第十九卷第四期	7 4	жe	盐	学	报	Vol.19, Ne4		
1991年8月	住	睃				August, 1991		

低温烧结SrTiO。陶瓷晶界层电容器材料的研究·

徐保民 王 鸿** 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

摘要

研究了施主杂质Nb₁O₅、碱金属氧化物添加物Li₂O和烧成温度对低温一次烧成SrTiO₈陶瓷晶界层 电容器介电性能和显微结构的影响。结果表明,Li₂O的加入量对液相烧结的进行和晶粒的生长有很大影 响。具有一定特性的液相还能作为氧在晶界上迁移的通道,而有利于氧的挥发,促进晶粒的半导化,Nb₂O₅ 含量为0.1mol%左右时就能具有良好的效果。在液相特性不能满足晶粒生长要求的情况下,Nb₂O₅含量显 著影响着晶粒的半导化程度。添加过多的Nb₃O₅会阻碍晶粒的生长。烧结温度对晶粒生长和材料的介电常 数也有明显的影响,适当提高烧结温度能提高材料的介电常数。

关键词, 钛酸锶陶瓷, 晶界层电容器, 低温烧结, 氧化锂

一、引言

SrTiO_s陶瓷晶界层电容器由于其介电常数高,温度稳定性好,色散频率高,综合性能 优越,是近年来颇受重视的一种新型半导体陶瓷电容器。但是,一般SrTiO_s陶瓷晶界层电 容器的烧结温度高达1400°C以上,对工业生产特别是独石化带来很大困难¹¹。近来有关 低 温烧结SrTiO_s陶瓷晶界层电容器的研究已有报道^{12,3},但在获得大的晶粒度 和高的介电 常数方面仍不理想。作者研究了由添加碱金属氧化物Li₂O和SiO₂组成的烧结 助 剂,低温 烧结制备SrTiO_s陶瓷晶界层电容器材料,发现在还原气氛中可以制得有效 介 电 常 数 高达 40000的电容器材料¹⁴¹;本工作在此基础上试图探讨在还原气氛中低温一次烧成SrTiO_s陶 瓷晶界层电容器材料时,添加物和烧成温度产生的影响。

二、实验和结果

实验采用的配方组成为: $SrTiO_3 + xmol%Nb_2O_5$, 以工业纯TiO₂和化学 纯 $SrCO_8$ 为原料在1150°C合成。合成反应后加人由碱金属氧化物Li₂O和SiO₂组成的烧结助剂, 经磨 细、成型而在N₂ + 6%H₂气氛中烧结。

表内列出了实验用样品的组成。在研究添加物对材料性能的影响时, 烧成温度固定在 $1150^{\circ}C_8$ 将Nb₂O₅添加量固定在0.1mol%(称为低Nb₂O₅含量)和0.5mol%(称为高Nb₂O₅ 含量),改变烧结助剂中Li₂O的添加量,SiO₂的添加量则保持不变;此外, 将Li₂O的添加量分别固定在1.0mol%(称为低Li₂O含量)和5.0mol%(称为高Li₂O含量),改变 Nb₂O₅的添加量。样品的常规介电性能随Li₂O、Nb₂O₅含量的变化分别示于图 1 和图 2,

^{• 1989}年11月4日收到; 1991年3月20日收到第三次修改稿。

王鸿同志现在上海科学技术大学材料科学系工作。文中显微结构照片是由上海硅酸盐所八宝钱伟君老师帮助拍报的,特致衷心的感谢。



(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

一些样品的显微结构照片见图 3。另外,选择低Nb₂O₅含量的 3 号样品和高Nb₂O₅含量的 7 号样品进行了烧结温度实验,介电性能随烧结温度的变化见图 4,图 5 为1100°C、1200°C 烧结样品的显微结构。



图 4 介电性能随烧结温度的变化 Fig.4 Dependence of dielectric properties(effective permittivity e..., dielectric loss tgδ) on sintering temperatures ●No.3, ▲No.7; ----tgð



(a)1100°C

(b)1200°C



Fig.5 Microstructures of sample 3 sintered at various temperatures

Sample No.		1	2	3	4	5	6	7	8
Composition	Li ₂ O(mol%)	1.0	2.5	5.0	7.5	1.0	2.5	5.0	7.5
	Nb₂O₅(mol%)	0.1				0.5			
Compositio	Low	r Nb₂O₅	conten	t	High Nb ₂ O ₅ content				
Sample No.		9	10	11	12	13	14	15	16
Composition	Nb ₂ O ₅ (mol%)	0.1	0.3	0.5	0.7	0.1	0.3	0.5	0.7
	Li ₂ O(mol%)		1.	0		5.0			
Compositio	Low	/ Li,0 c	ontent		High Li,O content				

样品组成 compositions of samples

356

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

三、讨 论

晶界层电容器的有效介电常数 e_{ott} 可表示为: $e_{ott} \approx \frac{d_s}{d_1} e_1$,式中 d_s 是晶粒尺寸, d_1 和 e_1 分别是绝缘层的厚度和介电常数⁽⁵⁾。因此,大的晶粒度和薄的绝缘层是获得高有效介电 常数的关键因素。

1.碱金属氧化物Li₂O的影响

1) Li₂O对液相和烧结的作用 在烧结助剂中, SiO₂是典型的玻璃形成体, Li₂O 则是典型的玻璃变型体, 它们在材料烧结过程中将形成液相, Li₂O含量的多少对材料中液 相形成的温度、液相的含量和液相的粘度等都会有重要的作用'⁰'(为 简 单起见, 在本文中 将液相形成的温度、液相的含量和液相的粘度等统称为液相的特性)。

图 2 表明低Li₂O含量的样品,在所实验的Nb₂O₅含量范围内,其介电常数都低于10⁴, No.1、No.5、No.12样品的晶粒尺寸也都只有几个微米,但对同样的Nb₂O₅含量,当Li₂O含 量增加到2.5mol%时(从样品1、5 和样品2、6 比较),介电常数就显著增大,产生了数量级 的变化(图1),晶粒也增加到几十个微米。而对高Li₂O含量的样品,在所实验的Nb₂O₅ 含量范围内,其介电常数都在3×10⁴以上(图2)。这说明Li₂O的含量影响了材料中液相 的特性;只有一定数量的Li₂O才能使液相的特性满足烧结的要求,从而促进了烧结和晶粒 生长,获得很高的有效介电常数。

2)Li₂O对晶粒半导化的促进作用 1号样品呈黄色, 2号样品呈深黑色; 且1号 样品的介电常数极低(约200)说明其不存在晶界层电容效应,而有效介电常数高达2×10⁴ 的2号样品是晶界层电容器材料。这表明对Nb₂O₅和Li₂O含量都很低的1号样品,晶粒没 有半导化。但当Li₂O含量增加到2.5mol%时,即使Nb₂O₅含量仍然很低, 晶粒也能半导 化。因此,Li₂O含量变化不仅影响液相特性和材料的烧结特性,而且还影响晶粒的半导化程 度。这主要是因为位于晶界上的良好的液相系统可以作为氧在晶界上迁移的通道,降低了氧 迁移的激活能,有利于氧挥发的进行,从而促进了晶粒的半导化^(7,8)。

存在及其偏析于晶界上的Nb₂O₅可能会抑制受主性杂质Li₂O向晶粒内部的扩散, 致使介电 常数继续增大。

由图 1 还可看出,无论Nb₂O₅含量高低,适量地添加Li₂O(2.5-5.0mol%),能获 得具有良好烧结特性并有低的介电损耗的材料。当Li₂O含量过高时,这是因为Li*的迁移能 力很强,却使绝缘电阻率降低一个数量级,介电损耗增加。这是Li₂O含量过高时会产生一定 的离子电导,使晶界电导率增大,材料绝缘性降低,同时漏导增加还使介电损耗变大。

2.施主杂质 Nb_2O_6 的影响

Nb⁵⁺以施主形式进入晶格是众所周知的。一般认为¹⁷³⁹, Nb⁵⁺进入晶格,促使氧挥发, 导致晶粒半导化,同时促进晶粒生长;在晶粒生长过程中又有Nb⁵⁺进入晶格,继续使晶粒 半导化。而起始Nb₂O₅的浓度,对进入晶格中的Nb⁵⁺数量特别是最初进入晶格中的Nb⁵⁺数 量有很大的影响。

如前所述,对低Li₂O含量的样品,液相的特性不能满足晶粒充分生长的要求。因此, 作为施主杂质的Nb₂O₅就起了主要作用:浓度越高,进入晶格中的Nb⁵⁺离子越多,越能促 进晶粒的半导化,介电常数就越高。9号、10号样品呈现黄色,11号样品为浅黑色,12号样 品为深黑色;与1号和5号样品相比,12号样品除个别反常长大的晶粒外,平均晶粒度并没 有随Nb₂O₅含量的增加而明显增大。因此,介电常数的增大(图2所示)主要是由晶粒半 导化导致的晶界效应造成的。

而对高Li₂O含量的样品,因为有良好的液相系统作为氧在晶界上迁移的通道而有 利于 晶格中的氧挥发,即使在Nb₂O₆含量不高时晶粒也能够半导化。但当Nb₂O₆掺杂量 超过一 定限度后,多余的Nb⁵⁺离子就会偏析于晶界上,阻碍晶粒的生长。图2表明当Nb₂O₆含量从 0.3mol%增加到0.5mol%时,材料的介电常数反而下降;而且15号样品比14号样品含有更多 的小晶粒,晶粒的不规则性和不均匀性更为严重。由此,及"Li₂O受主掺杂作用"的第 (2)点讨论,可以认为:在本文的实验条件下,Nb₂O₅在SrTiO₃晶格中的固 溶 度小于 0.5mol%,最佳的Nb₂O₅添加量在0.3mol%左右。在合适的Nb₂O₅含量 范 围 内(0.3-0.5mol%),晶粒因具有良好的半导性而使材料有低的介电损耗。

但是,无论Li₂O含量高低,过高的Nb₂O₅添加量使较多的Nb₂O₅偏析在晶界上,导致 晶界的绝缘性下降,材料的宏观电阻率下降,漏电损耗增大(见图2)。

综上所述,低温下良好烧结的SrTiO_s陶瓷晶界层 电 容 器 的 形 成 机 制 可 如 图 6 所 简示。

3. 烧结温度的影响

从图 4 可知,在相当宽的烧结温度范围内,低温烧结的晶界层电容器材料都可获得相当的性能。但图 5 表明提高烧结温度明显引起晶粒度增大,从而导致有效介电常数增加。可是 当烧结温度从1175 °C提高到1200 °C时,对低Nb₂O₅含量的 3 号样品来说,其介电常数反而 有所下降。这是因为温度升高,Li*的扩散能力增强,使晶粒增大的同时绝缘层的厚度也加 快增加,从而使介电常数最终有所下降。而对高Nb₂O₅含量的 7 号样品,高Nb₂O₆含量的 存在及其偏析于晶界上的Nb₂O₆会抑制Li*向晶粒内部扩散,即抑制绝缘层厚度的增加,发 挥了晶粒度的优势,致使介电常数仍然增加。

最后,我们给出14号样品(其介电常数是所实验的样品中最大的)的介电性能随温度的 变化关系(图7)。可以看出,在相当宽的温度范围内其介电常数几乎不变,但损耗大于在

高温下烧结的SrTiO_s陶瓷晶界层电容器,并且随温度升高而急剧增大,这可能是由于烧结助剂的加入造成的。



图 6 低温下良好烧结的SrTiO₈陶瓷晶界层电 容器形成机制

Fig.6 Forming mechanism of favorable SrTiO₈ GBBL capacitors single-fired at low temperatures







1. 低温下良好烧结的SrTiO₃陶瓷晶界层电容器的形成机制如图 6 所简示。

2.只有当Li₂O添加量达到一定程度后,液相的特性才能满足晶粒生长的要求;此时液 相还促进晶粒的半导化,在所实验的Nb₂O₅含量范围内,晶粒均能够半导化。

3.在液相特性未能满足晶粒生长要求的情况下, Nb₂O₅含量显著影响着晶粒 的半 导 化 程度。过多地添加Nb₂O₅会阻碍晶粒的 生长, Nb₂O₅在SrTiO₃晶 格 中 的 固 溶 度 小 于 0.5mol%。

4.材料的介电常数与 Li_2O 、 Nb_2O_6 的相对含量有关,它们相互制约。

5.低温烧结的SrTiO_s陶瓷晶界层电容器材料有一个较宽的烧结温度范围,适当提高烧 结温度能提高介电常数。

参考文献

- [1] H.Schmelz, Powder Metall.Int., 7[4](1975)176.
- [2] J.M.Haussone, M.J.Laurent, M.Le Cun, et al., J. Phys., Collog., (1986) Cl-883.
- [3] S.M.Park and D.A.Payne, presented at the Fall Meeting of the Electronics Division of the American Ceramic Society and ISHM, Williamsburg, Va., Sept. 16-19 (1979).
- [4] 徐保民、王鸿,殷之文,"气氛条件对低温烧结SrTiO₃陶瓷晶界层电容器材料的影响",无机材料学报(待发; 表)。

- [5] R.Wernicke, Advances in Ceramics, Vol.1, Ed.by L.M.Levinson and D.C.Hill, ACS, Columbus (1981) 261.
- [6] W.D.Kingery, et al., Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, Inc. (1976) 763.
- [7] I.Burn and S.Neirman, J.Mat.Sci., 17 (1982) 3510.
- [8] 钟吉品,赵梅瑜,王鸿,无机材料学报,2[1](1986)22.
- [9] 张树人, "气氛烧结SrTiO。陶瓷晶界层电容器材料的研制",中国科学院上海硅酸盐研究所86届 硕士 毕业 论文。

STUDY ON SINTERING STTIO, GBBL CAPACITORS AT LOW TEMPERATURES

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

Abstract

In this paper, the effects of donor dopant Nb_1O_5 , alkali oxide additive Li₂O and sintering temperature on the dielectric properties and microstructure of SrTiO₃ GBBL capacitors single-fired at low temperature are studied. The results show that as a typical modifier, Li₂O strongly influences the liquid phase sintering and grain growth by the features of the liquid phase occurred at low temperatures. By a medium of oxygen movement through grain boundaries, the liquid phase having certain features is also favorable for the volatilization of oxygen and enhances grain semiconductization. It has a better effect for the material in which the doping amount of Nb_2O_5 is about 0.1 mol%. When the liquid phase can not meet the requirments of grain growth, the amount of Nb_2O_6 obviously influences the degree of grain semiconductization. The excess of doping of Nb_2O_5 will hinder grain growth. The sintering temperature also has an obvious effect on the dielectric constant and grain growth. Appropriate increase of the sintering temperature can increase the dielectric constant.

Key words, strontium titanate ceramics, GBBL capacitors, sintering at low temperatures, lithia