

文章编号: 1000-324X(2003)02-0325-06

(Sr,Ca)TiO₃ 陶瓷材料的结构与介电性能

刘粤惠, 陈旭明

(华南理工大学材料学院, 广州 510641)

摘 要: 研究 (Sr,Ca)TiO₃ 系统陶瓷材料的组成、结构与介电性能关系. 当 ST/CT 比值约为 7:3 时, 主晶相 (Sr_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ 形成完全互溶钙钛矿型固溶体, 具有立方顺电相结构; 系统中微量钨青铜型新化合物铌酸钛钡 BTN 对主晶相 (Sr_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ 的介电性能起进一步的改善作用. 获得具有理想介电性能 ($\epsilon_{(20^\circ\text{C}1\text{MHz})} \geq 250$, $\alpha_c(-55 \sim +125^\circ\text{C}) = -1150\text{ppm}/^\circ\text{C}$, $\text{tg}\delta_{(20^\circ\text{C}1\text{MHz})} < 5 \times 10^{-4}$, $\rho_{v(20^\circ\text{C}100\text{VDC})} \geq 10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$)、不含 Pb、Bi 的 Q 组 MLC 瓷料.

关键词: 钛酸锶钙; 铌酸钛钡; 结构; 介电性能

中图分类号: TM 534 **文献标识码:** A

1 引言

随着电子技术和整机向短小轻薄、集成化、智能化和多功能化方向发展, 片式元器件产业在全球范围内迅速增长. 从 20 世纪 70 年代以来, 寻找适用于在彩电、电子手表、录像机、袖珍型计算器、手提电话、程控交换机和通讯设备等电子设备中广泛应用的多层片式陶瓷电容器 (MLC) 材料的工作, 一直是令人关注的课题^[1,2].

SrTiO₃ 和 CaTiO₃ 均是典型钙钛矿 ABO₃ 型结构的材料, SrTiO₃ 在室温下是立方顺电相, CaTiO₃ 为正交晶系的顺电相, 高频下均具有优良的介电性能, 对于 SrTiO₃: $\epsilon \approx 250$, $\alpha_c \approx -2500\text{ppm}/^\circ\text{C}$; 对于 CaTiO₃: $\epsilon \approx 160$, $\alpha_c \approx -1500\text{ppm}/^\circ\text{C}$. 由于 SrTiO₃ 和 CaTiO₃ 均具有负的介电温度系数, 若以 SrTiO₃ 单组分难以获得 $\alpha_c \approx -1000\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 瓷料; 以 CaTiO₃ 单组分难以获得 $\epsilon \approx 250$ 的瓷料. 有研究表明^[3], 不同组成的 (Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃ 固溶体的介电性能将介于端组成 SrTiO₃ 和 CaTiO₃ 的介电性能之间. 本文研究表明, 对 SrTiO₃-CaTiO₃ 系统进行改性, 可以获得适用于电容器温度补偿 Q 组 MLC 瓷料.

目前, 适用于单片电容器温度补偿 Q 组的瓷料大致都含有 Bi 和 Pb. 添加 Bi 和 Pb 虽然可以提高材料的介电系数和降低烧结温度, 但对于多层电容器 (MLC), Bi 在高温下对其内电极 Pd-Ag 有副作用, 影响内电极的连续性. 我们在考虑了 SrTiO₃、CaTiO₃ 及某些钨青铜型化合物结构与介电性能特点的基础上, 用微量钨青铜型化合物对 (Sr,Ca)TiO₃ 固溶体进行改性, 研究并获得了不含 Pb、Bi 的高频高介 Q 组 MLC 瓷料. 本文主要研究以 SrTiO₃ 为基的 (Sr,Ca)TiO₃ 系统的结构与介电性能及其改性.

收稿日期: 2002-02-06, 收到修改稿日期: 2002-04-11

基金项目: 国家 863 项目 (980344114)

作者简介: 刘粤惠, (1956-), 女, 硕士, 副教授. E-mail: L_Y_Hui@163.net

2 实验

2.1 实验过程

以化学纯 SrCO_3 、 CaCO_3 、 TiO_2 为原料, 采用少量改性剂和烧结剂. 预先分别合成 SrTiO_3 烧块 (加入少量含 Ba^{2+} 、 Nb^{5+} 等, 简称 ST) 和 CaTiO_3 烧块 (含过量 Ti^{4+} , 简称 CT), 再按不同 ST/CT 比值配制试样, 用常规电子陶瓷工艺制成试样, 在 $1250^\circ\text{C}/2\text{h}$ 下烧结成瓷.

2.2 分析测试

用 [日] 理学 D/MAX-III C 型衍射仪作常规物相分析, 用 D/MAX-RC 大功率转靶 X 射线衍射仪精确测定粉末试样的 X 射线衍射数据, 用 [美] EDAX 公司 DX-4I 能谱仪作电子探针微区分析, 用 [德] LEITZ 公司 POL-12 型正交偏光显微镜观察样品光学性能, 用 JELJSM 扫描电子显微镜观察瓷体形貌, 用 QUADTECH 公司 7600 LCR METER 等仪器测量介电性能.

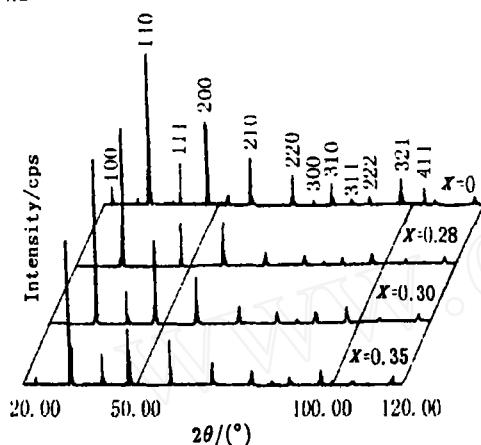


图 1 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ 试样 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$

位置上进行有效掺杂, 主晶相形成了以 SrTiO_3 为基质的钙钛矿型固溶体 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$. 对照 SrTiO_3 的 XRD 标准衍射数据 (JCPDS No.35-734), 可以判断各试样主晶相与 SrTiO_3 具有相同的晶体结构.

理论和实验研究表明^[5~7]: SrTiO_3 和 CaTiO_3 同属钙钛矿结构; Sr^{2+} 和 Ca^{2+} 离子大小相近, $|(r_{\text{Sr}^{2+}} - r_{\text{Ca}^{2+}})/r_{\text{Sr}^{2+}}| = 6.25\%$, 此值 $< 15\%$; 价态相同; 电负性相似; 键型相似; 因此 SrTiO_3 和 CaTiO_3 能够形成完全互溶的 ABO_3 钙钛矿型固溶体. 由于离子间键型相似, 各置换离子对配位环境有相似的要求, 因而其 X 射线衍射谱图也非常相似.

比较各试样与 SrTiO_3 的 X 射线衍射谱图 (图 1) 或数据 (表 1) 还可见, 随着 Ca^{2+} 含量的增加, 衍射峰向高角区偏移, 主要衍射面的面间距 d 值变小. 图 2 为经 XRD 精确测定得到的晶胞参数随 Ca^{2+} 掺入量变化的情况. 晶胞参数与 Ca^{2+} 含量的线性关系表明, 用常压下的固相合成工艺, Ca^{2+} 已进入 SrTiO_3 晶格, 均匀取代 Sr^{2+} , 因置换离子与基质离子大小不同 ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 1.35\text{\AA}$, $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.44\text{\AA}$), 使晶胞参数减小.

3 结果和讨论

3.1 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ 系统结构分析

由 SrTiO_3 和 CaTiO_3 的结构与介电性能可知, 要获得具有较高介电系数值, 同时具有较好负温特性的温度补偿型 MLC 瓷料, 其组成点应在 SrTiO_3 - CaTiO_3 二元系统立方相区内^[4]考虑, 图 1 是在该相区内几个不同 ST/CT 比值试样 X 射线谱图. 从图 1 可见, 衍射峰形尖锐, 表明瓷料结晶较好, 烧结温度比较适宜; 各试样衍射峰型与主晶相 SrTiO_3 衍射峰相似, 且衍射谱中并不出现 CaTiO_3 的衍射峰, 说明 Ca^{2+} 在 Sr^{2+}

位置上进行有效掺杂, 主晶相形成了以 SrTiO_3 为基质的钙钛矿型固溶体 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$.

理论和实验研究表明^[5~7]: SrTiO_3 和 CaTiO_3 同属钙钛矿结构; Sr^{2+} 和 Ca^{2+} 离子大小相近, $|(r_{\text{Sr}^{2+}} - r_{\text{Ca}^{2+}})/r_{\text{Sr}^{2+}}| = 6.25\%$, 此值 $< 15\%$; 价态相同; 电负性相似; 键型相似; 因此 SrTiO_3 和 CaTiO_3 能够形成完全互溶的 ABO_3 钙钛矿型固溶体. 由于离子间键型相似, 各置换离子对配位环境有相似的要求, 因而其 X 射线衍射谱图也非常相似.

比较各试样与 SrTiO_3 的 X 射线衍射谱图 (图 1) 或数据 (表 1) 还可见, 随着 Ca^{2+} 含量的增加, 衍射峰向高角区偏移, 主要衍射面的面间距 d 值变小. 图 2 为经 XRD 精确测定得到的晶胞参数随 Ca^{2+} 掺入量变化的情况. 晶胞参数与 Ca^{2+} 含量的线性关系表明, 用常压下的固相合成工艺, Ca^{2+} 已进入 SrTiO_3 晶格, 均匀取代 Sr^{2+} , 因置换离子与基质离子大小不同 ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 1.35\text{\AA}$, $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.44\text{\AA}$), 使晶胞参数减小.

表 1 (Sr, Ca)TiO₃ 和 SrTiO₃X 射线衍射数据
Table 1 XRD dates of (Sr, Ca) TiO₃ and SrTiO₃

<i>hkl</i>	<i>d</i> /Å			Standard data SrTiO ₃ (No. 35-734)
	Observed XRD date of (Sr, Ca)TiO ₃			
	ST:CT =72:28	ST:CT=70:30	ST:CT=65:35	
110	2.748	2.745	2.741	2.759
111	2.243	2.240	2.238	2.253
200	1.941	1.940	1.938	1.952
210	1.739	1.735	1.734	1.746
211	1.585	1.584	1.582	1.594
220	1.373	1.372	1.370	1.381
300	1.294	1.293	1.310	1.302
310	1.227	1.227	1.226	1.235
311	1.170	1.170	1.169	1.177
222	1.121	1.120	1.119	1.127
321	1.038	1.037	1.036	1.044
400	0.974	0.970	0.969	0.977
411	0.914	0.915	0.914	0.921

3.2 (Sr, Ca)TiO₃ 系统的结构与介电性能关系

对 SrTiO₃-CaTiO₃ 系进行系统的室温 XRD 分析, 在其立方相区内, 按黄金分割法筛选出具有最佳介电性能的组成点. 在只改变 CT 含量而其它实验条件均相同的情况下, 发现总体上 SCT 的介电常数 ϵ 随 CT 添加量的增加而渐变, 但当 ST/CT 值约为 7:3 时, 介电常数温度系数 α_c 发生特殊的变化, 即 α_c 从约 -2000 变为 -1300ppm/°C(见图 3), 而在此组成点的 ϵ 值并不低, $\epsilon > 250$.

由图 3 可见, $|\alpha_c|$ 随 CT 含量变化出现最小值. 根据介电理论, 钙钛矿型晶体中 A 位离子对于其晶胞参数影响很大, 从而影响其有效内电场. 由实测 XRD 数据(表 1) 可知, 当 CT 含量为最佳值时, 材料的各衍射面间距 d 值变化量 $\Delta d(\Delta d = |d_{\text{实测}} - d_{\text{SrTiO}_3 \text{标准}}|)$ 均匀地减小(见图 4), 晶胞相应均匀地收缩, 在这种情况下, 材料结构基本维持主晶相的立方顺电相结构, 结构处于稳定的立方结构时, 其内电场也相应比较稳定, 其强度随温度的变化较小, 电子极化的变化也小, 对应 α_c 变化小. 而当 CT 含量多于或少于最佳值时, d 值呈无规律的变化, 对应晶胞呈不均匀收缩, 使晶胞畸变, 当结构发生畸变时, 内电场相应产生变

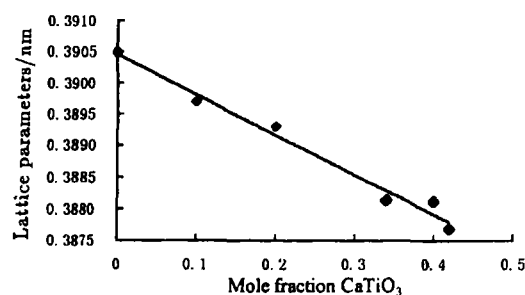


图 2 晶胞参数与含量关系

Fig. 2 Dependence of lattice parameter on the mole fraction CaTiO₃

化, α_c 变化量随之增加.

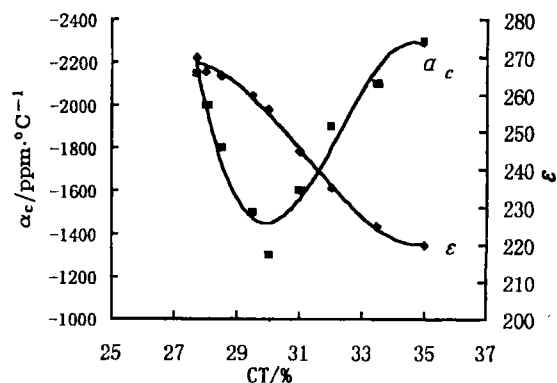


图 3 在局部组成区间内 ε 、 α_c 随 CT 含量变化
Fig. 3 Variation of dielectric constant and dielectric constant with ST/CT ratio in part area of composition

3.3 次晶相对介电性能的影响

图 5 为 1250°C 烧结的 $(\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ 基试样的 SEM 图像. 可见晶粒呈多边形 (钙钛矿相), 大小均匀 (约为 $1\sim 2\mu\text{m}$), 晶粒间的接触二面角近于 120° , 晶界多平直, 宽窄相近, 表明用常压下的固相合成工艺, Ca^{2+} 已进入 SrTiO_3 晶格, 试样的烧结已处于平衡状态, 验证了试样主晶相是以 SrTiO_3 为基质的钙钛矿型固溶体. 用电子探针分析了晶粒的元素含量, 可知主晶相化学式为 $(\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$.

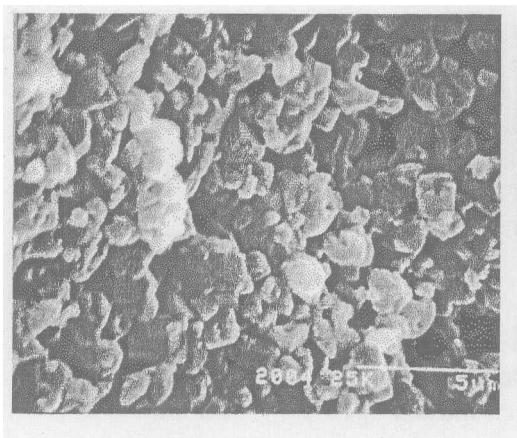


图 5 $(\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ 基瓷料的 SEM 像
Fig. 5 SEM micrograph of material based on $(\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$

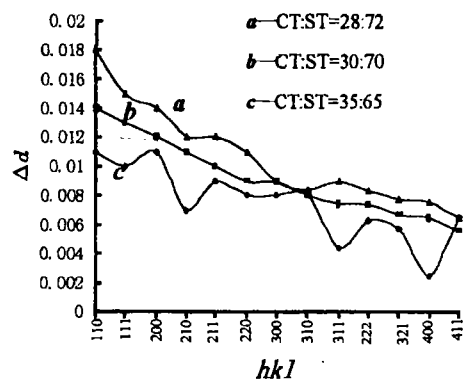


图 4 面网间距变化与衍射指标的关系
Fig. 4 Relationship of lattice spacing difference Δd with diffraction index hkl

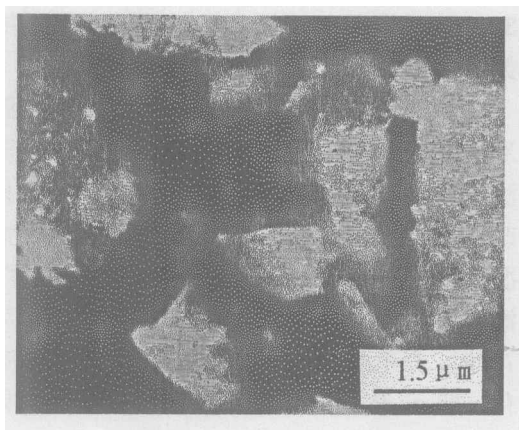


图 6 $(\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ 基瓷料的光学显微分析像
Fig. 6 Optical micrograph of material based on $(\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$

进一步的研究表明, 样品在正交偏光下主要为均质体, 即大部分 $1\sim 2\mu\text{m}$ 晶粒呈现全消光的光性, 只有 3%~5% 米粒状细晶非全消光 (图 6). 这表明本系统除了立方晶系的主晶相 $(\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ 外, 还含有 3%~5% 非立方晶系的次晶相. 而一般 XRD 谱图难以观察微量物相, 故用 [J]D/MAX-RC 型大功率转靶衍射仪作进一步的精确测定. 将剔除主晶相衍射数据

后余下的数据作进一步的物相鉴定, 发现的确存在微量次晶相, 且与物相 $\text{CaBa}_2\text{TiNb}_4\text{O}_{15}$ (卡号: 39-258) 相似. $\text{CaBa}_2\text{TiNb}_4\text{O}_{15}$ 也可写成 $\text{Ca}_2\text{Ba}_4(\text{Ti}_2\text{Nb}_8)\text{O}_{30}$, 属钨青铜型结构.

根据 $(\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ 基材料中所含 Ba^{2+} 、 Nb^{5+} 、 Ti^{4+} 添加物配比关系判断系统中已形成了微量次晶相 $\text{Ba}_6\text{Ti}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ (简称 BTN).

按 BTN 化学式配置试样, 并对其单独进行 XRD 及介电性能分析. BTN 的 X 射线衍射数据与次晶相实测数据比较见表 2. 可以看出两者的衍射数据基本相符, 因而可以确定次晶相实际上为 BTN. BTN 属于四方晶系钨青铜型结构, 实测数据表明 BTN 具有高介电常数 ($\varepsilon=800$) 和大的正温度系数 ($\alpha_c=+10000\text{ppm}/^\circ\text{C}$), 虽然在系统中含量少, 但却对系统的介电性能特别是介电常数的温度系数起着明显的改善作用.

表 2 次晶相 $\text{CaBa}_2\text{TiNb}_4\text{O}_{15}$ 和 $\text{Ba}_6\text{Ti}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ X 射线粉末衍射数据
Table 2 XRD date of next crystal phase, $\text{CaBa}_2\text{TiNb}_4\text{O}_{15}$ and $\text{Ba}_6\text{Ti}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$

Observed XRD date of next crystal phase		$\text{CaBa}_2\text{TiNb}_4\text{O}_{15}$ (No. 39-258)		$\text{Ba}_6\text{Ti}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$	
$d/\text{\AA}$	I/I_1	$d/\text{\AA}$	I/I_1	$d/\text{\AA}$	I/I_1
3.248	6	3.210	9	3.259	5
3.014	X	3.010	X	3.024	X
2.745	6	2.780	9	2.808	7
1.765	3	1.760	4	1.760	2
1.689	3	1.650	3	1.673	1

在图 3 所示系统最佳组成点 α_c 值的基础上, 利用 BTN 进一步添加改性, 获得了 $\varepsilon_{(20^\circ\text{C}1\text{MHz})} \geq 250$, $\alpha_{c(-55\sim+125^\circ\text{C})} = -1150\text{ppm}/^\circ\text{C}$, $\text{tg}\delta_{(20^\circ\text{C}1\text{MHz})} < 5 \times 10^{-4}$, $\rho_{v(20^\circ\text{C}100\text{VDC})} \geq 10^{13} \Omega\cdot\text{cm}$, 完全符合 GB/T 9324-1996 标准的 Q 组高频热补偿电容器瓷料, 因不含 Pb、Bi, 故适合于制作高性能多层片式陶瓷电容器.

4 结论

在 SrTiO_3 - CaTiO_3 系统的立方相区中, 随 Ca 含量增加, 晶胞参数线性减小, 介电系数逐渐变小, 介电温度系数在 $\text{ST}/\text{CT} \approx 7:3$ 处出现最小绝对值. 该 $(\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ 基瓷料主晶相为 $(\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ 固溶体, 次晶相为微量钨青铜型化合物 BTN. 瓷料结构基本维持主晶相的立方顺电相结构, 其内电场相应比较稳定, 内电场强度随温度的变化较小, 电子极化的变化也小, 对应 α_c 变化小. 钨青铜型化合物 BTN 可以明显提高介电常数并降低其负温度系数. $(\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ 基瓷料可作为具有理想介电性能 ($\varepsilon_{(20^\circ\text{C}1\text{MHz})} \geq 250$, $\alpha_{c(-55\sim+125^\circ\text{C})} = -1150\text{ppm}/^\circ\text{C}$, $\text{tg}\delta_{(20^\circ\text{C}1\text{MHz})} < 5 \times 10^{-4}$, $\rho_{v(20^\circ\text{C}100\text{VDC})} \geq 10^{13} \Omega\cdot\text{cm}$)、不含 Pb、Bi 的 Q 组 MLC 瓷料.

参考文献

- [1] [日] 工业调查会编辑部编. 最新精细陶瓷技术. 陈俊彦译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1988. 54-58.
- [2] 吴霞宛, 石新月, 尹 萍, 等 (WU Xia-Wan, et al). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1995, 23 (3): 259-265.

- [3] Malcolm M Q. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1956, **38** (12): 444-449.
- [4] Ceh M, Kolar D, Golic L. *J. Solid State Chem.*, 1987, **68**: 68-72.
- [5] 余上银. 材料物理化学. 西安: 西安交通大学出版社, 1994. 75-78.
- [6] 李标荣, 王筱珍, 张绪礼. 无机电介质. 武昌: 华中理工大学出版社, 1995. 17-65.
- [7] Herbert J M. *Ceramic Dielectrics and Capacitors*, Gordon and Breach Science Publishers, New York. 1985.

Structure and Dielectric Properties of (Sr,Ca)TiO₃ Ceramics

LIU Yue-Hui, CHEN Xu-Ming

(Material College, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: The phase component, structure and dielectric properties of (Sr,Ca)TiO₃ systems were studied. When ST/CT ratio is 7:3, a main crystalline phase (Sr_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ complete solid solution with the ABO₃ perovskite structure is formed, the dielectric properties are improved by a microscale next crystalline phase BNT(Ba₆Ti₂Nb₈O₃₀) with the tungsten bronze structure in the system. The new ceramic materials with excellent dielectric properties ($\epsilon_{(20^{\circ}\text{C}1\text{MHz})} \geq 250$, $\alpha_c(-55 \sim +125^{\circ}\text{C}) = -1150\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$, $\text{tg}\delta_{(20^{\circ}\text{C}1\text{MHz})} < 5 \times 10^{-4}$, $\rho_v(20^{\circ}\text{C}100\text{VDC}) \geq 10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$) do not contain lead or bismuth, and can be used for Q group multilayer ceramic capacitors.

Key words strontium-calcium titanate; barium titanium niobate; structure; dielectric properties