

气氛对低温烧结 SrTiO₃ 陶瓷晶界层 电容器材料的影响*

徐保民 王 鸿 殷之文
(中国科学院上海硅酸盐研究所)

摘 要

本文探讨了气氛对低温一次烧结 SrTiO₃ 陶瓷晶界层电容器材料的影响。结果表明:在同一烧结温度下,强还原气氛会使材料内的晶粒充分长大,赋予材料优良的性能。这是因为强还原气氛改善了液相的特性而促进烧结的进行;更主要的则是因为强还原气氛通过降低氧分压和改善液相特性增强氧挥发而促进晶粒的生长。

关键词: SrTiO₃ 陶瓷; 晶界层电容器; 低温烧结; 氧挥发

一、引 言

SrTiO₃ 陶瓷晶界层电容器材料是发展大容量微型陶瓷电容器的一种很重要的材料。它的制备工艺复杂,特别是烧结条件要求严格。近几年已有大量的文献报导了各种烧结条件、添加剂对该材料显微结构、性能的影响及其原因^[1~3],但烧结温度都在 1400℃ 以上。

在粉体原料不是用特殊方法制备的情况下,都是采用烧结时形成活性液相的方法来降低电子陶瓷材料的烧结温度。由于低温烧结既给工业生产带来很多方便,又提高了电子元件的效能,因而很多学者进行了各类材料低温烧结的研究^[4,5],但对 SrTiO₃ 陶瓷材料低温烧结的研究还很少。本工作根据 SrTiO₃ 陶瓷晶界层电容器对组成的要求和低温烧结的需要,选择添加碱金属氧化物和 SiO₂ 组成的烧结助剂来进行低温下一次烧结的实验,并采用了几种气氛条件,以观察对材料烧结的作用和性能的影响,从而为材料的稳定生产和扩大应用提供理论依据。

二、实验和结果

采用一次烧成晶界层电容器的常规工艺,表 1 列出了配方组成。采用工业纯 TiO₂ 和化学纯 SrCO₃ 作为原料,合成条件为 1150℃,保温 2 h; Nb₂O₅ 在配料时加入,烧结助剂在合成反应后加入。烧结助剂由 SiO₂ 和碱金属氧化物组成,碱金属氧化物在组成中除形成液相以促进烧结外,还作为受主杂质使晶界绝缘,从而形成符合晶界层电容器要求的显微结构。1*和 2* 配方中,烧结助剂的组成和添加量完全相同,因而两者的差别在于是否加入 Nb₂O₅。

材料的烧结温度均为 1150℃,保温 3 h。表 2 列出 1* 配方在不同烧结气氛下的性能

*1989年7月7日收到,10月28日修回。

及其相应的氧分压, 图 1、2 为 1*、2* 配方在不同烧结气氛下的显微结构。

表 1 配方组成
Table 1. Compositions

Composition No.	SrTiO ₃ (mol)	Nb ₂ O ₅ (mol)	Sintering assistant
1*	1	0.005	*
2*	1	0	*

Note: *means certain amount of sintering assistant added

表 2 不同烧结气氛下 1* 配方的性能和氧分压

Table 2. Properties of composition 1* sintered in different atmospheres with different oxygen partial pressures

Atmosphere	air	N ₂	N ₂ +6% H ₂
Oxygen partial pressure (atm)	0.21	8.90×10^{-4}	$< 10^{-17}$
Effective permittivity	2.11×10^3	2.41×10^3	4.47×10^4
tan δ (%)	2.78	3.15	3.61
Resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	3×10^9	2×10^9	3×10^9

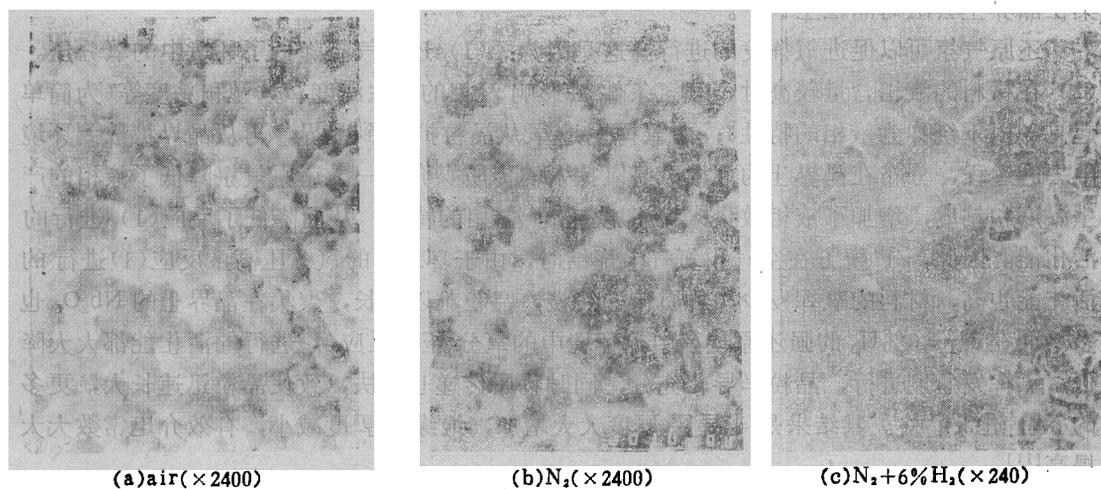


图 1 不同烧结气氛下 1* 配方的显微结构

Fig. 1. Microstructures of composition 1* sintered in various atmospheres

三、讨 论

从表 2 和图 1 可以看出, 1* 配方随烧结时氧分压的降低, 晶粒发育愈趋良好, 晶粒度增大, 材料介电常数增高。特别是在氧分压低于 10^{-17} atm 的 N₂+6% H₂ 强还原气氛中, 晶粒生长更快, 晶粒大, 晶界致密, 材料介电常数以数量级增加。

根据氧挥发半导化机理^[9], 施主杂质(如 Nb₂O₅)的作用是削弱 Ti—O 键, 使材料能够

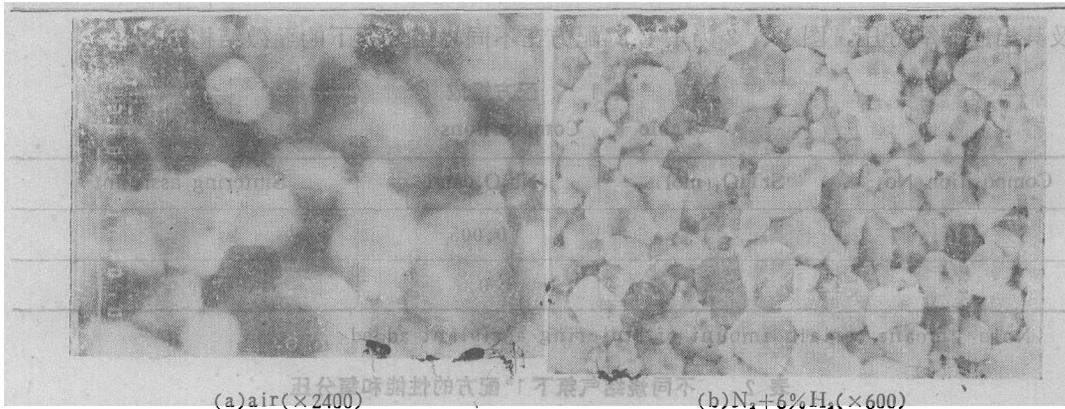
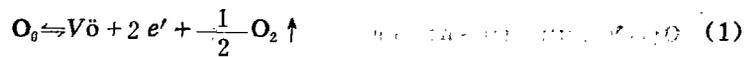


图 2* 不同烧结气氛下 2* 配方的显微结构
Fig. 2. Microstructures of composition 2* sintered in various atmospheres.

产生氧挥发。掺 Nb^{5+} 的 SrTiO_3 陶瓷在烧结过程中存在着如下的反应[7]：



反应向右进行就是氧挥发过程，氧挥发造成的本征氧空位是产生弱束缚电子、使晶粒半导化的唯一来源。由于氧挥发增加了晶格缺陷和晶格畸变，促进了体积扩散和晶界扩散这两种对晶粒生长十分重要的扩散类型[8]，因而氧挥发的进行能够促进烧结。对 Nb_2O_5 掺杂量较高的 SrTiO_3 陶瓷， Nb^{5+} 主要是在晶粒生长过程中进入晶格的，大量的 Nb_2O_5 聚集在晶界上会阻碍晶粒生长[9]。

还原气氛可以促进氧挥发的进行。这是因为：(1) 还原气氛降低了环境中的氧分压。(2) 在材料的液相含量较高时，气氛条件会影响液相的产生温度、数量和粘度等(为简单起见，以下统称为液相的特性)；而氧挥发是氧从晶粒扩散到晶界，再从晶界扩散到环境中去的过程，分布在晶界上的液相，是氧挥发的传质媒介之一。还原气氛降低了液相的产生温度和粘度，增加了液相数量[10]，即改善了液相的特性，从而降低了反应(1)进行的活化能。因此，1*配方在空气和氮气中烧结时，由于环境中的氧分压高，反应(1)进行的活化能也高，材料的氧挥发少，物质传递缓慢，晶粒难以生长，聚集在晶界上的 Nb_2O_5 也多。而在 $\text{N}_2 + 6\%\text{H}_2$ 的强还原气氛中，环境中的氧分压和反应(1)进行的活化能都大大降低，氧挥发急剧进行，晶粒半导化充分，同时物质传递也加快，致使晶粒迅速长大，更多的 Nb^{5+} 进入晶格。其结果是半导体层厚度大大增加，绝缘层厚度减小，有效介电常数大大提高[11]。

无施主掺杂而有较多受主掺杂的 2* 配方，无论在空气中还是在 $\text{N}_2 + 6\%\text{H}_2$ 中烧结，都呈黄色，晶粒是绝缘的，即 2* 配方在烧结过程中不会有氧挥发进行。但图 2 仍显示出强还原气氛烧结的晶粒度大于空气烧结的晶粒度，这说明还原气氛改善液相的物性也可以直接促进烧结的进行。

比较图 2(a)和图 1(a)(b)，2* 配方的晶粒度要大于 1* 配方的晶粒度，这是由于 1* 配方在空气和氮气中烧结时， Nb_2O_5 主要聚集在晶界上，对烧结的阻碍作用要大于能使材料产生氧挥发促进烧结的作用。但在 $\text{N}_2 + 6\%\text{H}_2$ 中烧结时， Nb^{5+} 离子大都进入晶格，进一步促进了氧挥发，因而主要起到了促进烧结的作用。从图 1(c)和图 2(b)可以看出，1* 配方的晶粒度远大于 2* 配方，说明强还原气氛通过降低氧分压和改善液相特性使氧挥发充

分进行, 是导致晶粒充分生长的主要原因。

综上所述, 1*配方由于施主杂质 Nb₂O₅ 的加入使材料能够产生氧挥发, 强还原气氛通过降低氧分压和改善液相特性使在低温下氧挥发也能充分进行, 促进了晶粒半导化和晶粒生长, 同时继续吸收 Nb₂O₅ 进入晶格, 改善液相的特性还直接促进了烧结的进行, 于是在强还原气氛中晶粒得以充分半导化和充分生长, 性能良好的晶界层电容器在低温下烧结成功。

四、结 论

1. 添加低温烧结助剂, 可以在强还原气氛中在 1150℃ 一次烧结, 介电常数达 40000, 电阻率达 10⁹Ω·cm 的 SrTiO₃ 陶瓷晶界层电容器材料。

2. 气氛会影响低温一次烧结 SrTiO₃ 陶瓷晶界层电容器材料的显微结构和性能。强还原气氛促使氧挥发充分进行是导致晶粒充分生长的主要原因。

参 考 文 献

- [1] Klerk, Jacob et al: «Advances in Ceramics», 1, 1980: 282
- [2] Nobutatsu Yamaoka and Tetsuo Matsui: *ibid.*: 232
- [3] 张树人, 王 鸿: 无机材料学报, 3(1) 1988: 22
- [4] Burn, I.: J. Mat. Sci., 17, 1982: 1398
- [5] 柴京鹤, 李龙士, 张孝文: 清华大学学报, 28(1) 1988: 1
- [6] Shirasaki, S. et al.: J. Chem. Phys., 73, (1980): 4640
- [7] Burn, I. and Neirman, S.: J. Mat. Sci., 17, (1982): 3510
- [8] Kingery, W. D. et al.: «Introduction to Ceramics», 2nd Ed. 1976: 474
- [9] 张树人: 中国科学院上海硅酸盐研究所86届硕士毕业论文
- [10] Chiou Bi-Shiou et al.: J. Mat. Sci., 23, 1988: 3889
- [11] Wernicke, R.: «Advances in Ceramics», 1, 1980: 272

Effects of Atmospheres on Sintering SrTiO₃ GBBL Capacitors at Low Temperature

Xu Baomin Wang Hong Yin Zhiwen
(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

Abstract

In this paper, the authors have studied the effects of atmospheres on SrTiO₃ GBBL capacitors once-sintered at low temperature. The results show that at the same sintering temperature, only in strong reducing atmosphere grains can grow up enough and capacitors have excellent properties. This is because strong reducing atmosphere improves the features of the liquid phase so as to enhance sintering, but the main reason is that strong reducing atmosphere enhances the volatilization of oxygen, which enhances grain growth.

Keywords: SrTiO₃ ceramics; GBBL capacitors; Sintering at low temperature; the volatilization of oxygen