

文章编号: 1000-324X(2007)04-0711-04

多种添加剂对高压 X8R 介质材料的改性研究

李玲霞, 郭 锐, 王洪茹
(天津大学 电子信息学院, 天津 300072)

摘 要: 研究了综合添加 NiNb_2O_6 、 CaZrO_3 和 MnCO_3 对细晶 BaTiO_3 系统介电及耐压性能的影响. NiNb_2O_6 可使 BaTiO_3 居里峰展宽并产生双峰效应; CaZrO_3 改善了系统的电容变化率, 有效抑制了铁电相, 提高了耐压强度. MnCO_3 的加入可有效地阻止晶粒过度长大, 改善了微观结构, 降低了介质损耗, 提高了耐压强度. 当 NiNb_2O_6 、 CaZrO_3 和 MnCO_3 添加量为 2.5mol%、1.5mol%、1.0mol% 时, 本实验获得了满足 X8R 温度特性的低频高压 MLC 瓷料系统. 该瓷料可达到如下介电性能: 介电常数 $\varepsilon \geq 2600$, $\Delta C/C_{20^\circ\text{C}} \leq \pm 15\%$ ($-55 \sim +150^\circ\text{C}$), 损耗 $\text{tg}\delta \leq 0.7\%$, 耐压强度 $E_b \geq 15\text{kV/mm}$.

关 键 词: NiNb_2O_6 ; X8R; 高压; CaZrO_3

中图分类号: TG146 **文献标识码:** A

Dielectric Properties of High-voltage X8R Dielectric Material with Different Kinds of Dopants

LI Ling-Xia, GUO Rui, WANG Hong-Ru

(Electric Information engineering institute in Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The doping effects of NiNb_2O_6 , CaZrO_3 and MnCO_3 on the dielectric properties and breakdown voltages of fine grain BaTiO_3 systems were studied. NiNb_2O_6 can shift the Curie temperature and broaden it, and makes contributions to double peaks; CaZrO_3 may improve the temperature coefficient characteristic greatly and enhance the withstand voltage; adding MnCO_3 can restrain the overgrowth of particles, which can decrease the dielectric dissipation and improve the withstand voltage greatly. With adding 2.5mol% NiNb_2O_6 , 1.5mol% CaZrO_3 and 0.1mol% MnCO_3 , a kind of MLC ceramic with low frequent and high voltage can be got, which also meets X8R requirement, and its dielectric properties are as follows: $\varepsilon \geq 2600$, $\Delta C/C_{20^\circ\text{C}} \leq \pm 15\%$ ($-55^\circ\text{C} - +150^\circ\text{C}$), $\text{tg}\delta \leq 0.7\%$, $E_b \geq 15\text{kV/mm}$.

Key words NiNb_2O_6 ; X8R; high voltage; CaZrO_3

1 引言

高压介质广泛应用于电子技术领域, 在高性能方面, 要求其同时兼具高的介电常数和较好的温度稳定性 (满足 X7R 标准, 即 $-55 \sim 125^\circ\text{C}$ 内 $\Delta C/C_{20^\circ\text{C}} \leq \pm 15\%$). 80 年代初期, SPRAGUE 公司和日本村田公司先后申请并获得高压 MLC 设计发明专利^[1]. 近年来随着电子技术的迅速发展, 高压介质瓷料的设计与制备技术进入了迅猛发展的时期. 通信技术正面临电子设备对高压介质瓷料的迅速增长的需求. 同时在卫星、飞机、导弹等特殊领域中, 要求电子器件必须要满足微型化、高稳定

性、高可靠性等特殊要求. 要使高压陶瓷电容器适用于更加恶劣的工作环境条件, 这就要求所用陶瓷电容器的工作上限温度不断扩展, 即满足 X8R 标准 (工作温度为 $-55 \sim 150^\circ\text{C}$, $\Delta C/C_{20^\circ\text{C}} \leq \pm 15\%$). 钛酸钡陶瓷因具有优良的绝缘和铁电性能并对环境友好而一直受到人们的广泛关注和研究^[2-4], 掺杂改性后的钛酸钡基瓷料更是具有优良的介电性能且满足 X7R 要求^[5]. NiNb_2O_6 具备良好的移峰和展宽居里峰的作用^[6], CaZrO_3 掺杂 BaTiO_3 能进一步提高材料的耐压强度并改善材料的电容变化率特性^[7,8]. 锰对材料改性可以抑制晶粒生长, 增加陶瓷密度, 改善极化性能^[9], 并减少晶粒在极化过

收稿日期: 2006-08-15, 收到修改稿日期: 2006-10-23

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划; 天津市自然科学基金 (05YFJMJC09300)

作者简介: 李玲霞 (1966-), 女, 博士, 教授. E-mail: lilingxia@tju.edu.cn

程中微裂纹的产生,从而增加了极化中电场的范围,降低了介质损耗. 本实验采用钛酸钡基瓷料进行 NiNb_2O_6 、 CaZrO_3 及 MnCO_3 的掺杂改性,以期获得满足 X8R 要求的高压介质瓷料,研究了掺杂剂含量对系统结构和介电及耐压性能的影响.

2 实验过程

实验采用化学共沉淀法制得的 BaTiO_3 , 平均粒度为 $0.7\mu\text{m}$, 本研究在此细晶 BaTiO_3 基料中添加不同含量的 NiNb_2O_6 、 CaZrO_3 和 MnCO_3 改善其介电性能, 并加入固定含量助熔剂降低烧结温度, 经过球磨、烘干、加入有机粘合剂后压成圆片, 样片在 1150°C 下烧结成瓷, 最后将所得试样表面涂覆银浆, 经 800°C 烧渗制备电极以备测试.

用 HP4278A 电容电桥测量样品的电容量 C , 根据公式计算样品相应的介电常数. 用 Wayne Keer Multi Bridge 6425 测试仪器和 GZ-ESPEC MC-710P 型高低温循环温箱, 测量不同温度下样品的电容量, 完成样品温度特性的测试. 用梅特勒电子天平测试样品的体密度, 用 SEM X-650 扫描电镜对试样进行微观形貌分析, 用 CJ-2677A 型高压击穿装置测试样品耐压强度.

3 实验结果及讨论

3.1 NiNb_2O_6 对系统介电性能的影响

在 BaTiO_3 中分别加入不同含量的 NiNb_2O_6 及固定含量的助熔剂, 从表 1 可以看出 NiNb_2O_6 掺杂量为 1.5mol% 时, 系统介电常数比较低, 仅为 2861, 随着 NiNb_2O_6 的继续添加, 系统的介电常数先增大后减小, 介质损耗有下降的趋势, 当掺杂量为 2.5mol% 时, 系统的介电常数达到最大, 且在 2.0mol%~3.0mol% 范围内系统耐压强度也保持较高的数值.

由图 1 的 $\varepsilon-T$ 曲线不难发现 NiNb_2O_6 含量较少 (1.5mol%) 时, 介电常数在整个温区内变化剧烈, 居里峰非常明显, 其峰值介电常数超过 4300.

表 1 不同含量 NiNb_2O_6 对系统性能的影响
Table 1 Effects of NiNb_2O_6 on properties of samples

Content /mol%	ε	TCC $(\Delta C/C_{20^\circ\text{C}})/\%$				E_b /kV·mm ⁻¹
		-55°C	125°C	150°C	tgδ	
1.5	2861	-22.43	52.51	22.02	0.0161	8.0
2.0	3194	-21.22	31.68	8	0.0142	9.3
2.5	3250	-18.74	18.39	-0.35	0.0125	10.0
3.0	3080	-18.81	5.6	-8.99	0.0110	9.8

随着添加量的增多, 居里峰不断降低并发生弥散, 介电常数的温度曲线越来越平坦, 并出现明显的双峰效应. 这是由于随 NiNb_2O_6 添加量的增加, 系统中形成了壳-芯结构. 晶壳是由 NiNb_2O_6 掺杂取代 BaTiO_3 所形成的部分, 晶芯是纯的 BaTiO_3 , 在 $\varepsilon-T$ 曲线上的 130°C 附近出现的峰值是晶芯作用的结果, 100°C 以下出现的峰值则是 NiNb_2O_6 掺杂形成的晶壳造成的, 叠加的效果一方面是使整个峰值被展宽; 另外由于 NiNb_2O_6 的居里点在负温 (-50°C), 根据叠加效应, 在形成了 BaTiO_3 - NiNb_2O_6 系统后, 在室温附近介电常数相应提高. 当 NiNb_2O_6 的添加量为 2.5mol% 时, 在整个温区内具有较为平坦的介电常数, 并且室温下的介电常数较高, 这是由于在高温区晶芯有高的介电常数, 在低温区, 晶壳有较高的介电常数. 但当含量继续增大, 曲线被压抑, 纯 BaTiO_3 晶芯表现的展宽效应更加明显, 但室温下介电常数却有所下降. 由图 2 的不同 NiNb_2O_6 含量的电容率温度变化曲线可以看到, 随 NiNb_2O_6 的添加量的增多, 居里峰的容量变化率由 50% 以上下降至 10% 以下, 并且负温的电容变化率也得到一定的改善, 曲线在整个温区内变得十分

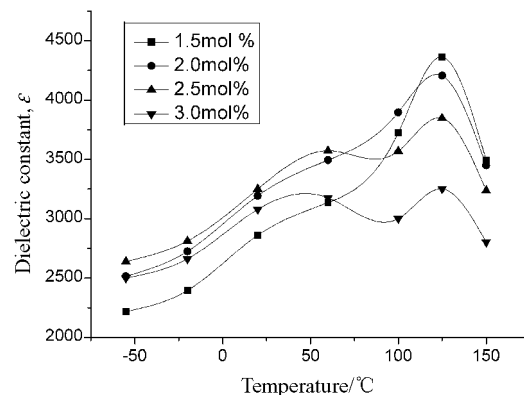


图 1 不同 NiNb_2O_6 含量的 $\varepsilon-T$ 图

Fig. 1 $\varepsilon-T$ curves of BaTiO_3 with different contents of NiNb_2O_6

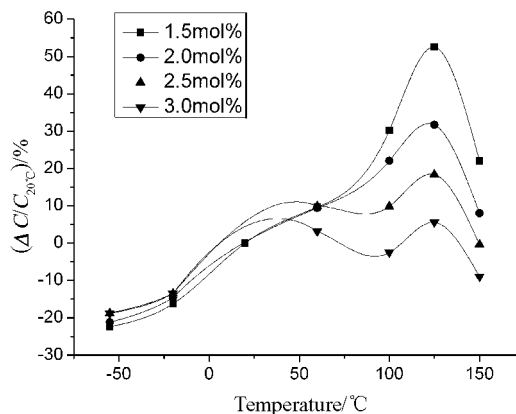


图 2 不同 NiNb_2O_6 含量的 $\Delta C/C_{20^\circ\text{C}}$ 曲线

Fig. 2 $\Delta C/C_{20^\circ\text{C}}-T$ curves of BaTiO_3 with different contents of NiNb_2O_6

平坦。

当 NiNb_2O_6 被加入 BaTiO_3 后取代晶粒外部的 BaTiO_3 形成了 NiNb_2O_6 非铁电壳, 抑制了晶粒进一步的过度生长, 产生细晶效应, 使得居里峰发生弥散, 也会使介电常数在一定程度上有所提高。另一方面, 由于非铁电壳的存在, 晶粒内部铁电相极化时产生的应力会得到缓解, 铁电相极化所对应的介电常数相应降低, 因而当非铁电相过多时, 系统常温下的介电常数会有所降低。而正是由于非铁电相对于晶粒内部应力的这种缓解作用使得系统能够具有较高的耐压强度, 可以达到 $10\text{kV}/\text{mm}$ 。

3.2 CaZrO_3 掺杂对系统介电及耐压性能的影响

为了进一步改善低温区的电容变化率和耐压性能, 采用 CaZrO_3 作为添加剂对 NiNb_2O_6 添加量为 $2.5\text{mol}\%$ 的 BaTiO_3 系统进行掺杂改性。在此基础上分别添加 1.0 、 1.25 、 1.5 、 $1.75\text{mol}\%$ 的 CaZrO_3 , 介电性能参数如表 2 所示。

表 2 掺杂不同量的 CaZrO_3 对系统性能的影响
Table 2 Properties of samples with various amounts of CaZrO_3

Content /mol%	ϵ	$\text{tg}\delta$	TCC $\Delta C/C_{20^\circ\text{C}}$		E_b /kV·mm ⁻¹
			-55°C	150°C	
1.0	3135	0.0123	-11.95%	-14.8%	9.5
1.25	3017	0.0115	-7.35%	-15.63%	10.9
1.5	2870	0.0104	-5.04%	-14%	11.3
1.75	2535	0.0103	-3.77%	-11.3%	11.8

通过表 2 可知, 随着添加量的增加, 介电常数逐渐降低。当添加量 $>1.25\text{mol}\%$ 时, 损耗值均 $<1.2\%$ 。-55°C 时的电容量变化率明显减小。由图 3 可见, 所有曲线均呈现双峰现象, CaZrO_3 的添加并未使壳-芯结构消失。可以看到, 随着 CaZrO_3 的含量增加, 负温区的电容量变化率得到明显的改善, 添加量为 $1.75\text{mol}\%$ 时, $\Delta C/C_{20^\circ\text{C}}$ 已在 -5% 以内; 正温区的电容量变化率随添加量的增加有所减小, 但是幅度不大, 整个温区已经呈现良好的电容量温度特性。

在 BaTiO_3 基系统中添加适量的 CaZrO_3 后, 由于 Zr^{4+} 进入 Ti 位可使居里峰向低温方向移动, 提高材料常温的介电常数, 但是如果添加太多, 大量 CaZrO_3 非铁电相的存在就会使铁电相相对减少, 加入 CaZrO_3 量越多, 介电常数降低越多^[4]。另外由于 Ca^{2+} 的半径 (1.06\AA) 小于 Ba^{2+} 的半径 (1.43\AA), 当发生 A 位取代时, 晶格收缩, 其邻近八面体中的 Ti^{4+} 的移动受到限制, 铁电性相应地减弱, 但由于二者的半径比较接近, 晶格缩小不多, 其近邻八面体中的 Ti^{4+} 不会完全受到限制, 当发生 B 位取代时, 因 Zr^{4+} 的半径 (0.87\AA) 大于 Ti^{4+} 的半径 (0.64\AA), 使得八面体扩张, 相应地使相邻以 Ti^{4+} 为中心的八面体受到压缩, 再加上邻近的 Ca^{2+} 的协同作用, 使部分 Ti^{4+} 受限八面体之中, 而使局部失去铁电性。通过 A、B 位同时取代, 可以有效地抑制铁电性, 增多非铁电相, 提高系统的耐压强度, 达到 $11\text{kV}/\text{mm}$ 以上。

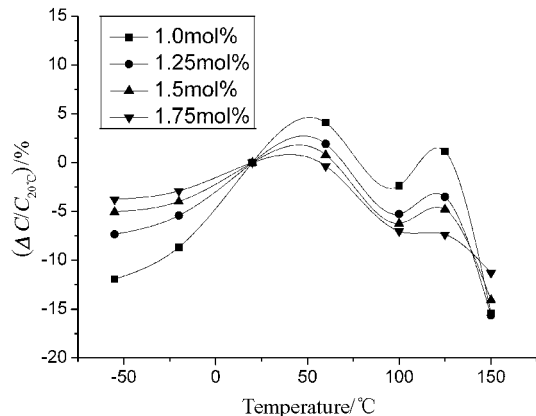


图 3 不同 CaZrO_3 含量的 $\Delta C/C_{20^\circ\text{C}}-T$ 曲线
Fig. 3 $\Delta C/C_{20^\circ\text{C}}-T$ curves of BaTiO_3 with different contents of CaZrO_3

3.3 MnCO_3 掺杂对系统介电性能的影响

通过 NiNb_2O_6 与 CaZrO_3 共同掺杂改性, 系统的介电常数与电容变化率有了进一步的提高。为进一步提高系统耐压强度, 微量掺杂 MnCO_3 。在 NiNb_2O_6 添加量为 $2.5\text{mol}\%$, CaZrO_3 添加量为 $1.5\text{mol}\%$ 的 BaTiO_3 系统中分别添加 0.05 、 0.1 、

表 3 掺杂不同量的 MnCO_3 对系统性能的影响
Table 3 Properties of BaTiO_3 with various amounts of MnCO_3

Content /mol%	ϵ	TCC ($\Delta C/C_{20^\circ\text{C}}$)/%			$\text{tg}\delta$	Density /g·cm ⁻³	E_b /kV·mm ⁻¹
		-55°C	125°C	150°C			
0.05	2789	-5.97	-5.12	-12.34	0.0104	5.62	12.7
0.1	2649	-5.24	-2.89	-11.28	0.0061	5.88	15.2
0.15	2587	-4.28	-0.33	-9.56	0.0110	5.82	13.3
0.2	2690	-2.01	-3.55	-8.33	0.0118	5.32	9

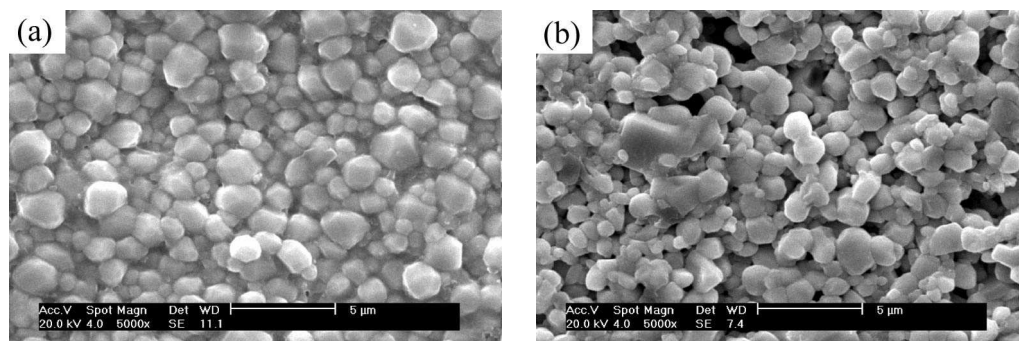


图 4 掺杂不同量 MnCO_3 的 BaTiO_3 陶瓷的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of BaTiO_3 samples with different amounts of MnCO_3

(a) 0.1mol%; (b) 0.2mol%

0.15、0.2mol% 的 MnCO_3 , 所得样片均满足 X8R 特性, 其介电性能参数如表 3 所示.

由表 3 可见, 样品的介电常数均大于 2500, 介质损耗呈现出先减小后增大的趋势, 当 MnCO_3 的添加量为 0.1mol% 时, 介电损耗最小为 0.6%. 随着添加量的增多, 高温区的容量变化率逐渐变小, 当掺杂量 $>0.15\text{mol}\%$ 时, 150°C 时的变化率在 10% 之内. 当掺杂量较多时 (0.2mol%), 负温的容量变化率也得到明显改善, 在 -3% 之内. 耐压强度比不添加 MnCO_3 时有显著增加, 当添加量增大到 0.1mol% 时, 耐压强度达到最大值, 为 $15.2\text{kV}/\text{mm}$, 此时的体积密度为 $5.88\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 比未添加 MnCO_3 时的 $5.48\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 有了提高, 此后随 MnCO_3 的增多, 耐压强度呈现下降趋势, 体积密度也逐渐变小.

图 4 为添加不同量 MnCO_3 的样品的 SEM 表面形貌图. 从图中可以看出, 添加 0.1mol% MnCO_3 可使瓷料形成致密的细晶结构, 晶粒细小均匀, 有效地起到了阻滞晶粒长大的作用, 由于微观结构的改善, 减小了因气孔而造成的击穿, 提高了耐压强度, 同时致密度的提高也使损耗有了一定程度的降低. 而当 MnCO_3 掺杂量为 0.2mol% 时, 损耗明显增大, 其耐压强度为 $9\text{kV}/\text{mm}$, 此时的瓷体晶格畸变加剧, 且大量的 MnCO_3 在烧结过程中排出的 CO_2 妨碍了颗粒间的直接接触, 影响传质过程的进行而起到阻碍烧结作用, 使瓷体形成新的孔隙, 导致气孔增多缺陷增加, 瓷体致密度下降, 因而降低了介质耐压.

4 结论

1. 在 BaTiO_3 基料中掺杂 NiNb_2O_6 可形成壳-芯结构, 从而提高介电常数并改善系统的容量温度变化率; 但是过量的添加会造成铁电相的相对减少, 从而使介电常数降低. 同时非铁电壳的作用

可有效提高系统的耐压强度, 使 E_b 由 $8.0\text{kV}/\text{mm}$ 上升到 $10.0\text{kV}/\text{mm}$.

2. 在上述改性基础上进行 CaZrO_3 的掺杂, 系统的介电常数有所降低, 但负温区的电容量变化率有了明显的改善, 满足 X8R 温度特性要求, 有效抑制了铁电相, 使耐压强度得到一定的改善.

3. 在上述改性基础上进行微量 MnCO_3 的掺杂, 结果表明 MnCO_3 能进一步促进烧结并抑制晶粒的生长, 形成致密瓷体, 更有效地提高耐压强度, 达到 $15\text{kV}/\text{mm}$ 以上, 同时满足 X8R 特性要求.

4. 通过 NiNb_2O_6 、 CaZrO_3 和 MnCO_3 的联合改性, 获得了一种新型的高压 X8R 材料. 当 NiNb_2O_6 、 CaZrO_3 和 MnCO_3 的添加量分别为 2.5mol%、1.5mol%、0.1mol% 时, 瓷料室温下的介电常数和损耗分别为 2649 和 0.61%, 在 -55°C 和 150°C 的电容量变化率分别为 -5.24% 和 -11.28%, 耐压强度为 $15.2\text{kV}/\text{mm}$. 由于此种瓷料可于中温烧结 (1150°C), 并且为无铅环保型材料, 因而可用于制备大容量高压 X8R 多层陶瓷电容器.

参考文献

- [1] 向 勇. 电子元件与材料, 1996, **15** (5): 5-10.
- [2] 李龙土. 功能材料, 2004, **35**(增刊): 21-23.
- [3] Zhang Shuren. *Journal of Materials Science*, 2005, **16** (10): 669-672.
- [4] Zuo Ruzhong. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, (21): 2925-2929.
- [5] Qi Jianquan. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, **82**: 423-427.
- [6] 郭 炜, 李玲霞. 稀有金属材料与工程, 2005, **34** (5): 764-767.
- [7] 黄新友. 硅酸盐学报, 2005, **33** (3): 402-406.
- [8] 周晓华, 等. 材料导报, 2006, **20** (3): 132-134.
- [9] Garcia D, Eiras J A. *Ferroelectrics.*, 1991, **123**: 51-59.