa vendar so še primerno visoke.

4. Sklepi

S segrevalnim mikroskopom smo spremljali sintranje keramične kompozitne strukture, sestavljene iz relaksorskega in varistorskega materiala. Iz izbranih materialov smo s primerno kombinacijo pritiskov stiskanja in pogojev toplotne obdelave lahko pripravili monolitno kompozitno strukturo, v kateri sta tako relaksorski kot varistorski del ohranila svoje funkcionalne lastnosti.

Zahvala

Delo smo izvedli v okviru razvojno raziskovalnega projekta Ministrstva za šolstvo, znanost in šport Republike Slovenije. Tovarni KEKO Varicon, Žužemberk se zahvaljujemo za vzorce. Zoranu Samardžiji se zahvaljujemo za analizo vzorcev na vrstičnem elektronskem mikroskopu, Sreču Mačku pa za električno karakterizacijo varistorske keramike.

5. Viri

- /1./ H. C. Ling, M. F. Yan, W. W. Rhodes, Monolithic Device with Dual Capacitor and Varistor Response, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1274-1276, (1989).
- /2./ F.J.Toal, J.P.Dougherty, C.A.Randall, Processing and Electrical Characterization of a Varistor-Capacitor Cofired Multilayer Device, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 2371-2380, (1998).
- /3./ B. Malič, M. Kosec, J. Razinger, Z. Živić, Processing and characterization of cofired capacitor and varistor ceramics, in *Materials for smart systems III, Materials Research Society Symposium Proceedings*, **604**, 341-346, 2000.
- /4./ H. T. Kim, S. K. Ko, Y. Kim, Design and Electrical Properties of Multilayer Thick Film LC Filters for RF Circuits, in *Multilayer Electronic Ceramic Devices, Ceramic Transactions*, **97**, 241-252, (1999).
- /5./ N. Q. Minh, Ceramic Fuel Cells, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 563 - 588, (1993).
- /6./ K. Kleveland, M.-A. Einarsud, C. R. Schmidt, S. Shamsili, S. Faaland, K. Wiik, T. Grande, Reactions between Strontium-Substituted lanthanum Manganite and Yttria-Stabilized Zirconia: II, Diffusion Couples, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 729 - 734, (1999).
- /7./ J. W.Choe, J. N. Calata, G.-Q. Lu, Constrained Film Sintering of a Gold Circuit Paste, *J. Mater. Res.*, **10**, 986 - 994, (1995).
- /8./ J. H. Jean, C. R. Chang, Camber Development during Cofiring Ag-based Low-Dielectric-Constant Ceramic Package, *J. Mater. Res.*, **12**, 2743 - 2750, (1997).
- /9./ J. Bang, G.-Q. Lu, Constrained Film Sintering of a Borosilicate Glass: In Situ Measurement of Film Stresses, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 813 - 815, (1995).
- /10./ R. K. Bordia, R. Raj, Sintering Behaviour of Ceramic Films Constrained by a Rigid Substrate, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 287 - 292 (1985).
- /11./ R. K. Bordia, G. W. Scherer, On Constrained Sintering -I. Constitutive Model for a Sintering Body, II. Comparison of Constitutive Models, III. Rigid Inclusions, *Acta Metall.*, **36**, 2393 - 2416, (1988).
- /12./ D. Schmid, B. Hoffmann, Multilayer Electronic Ceramics, *Electrocera* IV, 1069 - 1074, (1994).
- /13./ JCPDS- International Center for Diffraction Data, 36- 1451, 1997.
- /14./ JCPDS- International Center for Diffraction Data, 27- 1199, 1997.
- /15./ D. J. Clarke, Varistor Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 485 - 502, (1999).

Dr. Barbara Malič
 Prof. dr. Marija Kosec
 Ing. Jena Cilenšek
 Institut Jožef Stefan,
 Jamova 39, SI-1000 Ljubljana, Slovenija
 Tel.: ++386 1 4773 431, Fax: ++386 1 426 3 126
 E-mail: Barbara.malic@ijs.si

Prispelo (Arrived): 15.1.2002

Sprejeto (Accepted): 26.2.2002