

煅烧钛酸钡与生料钛酸钡对介电材料性能的比较

黄祥贤, 宋运雄, 谢显斌

(福建火炬电子科技股份有限公司, 福建 泉州 362000)

摘要:通过考察生料 BaTiO_3 (BT) 与煅烧 BT 的晶体结构、粉体形貌间的差异, 并在 3 种 BT 基介电材料中, 分别使用生料 BT 和煅烧 BT, 研究其介温特性并进行比较。研究结果表明, 煅烧 BT 粉体变粗, 晶胞轴率 c/a 值变大, 自发极化增强, 使煅烧 BT 基材料常温介电常数较大, 但其居里峰下降, 导致容温变化率往负的方向变化; 而生料 BT 因为粉体较细, c/a 值小, 使生料 BT 基材料常温介电常数较小, 但其居里峰抬升, 介温稳定性较为优良, 更有可能适应高的工作环境温度。

关键词:煅烧钛酸钡; 生料钛酸钡; 介温特性; 容温变化率; 居里峰

中图分类号: TN384

文献标识码: A

Comparison of Dielectric Material Properties between Calcined Barium Titanate and Raw Barium Titanate

HUANG Xiangxian, SONG Yunxiong, XIE Xianbin

(Fujian Torch Electron Technology Co., Ltd., Quanzhou 362000, China)

Abstract: The differences of the crystal structures and powder shapes of raw BaTiO_3 (BT) and calcined BT were investigated first, and then the dielectric-temperature characteristics of three kinds of BT-based dielectric material were studied and compared when used the two kinds of BT respectively. The results show that both the powder size and c/a value of calcined BT are increased, therefor its spontaneous polarization enhances, and the calcined BT-based materials room temperature dielectric constant is bigger as well, but its curie peak falls, and leads the capacitance-temperature change rate to change from negative direction. While both the powder size and c/a value of raw BT are smaller, though has lower room temperature dielectric constant, its curie peak lifts, and the capacitance-temperature change rate becomes better. And the property of dielectric-temperature stability is improved, which can adapt to a higher temperature of work condition.

Key words: calcined barium titanate; raw barium titanate; dielectric-temperature characteristic; capacitance-temperature change rate; curie peak

0 引言

BaTiO_3 (BT) 因其高介电常数和低介电损耗而广泛应用于多种陶瓷电子器件的研究和应用, 如热敏电阻 (PTCR)、多层陶瓷电容器 (MLCC)、压电器件及光电器件等。纯钛酸钡虽具有很高的介电常数, 但其介温稳定性较差, 因此应用于高性能的高介宽温 MLCC, 如 X7R、X8R 中, 研究者们常对其添加各种元素或物质进行掺杂改性, 如“移峰”、“展峰”、“抬峰”及抗老化还原等掺杂改性, 这些掺杂改性主要是为提高 BT 的居里点, 改善介温稳定性, 提高介电常数及延长器件制品寿命等, 且取得显著的成果。除采取掺杂改性的化学方法, 还常会有一些通过对工艺参数改变来实现上述几种性能的优化, 如延长研磨时间细化粉体颗粒, 改变烧结温度和保温时间

等均可实现对 BT 介电性能的优化。这两种方法常应用于 BT 基介电材料的研究开发和器件制品的生产制作。文献[1-2]报道通过对 BT 进行煅烧预处理, 对 BT 基 MLCC 材料亦产生较明显的影响, 能提高常温介电常数。为具体深入研究煅烧前后 BT 对材料的影响, 本文作者在 3 个不同的 BT 基介电材料, 分别为 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -BT (BNT-BT)、某 BT-Nb-Co (BT-NC) 系材料、某 BT-Pb $\text{Ti}_{0.45}\text{Sn}_{0.55}\text{O}_3$ (BT-PTS) X8R 材料中, 研究了煅烧前后 BT 对材料介温性能的影响, 并进行比较。

1 实验

实验所需 BaTiO_3 、 Nb_2O_5 和 TiO_2 为工业纯级, 其余原料均为分析纯级。实验采用固相反应法, 并根据国家标准进行测试。各种原料的称量使用德

收稿日期: 2012-04-05

作者简介: 黄祥贤 (1983-), 男, 福建泉州人, 硕士, 主要从事介电功能陶瓷的生产与研究。E-mail: huangxx@torch.cn。

国赛多利斯 BSA224S 及 BSA2202S_CW 型电子天平。BT 的煅烧温度为 1 140 ℃,保温 2 h。试验用各种 BT 基材料分别使用煅烧 BT 和生 BT 按照化学计量配料,以 1.5 倍质量于原料的 $\varnothing 2$ mm 锆球作研磨介质,以蒸馏水作分散介质。以 1 000 r/min 的转速在 WL-1a 型微粒球磨机研磨 12 h,烘干后造粒并过 80 目标准筛后压制成 $\varnothing 15$ mm $\times$ 1.5 mm 的圆片,3 种材料的烧结温度分别为 1 280 ℃、1 280 ℃、1 080 ℃。烧结后待测圆片测量直径 d 、厚度 h ,在其两面烧附银电极,用 GZ-ESPEC 型高低温循环温箱, Hewlett 4278A 1 kHz/1 MHz Capacitance meter 测试原片各个温度点电容 C_t 及 25 ℃ 时介电损耗,相对介电常数 $\epsilon_r = 4Ch/\epsilon_0\pi d^2$,其中 ϵ_0 为真空介电常数, C 为圆片电容量。用 Nova NanoSEM 230 扫描电镜观察 BT 粉体煅烧前后的形貌及用 X'Pert Pro MPD 红外衍射仪进行物相结构分析。

2 结果与讨论

2.1 BT 煅烧前后比较

图 1 为 BT 煅烧前后的 XRD 图。由图中的数据,根据衍射原理和面间距的计算公式可计算出 BT 煅烧前后的晶轴,如表 1 所示。由表可看出,煅烧后钛酸钡晶胞轴率 c/a 值变大,将使晶胞在 z 方向相对拉长,则处于晶胞中心的钛离子活动范围更广。图 2 为 BT 煅烧前后粉体的 SEM 形貌照片。比较发现煅烧后的 BT 晶粒尺寸增大明显,晶粒直径几乎是生料 BT 的 2 倍,且局部已有烧结迹象。

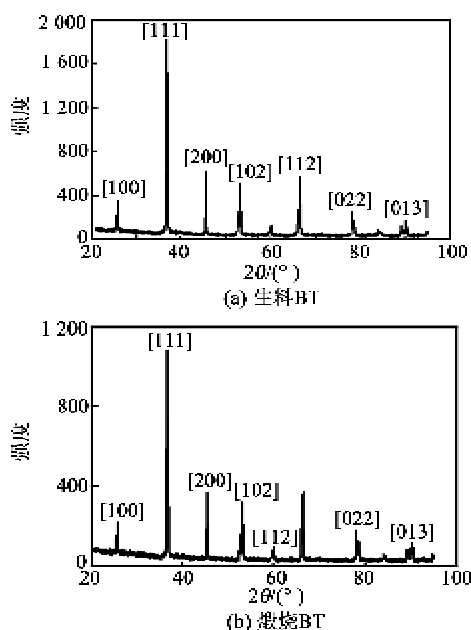


图 1 生料 BT 和煅烧 BT 的 XRD 图谱

表 1 BT 煅烧前后的晶轴

名称	晶胞参数 a/nm	晶胞参数 c/nm	c/a
生料 BT	0.399 48	0.403 34	1.009 7
煅烧 BT	0.399 44	0.403 45	1.010 0

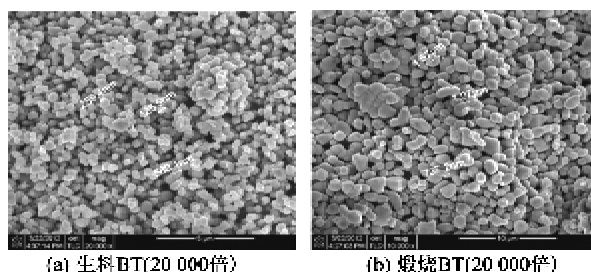


图 2 生料 BT 和煅烧 BT 的粉体 SEM 照片

2.2 BT 煅烧前后对介电材料影响的比较

图 3 为 BNT-BT 材料介温特性和容温变化率曲线。由图可看出,尽管煅烧前后的 BNT-BT 容温变化率差别很小,但介电常数却有巨大差别。生料 BT 的样品在 1 280 ℃ 烧结后,常温介电常数约 9 000,峰值介电常数大于 20 000,呈巨介电性,变化趋势与文献[3]相似,但在实际试验中,其第二相大量析出和晶粒异常长大,且损耗很大;而煅烧 BT 样品常温介电常数仅约 2 000,且损耗较小,但烧结致密,未有明显的第二相析出。这主要是因为生料 BT 比煅烧 BT 的晶粒小,因而表面活性高,则生料 BT 样品烧结温度比煅烧 BT 样品低。这个现象说明了与煅烧 BT 相比,生料 BT 基介电材料具有更低的烧结温度。

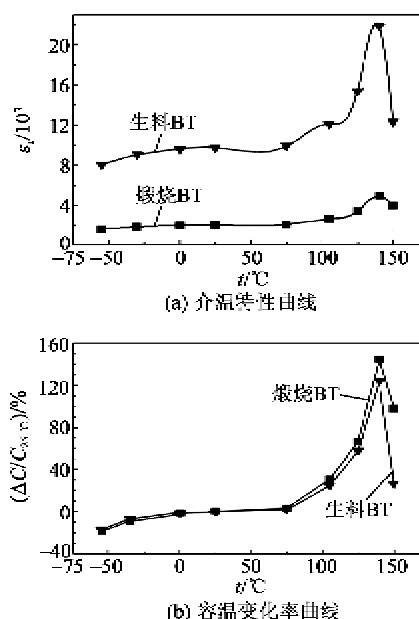


图 3 BNT-BT 的介温特性和容温变化率曲线

图 4 为 BT-NC 材料的介温特性和容温变化率曲线。由图可看出,相同的配方,BT 煅烧前后的材

料的介电性能有明显差别。与煅烧 BT 样品相比,生料 BT 样品的常温介电常数虽较低(约 3 000),但介温特性优于煅烧 BT 样品,且居里峰有所抬高,呈双峰曲线,满足 X7R 特性。而煅烧 BT 样品的常温介电常数较高(约 3 800),但材料的介温稳定性较差,这与 c/a 值变大有关,此时晶胞在 z 轴方向相对拉长,处于晶胞中心的钛离子活动范围更广,因此自发极化增强,铁电性更明显,提高了介电常数。另外,根据尺寸效应和内应力效应^[4],BT 晶粒较大者,其居里温度下降;且随着 BT 晶核内应力的增大,居里点也随之提高。由图 2 可知,煅烧 BT 的晶粒较大,因此居里点比生料 BT 样品低;文献[4-6]指出,BT-NC 系材料为“核-壳”结构,生料 BT 因为具有较高的表面活性,烧结温度较低,因此在相同的烧结温度下,生料 BT 样品的“核”增长程度较大,致使内应力增大,这样有助于材料居里温度及居里峰的抬高。

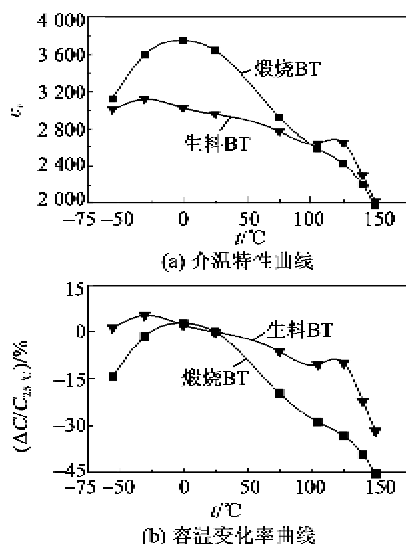


图 4 BT-NC 的介温特性曲线和容温变化率曲线

图 5 为 BT-PTS 材料的介温特性和容温变化率曲线。该材料为成熟的 X8R 配方材料,且配方中采用煅烧 BT 为基材料,本文用生料 BT 替代煅烧 BT,并考察两者的差别。由图可看出,比较使用生料和煅烧 BT 的 BT-PTS 材料,其介温特性和容温变化率的变化趋势与图 4 所示较接近,仍为煅烧 BT 样品的常温介电常数较高,而生料 BT 样品的居里温度和居里峰明显抬高,且此时容温变化率为正,超过 12%。两者虽均满足 X8R 特性,但生料 BT 样品因其居里峰明显提高,扩大了高温区居里峰“可延展”的空间,使材料能适应更高的工作环境温度,如被开发成的 X9R 材料^[1]等。

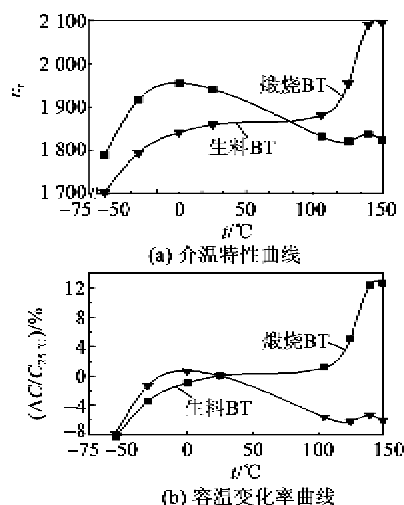


图 5 BT-PTS 的介温特性和容温变化率曲线

3 结束语

通过分析 BT 煅烧前、后的晶体结构,结果表明,煅烧后 BT 的 c/a 值及粉体颗粒尺寸变大。与使用生料 BT 相比,在 BT 基介电材料中使用煅烧 BT 能提高材料的常温介电常数;而使用生料 BT 的介电材料其常温介电常数较低,但介温稳定性较佳,且居里峰有明显提高,使材料能适应高的工作环境温度。因此,为提高 BT 基介电材料的常温介电常数,可对 BT 进行煅烧预处理,但为达到更优良的介温稳定性,使用煅烧 BT 的材料也可能将需更复杂的“展峰”掺杂。

参考文献:

- [1] 苏浩. 高温稳定型(125℃、150℃、190℃)高介 Ba-TiO₃ 系统陶瓷介质材料研究[D]. 天津:天津大学,2005.
- [2] 程媛. 宽温高稳定性(X8R)介质材料研究[D]. 成都:电子科技大学,2003.
- [3] 杜昱. 宽温高稳定性 MLCC 介质材料的制备[D]. 成都:电子科技大学,2004.
- [4] 杜旻,袁颖,王升,等. BaTiO₃-Yb₂O₃-MgO 系陶瓷居里点移动机理研究[J]. 压电与声光,2008,38(4):450-455.
- [5] DU Min, YUAN Ying, WANG Sheng, et al. Study on the mechanism of curie temperature shifting in BaTiO₃-Yb₂O₃-MgO system ceramics[J]. Piezoelectrics & Acousto-optics, 2008,38(4):450-455.
- [6] HIROKAZU C, HIROSHI K. Sintering characteristics in BaTiO₃-Nb₂O₅-Co₃O₄ ternary system; I, electrical properties and microstructure[J]. Am Ceram Soc, 1999, 82(10): 2689-2697.
- [6] HIROKAZU C, HIROSHI K. Sintering characteristics in BaTiO₃-Nb₂O₅-Co₃O₄ ternary system; II, stability of so-called “core-shell” structure[J]. Am Ceram Soc, 2000, 83(1):101-106.