

Ti/Sr 比对低温烧结 SrTiO₃ 陶瓷 晶界层电容器材料的影响

徐保民 殷之文

王 鸿

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

(上海科学技术大学)

摘 要

本文研究了 Ti/Sr 比对低温一次烧结的 SrTiO₃ 陶瓷晶界层电容器材料性能和显微结构的影响。结果发现 Ti/Sr 比在一定范围内变化时,不影响材料烧结和半导化的温度范围。Ti/Sr 比的作用还与施主杂质的添加量以及烧结条件有很大关系。在良好的烧结条件下, SrO 过量 (Ti/Sr < 1.00) 有利于晶粒生长和获得高的有效介电常数。但 SrO 和 TiO₂ 这些杂质相的存在降低了晶界绝缘层的绝缘性,增加了介电损耗。

The Effect of Ti/Sr Ratio on SrTiO₃ GBBL Capacitors Sintered at Low Temperatures

Xu Baomin Yin Zhiwen

Wang Hong

(Shanghai Institute of Ceramics) (Shanghai University of Science and Technology)

Abstract

The effect of Ti/Sr ratio on SrTiO₃ GBBL capacitors single-fired at low temperatures has been studied in this paper. The results show that when varying in a certain range, Ti/Sr ratio cannot affect the temperature range of sintering and grain semiconducting. The action of Ti/Sr ratio is closely related to the donor doping amount and sintering condition. The excess of SrO (Ti/Sr < 1.00) is favorable for grain growth and getting higher effective dielectric constant under favorable sintering condition. The existance of SrO and TiO₂ decreases the insulating properties of grain boundaries, which increases dielectric loss.

一、引 言

SrTiO₃ 陶瓷晶界层电容器材料是一类高容量、高色散频率、低损耗、低温度系数的新型介质材料。SrTiO₃ 陶瓷晶界层电容器材料的研制过程表明 Ti/Sr 比严重影响着晶粒生长、烧结过程,以及晶粒的半导化过程。多数人认为,根据 SrO-TiO₂ 相图⁽¹⁾, SrTiO₃ 和 TiO₂ 在 1440℃ 左右可产生液相,因此 TiO₂ 过量 (Ti/Sr > 1.00) 有利于 SrTiO₃ 陶瓷的液相烧结⁽²⁻⁴⁾,而且, Ti/Sr 比还对晶粒半导化有很大影响, SrO 过量的样品不仅烧结温度高,烧结和晶粒半导化的温度范围也窄。但也有人提出异议,认为利用 SrO 和

SiO₂ 在 1375℃ 左右形成的液相,也可以在 SrO 过量 (Ti/Sr < 1.00) 的情况下,获得同样好的显微结构⁽⁵⁾。这表明 Ti/Sr 比的影响与具体的材料制备过程有很大关系。

低温烧结 SrTiO₃ 陶瓷晶界层电容器材料有利于实现晶界层电容器的独石化。作者利用添加由 Li₂O 和 SiO₂ 组成的烧结助剂,使 SrTiO₃ 陶瓷晶界层电容器材料的烧结温度从 1400℃ 以上降低到了 1100~1200℃⁽⁶⁾,因为低温烧结的活性液相主要由 Li₂O 和 SiO₂ 组成,没有利用组成 SrTiO₃ 主晶相的物质 SrO 和 TiO₂,这就可能使 Ti/Sr 比的影响表现出与高温烧结

完全不同的规律，本文就是研究这种低温烧结情况下 Ti/Sr 比影响的规律。

二、实验和结果

采用一次烧成 SrTiO₃ 陶瓷晶界层电容器材料的常规工艺过程。将 SrCO₃ 和 TiO₂ 依不同的比例配料，并加入施主杂质 Nb₂O₅，装入有机玻璃球磨桶内混料球磨 24 小时；经球磨的料烘干后在 1000~1200℃ 煨烧合成 SrTiO₃，然后加入由 Li₂O 和 SiO₂ 组成的烧结助剂，经球磨→烘干→造粒→成型→排塑，在 N₂+H₂ 的气氛中于 1100~1200℃ 一次烧成。烧成的样

品清洗后烧渗银电极，测试介电性能。

所有样品中烧结助剂的添加量和成份是相同的。选择了两种不同的施主杂质添加量：0.1mol% Nb₂O₅ 和 0.5mol% Nb₂O₅，分别称之为低 Nb₂O₅ 含量和高 Nb₂O₅ 含量。图 1 和图 2 分别示出了于 1100℃ 和 1175℃，保温 3 小时烧结时，高 Nb₂O₅ 含量的配方和低 Nb₂O₅ 含量的配方，其常规介电性能（有效介电常数 ϵ_{eff} ，介电损耗 $\tan\delta$ ，绝缘电阻率 ρ ）随 Ti/Sr 的变化。图 3 和图 4 是在 1175℃，保温 3 小时烧结的样品的显微结构。

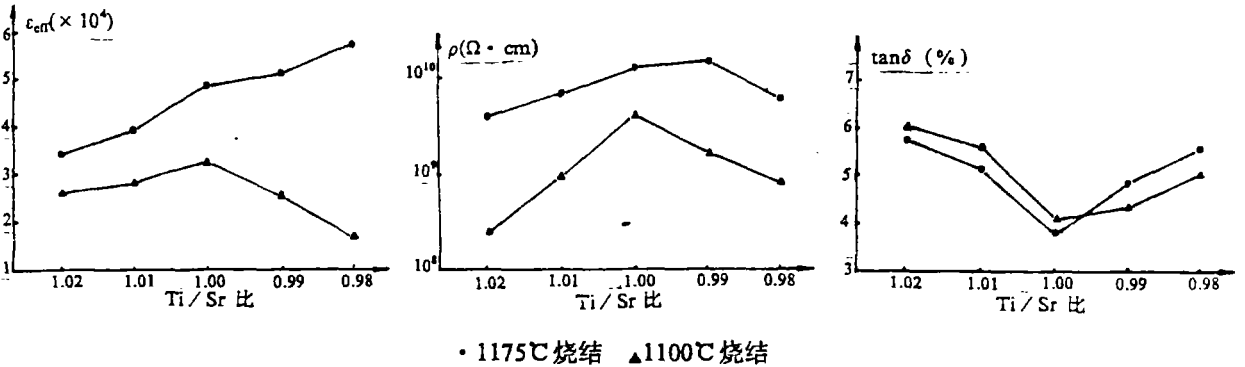


图 1 掺 0.5mol%Nb₂O₅ 样品的性能随 Ti/Sr 比的变化

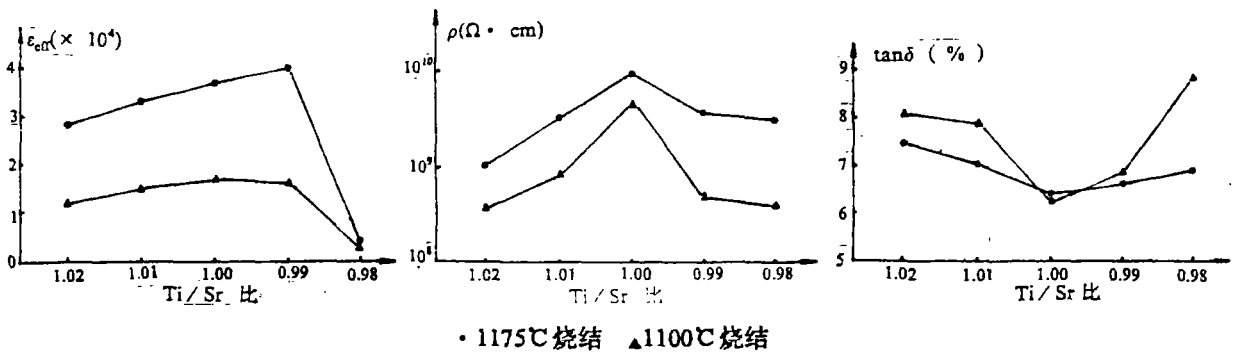


图 2 掺 0.1mol%Nb₂O₅ 样品的性能随 Ti/Sr 比的变化

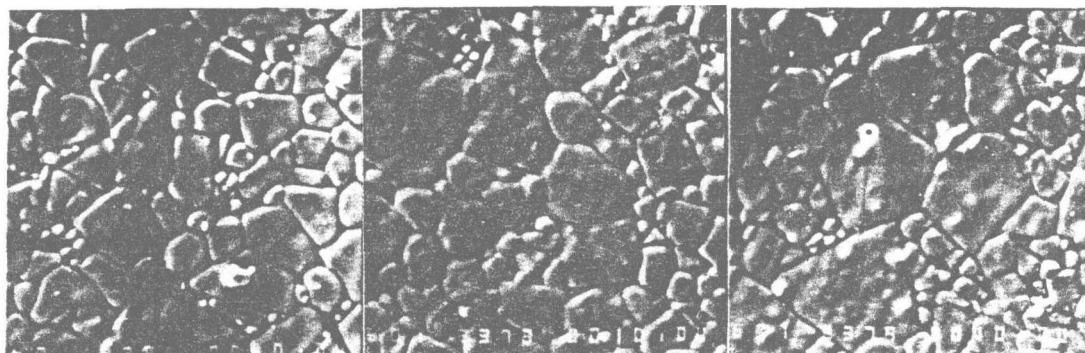
三、讨论

由实验结果可以看出，在 1100℃ 和 1175℃ 烧结时，除去低 Nb₂O₅ 含量在 Ti/Sr 比达到 0.98 时有效介电常数很低之外，其他配方都能烧结成晶界层电容器材

料。事实上，在 1100℃~1200℃ 的烧结范围内，低 Nb₂O₅ 含量在 Ti/Sr 比达到 0.98 时一直只有很低的介电常数，而其他配方都是具有一定性能的晶界层电容器材料，说明在一定的 Ti/Sr 比变化范围内，

低温烧结的晶粒半导化和烧结温度范围与 Ti / Sr 比的关系不大。这是因为低温烧结的活性液相主要由 LiO_2 和 SiO_2 贡献，微

量 SrO 或 TiO_2 的存在难以对液相烧结的温度范围有很大影响。

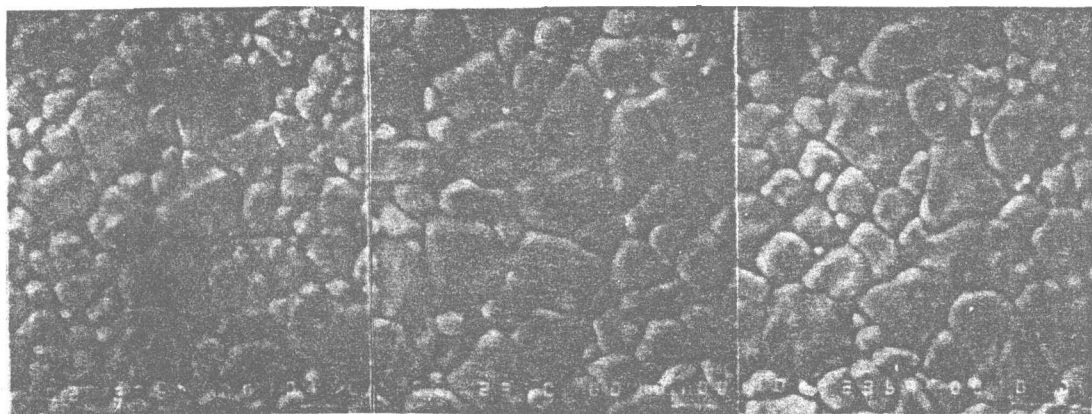


(a) Ti / Sr = 1.02

(b) Ti / Sr = 1.00

(c) Ti / Sr = 0.98

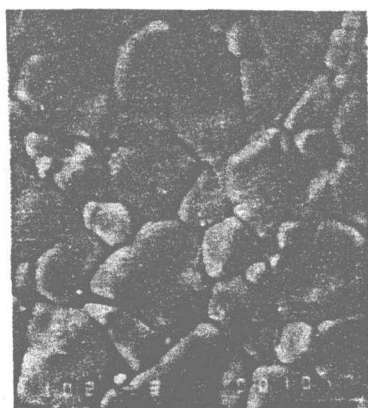
图 3 掺 0.5mol% Nb_2O_5 的样品的显微结构(1175℃ 烧结)($\times 360$)



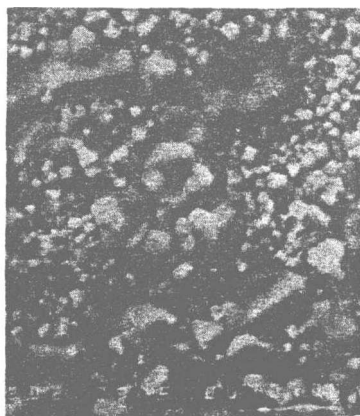
(a) Ti / Sr = 1.02($\times 600$)

(b) Ti / Sr = 1.01($\times 600$)

(c) Ti / Sr = 1.00($\times 600$)



(d) Ti / Sr = 0.99($\times 600$)



(e) Ti / Sr = 0.98($\times 1200$)

图 4 掺 0.1mol% Nb_2O_5 的样品的显微结构(1175℃ 烧结)

虽然微量 SrO 或 TiO_2 的存在难以影响液相烧结的温度范围，但这些游离的

SrO 或 TiO₂ 却可以聚集在晶界上, 在烧结过程中与活性液相发生反应, 从而改变液相的性质, 影响到材料的烧结情况。从实验结果看, 在 1175℃ 烧结时, 高 Nb₂O₅ 含量的配方, 样品的晶粒度和有效介电常数随 Ti/Sr 比下降而增大; 低 Nb₂O₅ 含量的样品, 在 Ti/Sr 比达到 0.98 之前, 样品的晶粒度和有效介电常数也是随 Ti/Sr 比的降低而增大, 显示出与高温烧结 SrTiO₃ 晶界层电容器时, 多数认为 Ti/Sr 比大于 1 有利于烧结和晶粒半导化的情况的不同。这可以从 Ti⁴⁺ 和 Sr²⁺ 离子对液相的影响中得到解释。

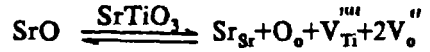
在低温烧结的液相系统中, SiO₂ 是典型的网络形成体⁽⁷⁾。碱土金属离子 Sr²⁺ 属于网络变型离子, 一定含量的 Sr²⁺ 离子进入液相能降低液相的粘度⁽⁷⁾; Ti⁴⁺ 离子属于网络中间离子, 而且相对于烧结温度范围 1100~1200℃ 来讲, TiO₂ 的熔点很高(在 1800℃ 以上), TiO₂ 进入液相会提高液相的粘度。因此, 适当过量的 SrO 会促进烧结和晶粒生长, 而 TiO₂ 过量则阻碍烧结和晶粒生长。因为晶界层电容器的有效介电常数近似与晶粒尺寸成正比⁽⁸⁾, 适当过量的 SrO 也就具有更高的有效介电常数。

但是, 过量 SrO 的作用还与施主杂质 Nb₂O₅ 的含量有很大关系, 表现在 1175℃ 烧结时, 高 Nb₂O₅ 含量的配方在 Ti/Sr 比达到 0.98 时介电常数依然上升, 但低 Nb₂O₅ 含量的配方其介电常数却急剧下降。这是因为:

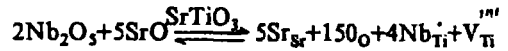
(1) SrO 的熔点高达 2400℃ 以上, 从 SrO-SiO₂ 相图上看(没有 Li₂O-SrO-SiO₂ 相图)⁽⁹⁾, SrO 和 SiO₂ 至少要在 1360℃ 以上才能产生液相, 故游离 SrO 过多时会因提高了液相的生成温度而增加液相的粘度, 由促进烧结变为阻碍烧结。

(2) SrO 在 SrTiO₃ 晶格中有一定的固

溶度⁽¹⁰⁾:



由于非本征氧空位的产生, SrO 固溶入晶格属于受主性质⁽¹¹⁾。在 Nb₂O₅ 存在的情况下, 会发生 Nb₂O₅ 和 SrO 互相补偿进入晶格的现象, 以减少引起的晶格缺陷, 同时有利于 SrO 在 SrTiO₃ 晶格中的固溶。



在 Nb₂O₅ 含量低而游离 SrO 含量高时, 一方面 SrO 进入晶格完全补偿了 Nb₂O₅ 的施主作用, 不会产生氧挥发使晶粒半导化, 另一方面过多的 SrO 偏析在晶界上, 由促进烧结变为阻碍烧结。于是, 低 Nb₂O₅ 含量的配方, 在 Ti/Sr 比达到 0.98 时, 晶粒既不能半导化, 也不能生长, 有效介电常数就很低。而高 Nb₂O₅ 含量的配方, SrO 还不能补偿 Nb₂O₅ 的施主作用, 高 Nb₂O₅ 含量还会促进 SrO 在晶格中的固溶, 使游离的 SrO 含量仍处于促进烧结和晶粒生长的范围内, 仍然具有大的晶粒度和高的有效介电常数。

然而当烧结温度降低到 1100℃ 时, 高 Nb₂O₅ 含量和低 Nb₂O₅ 含量的配方, 都在 Ti/Sr 比等于 1.00 处有最高的有效介电常数。比较相同组成和 Ti/Sr 比的配方在 1100℃ 和 1175℃ 烧结时, 发现在 1100℃ 烧结的样品有效介电常数比 1175℃ 烧结降低很多, 说明由于温度的降低, 在 1100℃ 时液相的活性降低很多, 此时游离 SrO 或 TiO₂ 的存在, 都将因为它们的高熔点而恶化液相的性质, 阻碍烧结和晶粒生长。因此, 在良好的烧结条件(1175℃ 烧结)和较差的烧结条件(1100℃ 烧结)下, Ti/Sr 比的影响是不同的。

最后指出, 无论 Nb₂O₅ 含量高低和烧结温度高低, 样品都是在 Ti/Sr=1.00, 即化学计量比处有最高的绝缘电阻率(高

Nb₂O₅ 含量配方在 1175℃ 烧结时, 在 Ti/Sr=0.99 处有最高的绝缘电阻率, 但与 Ti/Sr=1.00 处的电阻率差别不大) 和最低的介电损耗, 说明游离 SrO 和 TiO₂ 这些杂质相在晶界的偏析和聚集, 都降低了晶界绝缘层的绝缘性, 导致漏导增加而使介电损耗上升。

四、结论

1.在一定范围内, Ti/Sr 比的变化不影响低温烧结 SrTiO₃ 陶瓷晶界层电容器材料的烧结温度和晶粒半导化的温度范围。

2.Ti/Sr 比的影响与施主杂质添加量和烧结条件有很大关系, 在良好的烧结条件下, SrO 过量(Ti/Sr<1.00)有利于晶粒生长和获得高的有效介电常数。

3.游离 SrO 和 TiO₂ 这些杂质相的存在降低了晶界绝缘层的绝缘性, 增加了介电损耗。

参考文献

1.Phase Diagrams for Ceramists, Ed. by the

American Ceramic Society, Fig. 2334

2.Jacob Klerk and Peter J. H. Sanders. Advances in Ceramics, Vol. 1: 282~289

3.范福康, 唐晓霞. 硅酸盐通报, 1990, 9(1): 16~21

4.华洲, 胡宗民. 硅酸盐通报, 1987, 6(1): 26~31

5.张树人, 王鸿. 无机材料学报, 1988, 3(1): 22~26

6.Xu Baomin, Wang Hong and Yin Zhiwen. Presented at the 92nd Annual Meeting of the American Ceramic Society, Dallas, 1990, (4): 22~26

7.华东化工学院等校编. 玻璃工艺原理. 中国建筑工业出版社, 2~3

8.R. Wernicke. Advances in Ceramics, Vol. 1: 272~281

9.Phase Diagrams for Ceramist, Ed. by the American Ceramic Society, Fig. 5180

10.S. Witek and D. M. Smyth. J. Am. Ceram. Soc.,1984, 67(5): 372~375

11.I. Burn and S. Neirman. J. Mat . Sci., 1982, 17:3510~3524

(上接第 11 页)

热系数、热膨胀系数的各向异性要小, 以避免产生大的热应力。

总之, 我们期待着高温结构陶瓷摩擦学理论的进一步完善, 并能指导陶瓷材料的设计、制造以及陶瓷零部件的加工。

在此, 衷心感谢硅所等离子喷涂组的大力协助。

参考文献

[1]. O.O.Adewoye and T.F.Pape. Wear, 1984,70: 37

[2]. C.S.Yust and F.J.Corignan. ASLE Trans., 1984, 28(2): 245

[3]. 刘方兴, 刘蕃. 硅酸盐学报, 1989, 17(1)

[4]. 陈苏民. 高温结构陶瓷的摩擦学性能研究. 1988

[5]. Triga Mures. Wear, 1973, 25: 215~224