

CBS玻璃和 Mn^{2+} 复合掺杂 $BaTiO_3$ 陶瓷的 电容量温度特性

唐 斌 张树人 周晓华 袁 颖

(电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室 成都 610054)

摘 要 研究了硼硅酸钙 (CBS) 玻璃不掺杂/掺杂时 Mn^{2+} 浓度变化对钛酸钡陶瓷电容量温度特性的影响. 结果表明, 不掺 CBS 玻璃时 Mn^{2+} 浓度变化对 BT 陶瓷电容量温度特性没有明显的影响, 此时 BT 陶瓷超过 X8R 特性许可范围; 而掺 CBS 玻璃时 Mn^{2+} 浓度增大使电容量温度特性的高温峰持续增强, BT 陶瓷容易满足 X8R 特性. 掺 CBS 玻璃时 Mn^{2+} 可使 CBS 析晶. BT 陶瓷的电容量高温变化率和微观应力分数成正比关系变化. 条状第二相 $Ca_4Mn_4Si_8O_{24}$ 的产生改变了 BT 系统的内应力结构是钛酸钡陶瓷电容量温度特性产生规律变化的主要原因.

关键词 无机非金属材料, 钛酸钡, 电容量温度特性, Mn 掺杂, 玻璃掺杂

分类号 TB321

文章编号 1005-3093(2007)05-0551-05

Temperature-capacitance characteristics of CBS glass and Mn^{2+} co-doped $BaTiO_3$ ceramics

TANG Bin ZHANG Shuren* ZHOU Xiaohua YUAN Ying

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices,
University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054)

Manuscript received September 15, 2006; in revised form March 23, 2007.

* To whom correspondence should be addressed, Tel:(028)83202139, E-mail: zsr@uestc.edu.cn

ABSTRACT The effects of Mn^{2+} concentration on temperature-capacitance characteristics (TCC) of barium titanate without/with calcium borosilicate (CBS) glass doping were investigated. The results showed that without CBS glass doping, TCC of barium titanate had no regular change while Mn^{2+} concentration changed and exceeded the X8R specification unfortunately. With CBS glass doping, the high temperature peak of TCC exhibited a continuous enhancement when Mn^{2+} concentration increased and X8R specification was satisfied gently. The high temperature variation rate of capacitance for BT ceramic was somewhat proportional to the mean micro-strain. The formation of the strip-shaped secondary phase of $Ca_4Mn_4Si_8O_{24}$, which altered the internal stress system of BT ceramics, is presumed to be the factor that improved the TCC of barium titanate.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, barium titanate, temperature-capacitance characteristics, manganese-doped, glass-doped

为了器件微型化和降低成本, 钛酸钡 ($BaTiO_3$, BT) 基多层陶瓷电容器 (MLCC) 材料受到了广泛的关注. 目前, 使用温度变化十分苛刻的电子装置使用的是 X8R ($-55\text{ }^\circ\text{C}$ to $150\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta C/C \leq \pm 15\%$) 片式多层陶瓷电容器 (MLCC). 可以用 $BaTiO_3$ (居里温度在 $125\text{ }^\circ\text{C}$ 左右) 制备 X7R 瓷料, 但是为了进一步提高电容器材料的使用温度, 必须提高其介电温度特性的高

温稳定性. 当将圆片性能满足 X8R 要求的瓷料用于多层陶瓷电容器生产时, 电容温度变化率曲线的高温部分有向顺时针方向移动的趋势^[1]. 正是 BT 陶瓷电容量温度曲线高温峰被压抑, 导致实验室圆片性能满足 EIA 标准的瓷料并不适于生产 MLCC. 因此, 改善 $BaTiO_3$ 电容量温度变化率 (temperature-capacitance characteristics, TCC) 高温峰以满足 R 特性 ($\Delta C/C \leq \pm 15\%$)、制备 X8R 材料, 已经成为目前研究工作的难点. Mn^{2+} 对钙钛矿结构的 $BaTiO_3$ 有强烈的改性作用, $BaTiO_3$ 的介电损耗、绝缘电阻率、

介电峰强度以及居里温度都能够受到 Mn^{2+} 的影响^[2,3]. 玻璃掺杂 $BaTiO_3$ 陶瓷能促进液相烧结, 可以降低瓷料烧结温度从而降低 MLCC 的生产成本, 但往往容易影响陶瓷介电性能^[4,5].

本文使用溶胶凝胶法制备硼硅酸盐玻璃作为烧结助剂, 通过与 Mn^{2+} 的协同改性作用制备环保型钛酸钡陶瓷材料, 研究玻璃/ Mn^{2+} 复合掺杂 BT 陶瓷温度特性的变化规律及机理.

1 实验方法

以正硅酸乙酯、 $CaCO_3$ 和 H_3BO_3 分别作为 SiO_2 、 CaO 和 B_2O_3 的前驱物, 以无水乙醇为溶剂, 以 HNO_3 溶液为催化剂制备溶胶. 溶胶中 Ca 、 B 、 Si 的 mol 比为 1:1:2. 溶胶静置 3 h 后转变为透明凝胶. 凝胶经 24 h 陈化后于 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干成为干凝胶. 将此干凝胶研磨后在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 1 h 即可得到微晶玻璃粉体, 研磨后备用, 记为 CBS.

采用常规电子陶瓷工艺, 将分析纯 $BaTiO_3$ 、 Nb_2O_5 、 ZnO 、 CeO_2 、硼硅酸盐助烧剂 CBS 以及不同用量的 $MnCO_3$ 混合, 在不掺 CBS 和掺 CBS 的情况下调整 $MnCO_3$ 用量, 分别进行两组试验, 相对于 $BaTiO_3$ 的固定用量, $MnCO_3$ 的 mol 分数依次为 0, 0.012%, 0.020% 和 0.036%. 使用锆球将原料球磨 8 h, 烘干和过筛后与 5%(质量分数) 的 PVA 混合造粒, 压成直径 10 mm 厚度 1 mm 的圆片, 置于 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 的空气烧结炉中煅烧 2–3 h, 随炉冷却后得到 $BaTiO_3$ 系 X8R 陶瓷.

在制备出的 X8R 陶瓷圆片上涂覆 In–Ga 合金使用 YY2812 型 LCR 仪与配套的计算机自动控制系统在 1 kHz、1 V_{rms} 下测试圆片电容器的介电温度特性, 温度实验箱的升温速率为 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. 用 Philips x'pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪对烧结后所得陶瓷进行分析, 用 $\lambda=0.154056\text{ nm}$ 的 CuK_α 射线, 在 $20\text{--}80^\circ$ 范围内以 0.02° 为步长连续扫描. 用 Hitachi S-530 型扫描电镜观察陶瓷表面形貌.

2 结果与讨论

不掺杂 CBS 时, 随着 Mn^{2+} 浓度在实验范围内的变化, BT 陶瓷的介电温度特性的低温段都比较平坦, 容易满足 X8R 特性, 但是 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 的介电变化率在 -18% 与 -28% 之间, 超出 X8R 特性的许可范围, Mn^{2+} 浓度对介电温度变化率高温峰 (TCC_{max}) (约 $125\text{ }^\circ\text{C}$) 无明显变化规律 (图 1a). 掺杂 CBS 后, 介电温度特性的低温段同样比较平坦, 不含 Mn 的掺 CBS 玻璃 BT 陶瓷 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 的介电变化率约为 -17% (图 1b). 与不掺杂 CBS 不同的是, 当少量 Mn^{2+} (0.012 mol%) 引入时, TCC_{max} 明显上扬, 使得

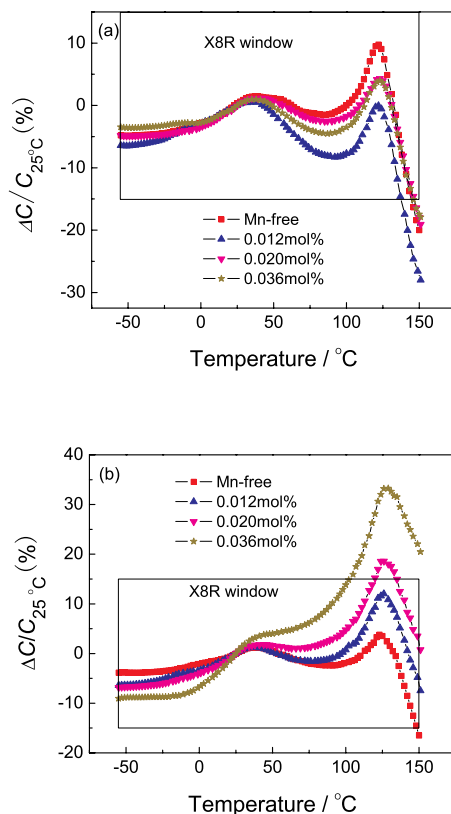


图 1 Mn^{2+} 浓度对掺杂和不掺杂 CBS 电容量温度变化率的影响

Fig.1 Temperature dependence of capacitance change of samples with different Mn^{2+} concentration with CBS doping (a) and without CBS doping (b)

其电容量温度变化率在 -8% – 12% 之间, 圆片温度特性即可满足 X8R 要求, 并且随着 Mn^{2+} 浓度的增加, TCC_{max} 持续上扬. 经过 MLCC 工艺后, BT 陶瓷介温特性的高温段会朝顺时针方向移动, 故实验室圆片性能往往要求电容量温度变化率高温峰稍稍加强, 以满足 MLCC 生产的需要. 掺入 CBS 玻璃的 BT 系统, Mn^{2+} 用量的增加使介温特性高温峰持续增强, 并表现出明显的规律性, 容易满足 X8R 特性的实验室工艺和 MLCC 工艺的要求.

从图 2 可见, 不掺杂 CBS 时, 所有陶瓷样品晶粒分布均匀, 陶瓷晶界清晰可见, Mn^{2+} 浓度变化对陶瓷的表面形貌和晶粒大小都没有明显影响.

掺杂 CBS 玻璃后, 不含 Mn 的 BT 晶粒被玻璃相包裹, 玻璃相在其中占据了可观的比例, 陶瓷晶界模糊 (图 3a). 但是, 当少量的 Mn^{2+} (0.012mol%) 引入后 (图 3b), 陶瓷表面形貌发生很大变化, 晶界变得清晰起来, 玻璃相不再包裹晶粒, 同时出现条状第二相晶粒, 这是 Mn^{2+} 对玻璃相的析晶作用引起的. 并

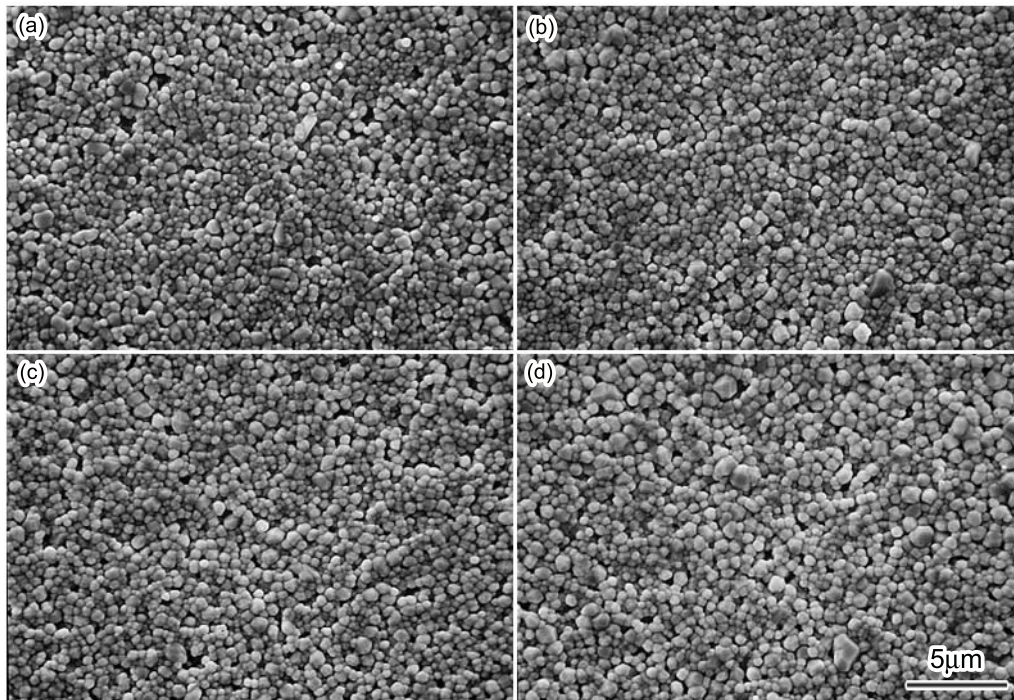


图 2 不掺 CBS 时不同 Mn^{2+} 浓度陶瓷样品的表面形貌

Fig.2 SEM morphology of as-fired ceramics with different Mn^{2+} concentration without CBS doping sintered at 1100 °C in air (a) Mn-free, (b) 0.012 mol%, (c) 0.020 mol%, (d) 0.036 mol%

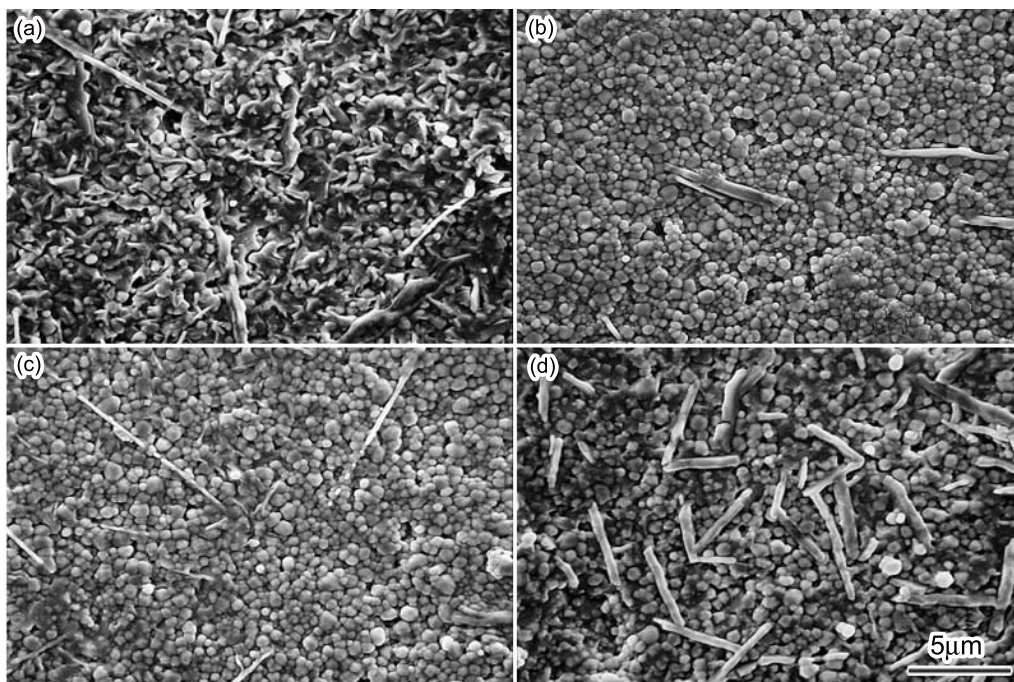


图 3 掺 CBS 时不同 Mn^{2+} 浓度陶瓷样品的表面形貌

Fig.3 SEM morphology of as-fired ceramics with different Mn^{2+} concentration with CBS doping sintered at 1100 °C in air (a) Mn-free, (b) 0.012mol%, (c) 0.020mol%, (d) 0.036mol%

且随着 Mn^{2+} 浓度增加条状第二相晶粒的比例也明显增多(图 3c,d).

不掺 CBS 时 Mn^{2+} 浓度增长一直无第二相特征

峰出现(图 4a), 因为 Mn^{2+} 浓度的变化不会引发第二相(图 2). 掺 CBS 且 Mn^{2+} 的浓度变化时(图 4b), 引入少量 Mn^{2+} (0.012 mol%) 时第二相特征峰不明

显,但是当 Mn^{2+} 掺杂量大于 0.020mol% 时,出现 $Ca_4Mn_4Si_8O_{24}$ 的特征峰. 并且随着 Mn^{2+} 掺杂量的增大 (0.036mol%) 特征峰强度增加. 这进一步证实 Mn^{2+} 的引入促进了硼硅酸盐玻璃 CBS 的析晶.

BT 陶瓷的容量温度特性受到内应力的严重影响^[6,7]. 扣除仪器宽化后,采用傅立叶变换可以区分样品微观应力引起的宽化. MAUD 程序是一个包含傅立叶分析的 XRD 全谱拟合软件,已用于合金、铁电以及陶瓷材料的 XRD 谱分析^[8,9]. 本文用 MAUD 程序分析陶瓷的 X 射线衍射图谱 (图 4),以确定掺杂/不掺杂 CBS 下不同 Mn^{2+} 用量对陶瓷的微观应力的影响.

表 1 给出了用 MAUD 程序计算出的各 BT 陶瓷的平均微观应力分数. 从表 1 可以看出, BT 陶瓷的容量高温变化率 ($TCC_{125^\circ C}/TCC_{150^\circ C}$) 与微观应力分数成正比. 不掺杂 CBS 时, Mn 浓度变化对样品微观应力影响很小,并且无明显变化规律,对应陶瓷样品的容量高温变化率变化规律也不明显 (表 1a). 但是掺杂 CBS 后,随着 Mn 浓度增加,微观应力分

数明显增大,高温变化率也呈现规律性变化并显著提高 (表 1b). 这说明,在 Mn 掺杂的钛酸钡系统中, CBS 玻璃的存在对电容量温度变化率的变化有决定性作用. CBS 存在时,比较容易靠调节 Mn 浓度来获得满足 X8R 特性的钛酸钡陶瓷材料. 另一方面,不掺杂 CBS 时 Mn^{2+} 浓度变化对陶瓷晶粒大小及分布不会产生显著影响,相应的容量温度特性也无明显变化趋势. 掺杂 CBS 时, Mn^{2+} 可使 CBS 析晶,产生条状第二相 $Ca_4Mn_4Si_8O_{24}$, 并且第二相的比例随 Mn^{2+} 浓度增加而递增 (图 3, 图 4b) 条状第二相的长度远远大于晶粒直径,甚至为晶粒直径的若干倍 (图 3). 在 BT 陶瓷中,每个晶粒受到的内应力作用取决于包围该晶粒的所有晶粒的定向作用^[10,11], 条状第二相的出现使每个晶粒不但受到包围该晶粒的所有 BT 晶粒的定向作用,还受到和该晶粒临近的条状第二相 $Ca_4Mn_4Si_8O_{24}$ 的应力作用. 这导致陶瓷中微观应力分数增加. 条状第二相的生成强烈地改变了陶瓷体系的内应力结构,其比例增加导致微观应力的提高是使得电容量温度曲线高温峰持续上扬的主要原因.

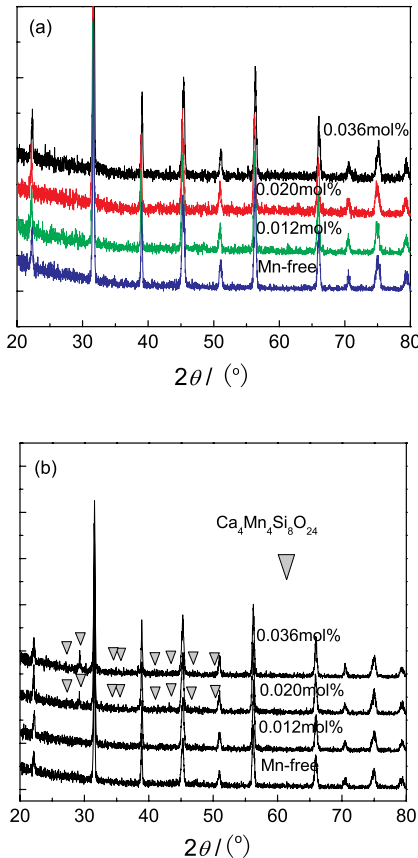


图 4 不掺和掺 CBS 不同 Mn^{2+} 浓度钛酸钡陶瓷的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of $BaTiO_3$ ceramics doped with different Mn^{2+} concentration without CBS doping (a) and with CBS doping (b)

表 1 MAUD 计算出的掺和不掺 CBS 的 BT 陶瓷的微观应力

Table 1 Micro-strain of the BT ceramics from MAUD program (a) without CBS doping, (b) with CBS doping

(a)			
Mn /mol%	Micro-strain/ 10^{-4}	$TCC_{125^\circ C}$ /%	$TCC_{150^\circ C}$ /%
0	11.2	7.3	-19.9
0.012	10.9	-1.8	-28.0
0.020	11.8	3.9	-17.9
0.036	11.6	3.6	-17.9
(b)			
Mn /mol%	Micro-strain/ 10^{-4}	$TCC_{125^\circ C}$ /%	$TCC_{150^\circ C}$ /%
0	11.5	3.5	-16.4
0.012	12.8	12.0	-7.4
0.020	14.3	18.5	0.7
0.036	15.9	33.1	20.4

3 结 论

对于不掺 CBS 玻璃和掺 CBS 玻璃的钛酸钡陶瓷, Mn^{2+} 浓度变化对其微观性能和电容量温度特性的影响存在明显区别. 不掺 CBS, Mn^{2+} 浓度变化对陶瓷样品晶粒大小及分布没有明显的影响, 其电容量的温度特性也没有明显的变化趋势; 而掺入

CBS 时 Mn^{2+} 浓度增大使 CBS 析晶产生条状第二相 $Ca_4Mn_4Si_8O_{24}$, 且其比例随着 Mn^{2+} 浓度的增加而增大, 电容量温度特性的高温峰持续增强. 条状第二相改变了陶瓷体系的内应力结构, 微观应力的增大是电容量温度曲线高温峰持续上扬的直接原因.

参 考 文 献

- 1 H.Kobayashi, T.Uchida, S.Sato, T.Nomura, Dielectric ceramic composition and electronic device, United States Patent, 6764976(2002)
- 2 T.Li, L.Li, J.Zhao, Z.Gui, Modulation effect of Mn^{2+} on dielectric properties of $BaTiO_3$ -based X7R materials, Materials Letters, **44**, 1(2000)
- 3 H.Kishi, N.Kohzu, Y.Iguchi, J.Sugino, M.Kato, H.Ohsato, T.Okuda, Occupational sites and dielectric properties of rare-earth and Mn substituted $BaTiO_3$, Journal of the European Ceramic Society, **21**, 1643(2001)
- 4 Y.Kuromitsu, S.F.Wang, S.Yoshikawa, R.E.Newriham, Interaction between barium titanate and binary glasses, Journal of the American Ceramic Society, **77**, 493(1994)
- 5 K.R.Chowdary, E.C.Subbarao, Liquid phase sintered $BaTiO_3$, Ferroelectrics, **37**, 689(1981)
- 6 A.Yamaji, Y.Enomoto, K.Kinoshita, T.Murakami, Preparation, characterization, and properties of Dy-doped small-grained $BaTiO_3$ ceramics, Journal of the American Ceramic Society, **60**, 97(1977)
- 7 G.Arlt, D.Hennings, G.d.With, Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics, Journal of Applied Physics, **58**, 1619(1985)
- 8 P.Sahu, S.K.Pradhan, M.De, X-ray diffraction studies of the decomposition and microstructural characterization of cold-worked powders of Cu-15Ni-Sn alloys by Rietveld analysis, Journal of Alloys and Compounds, **377**, 103(2004)
- 9 L.Cont, D.Chateigner, L.Lutterotti, J.Ricote, M.L.Calzada, J.Mendiola, Combined X-ray texture-structure-microstructure analysis applied to ferroelectric ultrastructures: A case study on $Pb_{0.76}Ca_{0.24}TiO_3$, Ferroelectrics, **267**, 323 (2002)
- 10 W.R.Buessem, L.E.Cross, A.K.Goswami, Effect of two-dimensional pressure on permittivity of fine and coarse-grained barium titanate, Journal of the American Ceramic Society, **49**, 36(1966)
- 11 W.R.Buessem, L.E.Cross, A.K.Goswami, Phenomenological theory of high permittivity in fine-grained barium titanate, Journal of the American Ceramic Society, **49**, 33(1966)