

文章编号: 1000-324X(2002)03-0613-04

低温一次烧结高介电常数晶界层电容器材料

沈 辉, 潘晓明, 宋元伟, 奚益明, 王评初

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 报道了一种在较低温度一次烧结制备的具有高介电常数、较低损耗和良好显微结构的晶界层电容器材料(简称 GBBLC)。材料的有效介电常数高达 37×10^4 , 损耗可控制在 4%, 晶粒 $5 \mu\text{m}$ 左右, $\Delta C/C < \pm 3\%$ ($20 \sim 150^\circ\text{C}$), 频率色散较小, 且制备工艺简单。

关 键 词: SrTiO_3 ; GBBLC 电容器

中图分类号: TM534 **文献标识码:** A

1 引言

以 SrTiO_3 为基体的晶界层电容器材料(简称 SrTiO_3 GBBLC), 因为具有高的有效介电常数、低的介电损耗和低的电容温度变化率, 在实用化和理论研究方面都引起人们的广泛注意^[1]。 SrTiO_3 GBBLC 大多采用基体半导体化和晶界绝缘化分两步进行的二次烧成工艺, 半导体化烧结温度在 $1400 \sim 1470^\circ\text{C}$ ^[2]。这种工艺制备的 SrTiO_3 晶界层电容器材料虽然介电常数高, 损耗低, 但工艺复杂, 居高不下的烧结温度也使得电容器难以实现独石化。一些学者通过添加锂盐实现了 SrTiO_3 GBBLC 在 $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$ 的低温烧结^[3,4], 但添加施主的材料仍需要在 $1100 \sim 1350^\circ\text{C}$ 进行预烧合成, 然后才能加入锂盐进行烧结。近年来, 在无需预合成情况下的低温一次烧成法越来越受到重视^[5~7]。无论有无预烧结, 他们通过这种晶粒半导体化和晶界绝缘化同时完成的工艺, 获得的 SrTiO_3 GBBLC 有效介电常数最高可以达到 3.6×10^4 , 晶粒尺寸在 $10 \mu\text{m}$ 以上。

晶界层电容器的高介电常数往往是通过大的晶粒尺寸获得的^[8]。但是大多数应用场合都希望晶界层电容器材料晶粒小而均匀^[9], 例如晶粒尺寸在 $5 \mu\text{m}$ 以下, 这样有利于晶界层电容器多层化和独石化, 并提高电容器的可靠性^[1]。

本文以 $\text{Sr}(\text{Ba})\text{TiO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$ 系陶瓷为基体, 在一次配料和一次通气氛低温烧结下, 制备出了小晶粒的、介电常数很高的 SrTiO_3 基晶界层电容器材料。

2 实验方法

先以 Bi_2O_3 (纯度 $>99.99\%$), TiO_2 (分析纯) 合成 $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$ 。在 SrTiO_3 (分析纯, 中位粒径 D_{50} 为 $0.985 \mu\text{m}$) 中加入 $x \text{mol}\%$ BaTiO_3 (分析纯, 中位粒径 D_{50} 为 $0.825 \mu\text{m}$)(以 $\text{Sr}(\text{Ba})\text{TiO}_3$ 总摩尔数为 1, 试样 A, B, C, D, E 分别对应 $x=0, 10, 20, 30, 100$)。在加入 $0.3 \text{mol}\%$ Nb_2O_5 和一定量 LiF 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$ 。一次性均匀混合经球磨、烘干后, 加适量 PVA 造粒, 以 200MPa

收稿日期: 2001-05-17, 收到修改稿日期: 2001-06-29

作者简介: 沈 辉 (1976-), 男, 硕士研究生。

的压力干压成型为 $\phi 7\text{mm} \times 1.5\text{mm}$ 的圆片, 经排塑, 在 $1140 \sim 1190^\circ\text{C}$ $90\%\text{N}_2 + 10\%\text{H}_2$ 气氛中 2h 一次烧结, 以 $1^\circ\text{C}/10\text{s}$ 的速率在氮气中降温. 最后涂银浆, 烧成电极.

介电性能用 HP4192A 低频阻抗分析仪测得. 晶粒大小由日本 Olympus 公司 BX60 型光学显微镜观察得到.

3 实验结果与分析

$1140 \sim 1190^\circ\text{C}$ 烧结样品均为黑色, 收缩率约 13%, 介电常数很高, 电阻率也达 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上. 可见, 这种晶界层电容器材料半导化与致密化温度范围较宽.

A、B、C、D 四种实验样品室温下 1kHz 时有效介电常数 (ϵ_{eff}), 损耗 ($\text{tg}\delta$) 随烧结温度的变化分别如图 1、2 所示. 由图可知, 四种样品在 1140°C 烧结时, 介电常数都最低, 不到 5 万, 样品此时的收缩率为 11%. 随烧结温度升高, 样品介电常数明显增加, 到 1160°C 时已达几十万. 此时, 样品收缩率也随之增加, 达 13%. 图 3 是 BaTiO_3 掺杂量为 30mol% 的样品 D 的光学显微镜照片. 1140°C 烧结晶粒呈细小颗粒状 (不到 $1\mu\text{m}$, 与原料粒径相当). 当烧结温度增加到 1170°C 时, 样品颗粒清晰. 晶粒明显变大, 发育也比较完善, 呈多边形形状, 样品介电常数增大. 到 1190°C 时晶粒已达 $4 \sim 7\mu\text{m}$. 由此可见, 通过一次还原气氛烧结可以得到具有小晶粒而有效介电常数很高的晶界层电容器. 而极高的介电常数、低的电阻率和小的晶粒尺寸则说明样品晶界层很薄.

材料损耗随烧结温度的变化示于图 2. 1160 和 1190°C 烧结样品损耗较低. 样品性能随烧结温度的变化较为复杂, 这可能与一次烧结情况下晶界上的成分、产物及反应复杂有关.

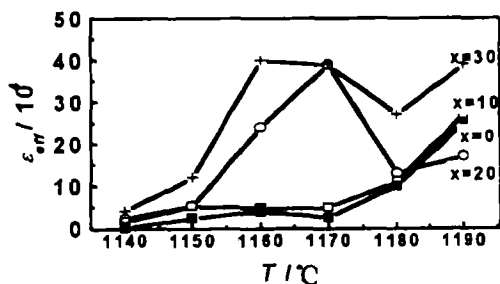


图 1 不同 BaTiO_3 含量试样 1kHz 时的有效介电常数 ϵ_{eff} 随烧结温度的变化

Fig. 1 Effectiv dielectric constant ϵ_{eff} of the samples sintered at different temperatures

x: BaTiO_3 content

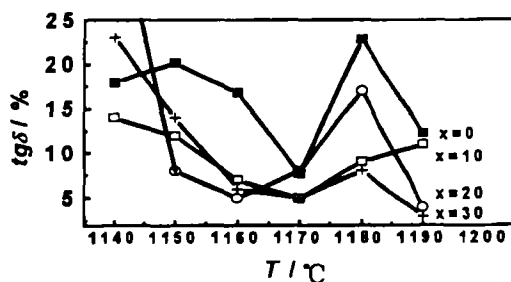


图 2 不同 BaTiO_3 含量试样的介电损耗 $\text{tg}\delta$ 随烧结温度的变化

Fig. 2 $\text{tg}\delta$ of the samples sintered at different temperatures

x: BaTiO_3 content

1190°C 烧结 D 组份样品的介电温度特性如图 4 所示. 在室温下 ϵ_{eff} 值高达 37×10^4 以上 (1kHz), 随温度变化很小, 在 $20 \sim 125^\circ\text{C}$ 温度范围内, $\Delta C/C < \pm 3\%$. 样品温度稳定性优良, 这一方面是由于所测的温度范围已高于该组份的居里温度, 另一方面可能是由于所用的诸多添加物已使样品晶界组份受到了较大影响所致. 介电损耗 $\text{tg}\delta$ 随温度变化呈下降趋势. 在 $20 \sim 150^\circ\text{C}$ 的范围内, 样品温度稳定性较好, 满足 X7R 标准. 组份 D 的介电频谱特性如图 5 所示. 与其他较低温度一次烧结 GBBL 材料相比, ϵ_{eff} 高且色散较小变化平缓, $\text{tg}\delta$ 总体来说较低. 样品电阻率偏低, 有望在部分场合得到应用.

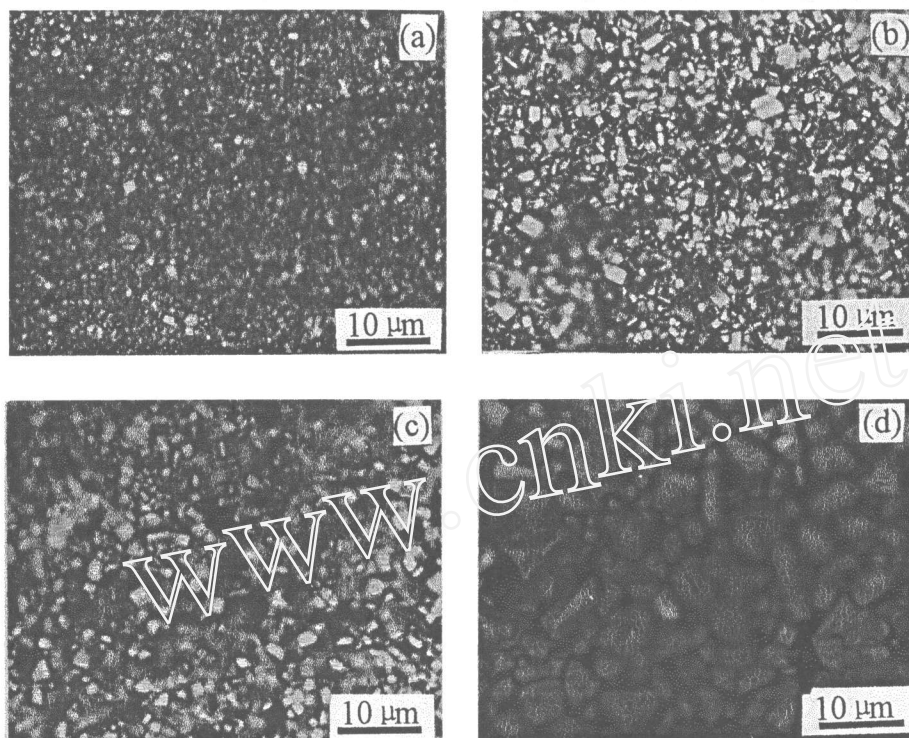


图 3 组份 D 在不同烧结温度下的光学显微镜照片

Fig. 3 Microphotographs of the SrTiO_3 samples doped with 30mol%BaTiO₃, sintered at different temperatures for 2h

(a) 1140°C; (b) 1160°C; (c) 1170°C; (d) 1190°C

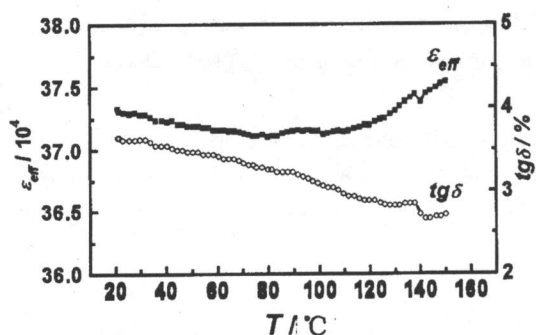


图 4 组成为 D 的试样在 1190°C 烧结后的 ϵ_{eff} 和 $\text{tg}\delta$ 随温度的变化 (1kHz)

Fig. 4 ϵ_{eff} and $\text{tg}\delta$ vs temperature for the sample of composition D sintered at 1190°C (1kHz)

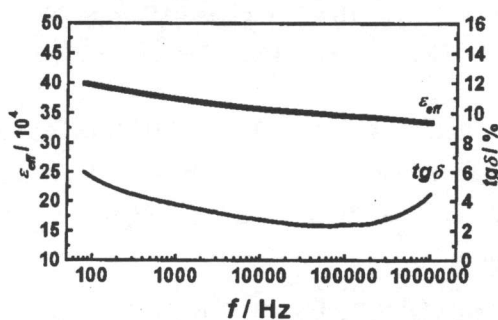


图 5 组成为 D 的试样在 1190°C 烧结后 ϵ_{eff} 和 $\text{tg}\delta$ 随频率变化 (室温)

Fig. 5 ϵ_{eff} and $\text{tg}\delta$ vs frequency for the sample of composition D sintered at 1190°C (R.T.)

4 结论

1. 以 LiF 为烧结助剂, 添加适量 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$, 较低温度一次烧成制备出 SrTiO_3 基 GBLCL: $\epsilon_{\text{eff}} > 37 \times 10^4$ 、 $\text{tg}\delta \sim 4\%$ 、 $\Delta C/C < \pm 3\%$ (20~150°C), 晶粒较小, 频率色散较

小.

2. 添加适量 BaTiO_3 的 SrTiO_3 基 GBBLC 的有效介电常数较普通较低温一次烧结 SrTiO_3 基 GBBLC 要高.

致谢 感谢赵梅瑜老师在本工作过程中所给予的帮助.

参考文献

- [1] Goodman G. In: *Advances in Ceramics*, Columbus, Ohio, The American Ceramic Society, 1981. 1: 215-219.
- [2] Yang Cheng-Fu. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1996, **35** (3): 1896-1913.
- [3] Haussonne J M, Desgardin G, Lostec J, *et al. Silicates Industriels*, 1984, **231**: 11-12.
- [4] Laurent M J, Desgardin G, Ravea B. *J. Mater. Sci.*, 1990, **25**: 599-606.
- [5] Zhou L, Jiang J, Zhang S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**: 2925-2927.
- [6] 周和平, 曾剑平, 杜晓锋. 等 (Zhou He-Ping, *et al*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1995, **23**(4): 444-447.
- [7] 王评初, 贾惠良 (WANG Ping-chu, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1998, **13**(6): 944-946.
- [8] Yamaoka Nobutatsu, Matsui Tetsuo. In: *Advances in Ceramics*, Columbus, Ohio: The American Ceramics Society, 1981. 1: 232-235.
- [9] Kolar D In: Peter K D, Robert S R, ed. *Proceeding of the International Conference on the Chemistry of Electronic Ceramic Materials*. Lancaster, Basel: Technomic Publishing, 1991. 3-19.

Single-Fired SrTiO_3 -Based GBBLC Material with High Permittivity

SHEN Hui, PAN Xiao-Ming, SONG Yuan-Wei, XI Yi-Ming, WANG Ping-Chu
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: A SrTiO_3 -based GBBL capacitor material containing Nb_2O_5 , $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$, LiF , single-fired below 1200°C , was prepared. Its dielectric properties and microstructure were investigated. The results show that $\varepsilon_{\text{eff}} \sim 37 \times 10^4$, $\text{tg}\delta \sim 4\%$, $\Delta C/C < \pm 3\%$ ($20 \sim 150^\circ\text{C}$), grain size $d \sim 5\mu\text{m}$.

Key words SrTiO_3 , GBBL capacitor