

文章编号:1671-6833(2003) 04-0078-05

氧化铜包覆边界层陶瓷电容器的研制

何晓勇, 张 锐, 王西科, 卢红霞, 王海龙, 张清霄

(郑州大学材料工程学院, 河南 郑州 450002)

摘 要: 为了提高边界层陶瓷电容器(GBBLC) 的性能, 采用非匀相共沉淀法制备了包覆有 CuO 的 BaTiO₃ 粉体, 加入 B₂O₃、MgO 以提高样品的性能, 按照普通电子陶瓷的制备工艺制得一系列样品. 测试了样品的密度和体积收缩率, 对样品的显微结构进行了分析, 讨论了部分样品的介电常数和介质损耗特性. 结果表明: 样品致密性得到明显改善, 最大体积收缩率超过 40%, 介电常数最高超过 7×10⁴, 介质损耗也明显降低; CuO、B₂O₃ 具有明显的促烧作用, 烧结温度可降至 1 100 ℃, MgO 可以提高样品的性能, 使得气孔率明显减小, 介电性能也大大提高.

关键词: GBBLC; 非匀相共沉淀; 包覆; 显微结构

中图分类号: TQ 174.75⁺6 **文献标识码:** A

0 引言

电容器是用来储存电荷或电能的元件, 可以分为电解电容器、纸制电解电容器、云母电容器、薄膜电容器、玻璃铈电容器以及陶瓷电容器等. 陶瓷电容器是把高介电常数的电容器陶瓷挤压成圆管、圆片或圆盘作为电介质, 再在其表面涂上电极制成. 陶瓷电容器种类繁多, 按照不同的分类方法有不同的结果. 根据电容器陶瓷使用陶瓷材料的特点, 可以分为温度补偿型(Ⅰ)、温度稳定型(Ⅱ)、高介电常数型(Ⅲ)、半导体型(Ⅳ)^[1]. 边界层陶瓷电容器是半导体陶瓷电容器中的一种, 它具有极高的介电常数, 是在半导化的晶粒间界处形成绝缘层, 整体上相当于许多电容器的串、并联, 从而最终得到很大的表观介电常数. 图 1、图 2 为边界层陶瓷电容器的结构和等效示意图.

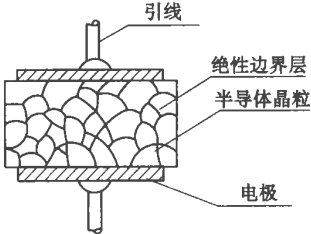


图 1 边界层陶瓷电容器的结构
Fig. 1 Structure of GBBLC

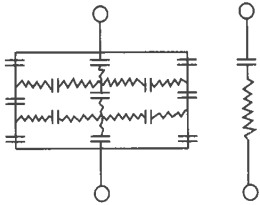


图 2 边界层陶瓷电容器等效示意图
Fig. 2 Sketch of GBBLC

BaTiO₃ 具有极高的介电常数, 自从上个世纪 40 年代发现其优异的介电性能以来, 在电子工业中得到广泛的应用, 特别是在陶瓷电容器、PTC、介质放大器等领域, 被誉为“电子工业的支柱”^[2]. 但是 BaTiO₃ 的烧结温度较高, 一般都在 1300 ℃ 以上, 常用的 S₂C 棒炉子难以达到这么高的温度, 能耗也大为增加, 环境污染严重, 在很大程度上限制了它的进一步应用. 另外由于要使用高温银浆^[3](银浆成本一般超过元件成本的一半以上), 也会得成本大幅度提高. 因此 BaTiO₃ 基陶瓷电容器的低温烧结就成为一个关键性技术难题.

为了降低 BaTiO₃ 基陶瓷的烧结温度, 同时满足电子元件向高介电常数、小型化、薄层化方向发展的需要, 人们在这方面开展了大量的研究工作, 采用各种各样的研究方法. 常用的改性掺杂方法, 容易受到原料以及添加剂的物理性质, 如密度、颗粒尺寸以及形状的影响, 难以起到很好的降温烧结效果. 包覆法则是近年来出现的一种新型改性

方法,它是用一层不同的物质如氧化物、氮化物或者有机物包覆在颗粒表面,使不同颗粒之间分布均匀,从而达到改善显微结构、促进烧结的作用。

人们已经成功地在陶瓷上包覆上了 AlN 、 Si_3N_4 、 ZrO_2 和 SnO_2 等,在 BaTiO_3 表面包覆的有 SiO_2 、 $\text{SiO}_2/\text{CaO}/\text{TiO}_2$ 和 MgO 等薄膜。包覆方法有很多,主要有沉淀法、sol-gel 法、以及醇盐水解法等。本实验中采用 CuO 包覆 BaTiO_3 粉体, CuO 价格低廉,是一种常用的助熔剂,可以在晶界处分布形成绝缘相,并且起到降低烧结温度的作用,同时加入 B_2O_3 、 MgO 可以改善样品的性能。

1 实验工作

1.1 原料与配方

实验中所使用的原料为四方相的 BaTiO_3 , $w(\text{BaTiO}_3)$ 为 99.65%,表 1 为它的性能表征,其它原料的情况为: $w(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ 为 99.5%, $w(\text{B}_2\text{O}_3)$ 为 98%, $w(\text{MgO})$ 为 98%,配方的组分情况见表 1。

表 1 实验中采用的配方的组分

Tab.1 the component of the different prescription

配方	组分
1	$\text{BaTiO}_3:\text{CuO}=10:1$ (体积比) +0.5% B_2O_3 (重量比)
2	$\text{BaTiO}_3:\text{CuO}=10:1$ (体积比) +0.75% B_2O_3 (重量比)
3	$\text{BaTiO}_3:\text{CuO}=10:1$ (体积比) +1% B_2O_3 (重量比)
4	$\text{BaTiO}_3:\text{CuO}=10:1$ (体积比) +0.5% B_2O_3 +0.5% MgO (重量比)

实验中称量采用 TG328A(s) 光电分析天平,压机为 769YP-15A,压力范围 0~25 MPa,样品烧结采用 WZK 可控硅 S C 棒电阻炉。

1.2 工艺过程

采用非匀相沉淀法(Heterogeneous Precipitation Method)制备包覆有 CuO 的 BaTiO_3 粉体。即先用光电天平将称量好的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 配制成饱和溶液,向其中缓慢加入 BaTiO_3 并用玻璃棒搅拌,在磁力搅拌器中混合均匀后,加入准确配制的 NaOH 溶液,使之与 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 反应生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 胶体,然后经抽滤、干燥、脱水得到包覆有 CuO 的 BaTiO_3 粉体,脱水的目的是使 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 在高温下发生分解,并除去原料中的水分、杂质,以减小烧成收缩,利于控制样品的外形尺寸。这种液相包覆技术与传统的制备工艺相比,省去了球磨的工艺、避免引入杂质、简化了工艺步骤。所得粉体经过成型、烧结最终制得边界层陶瓷电容器的样品,粘结剂为 5%的 PVA,过筛后得到 50 μm 的团粒,在压机上成型得到 $\Phi 20$ 的样品,保压时间一般为 60s。

2 实验结果

2.1 密度和体积收缩率

实验中采用低温一次烧成,与传统的高温二次烧成有明显不同。对前者而言,晶界相的形成是在远低于烧结温度下进行的,与烧结过程以及晶粒生长没有太大的关系,可以看作两个相对独立的过程,形成动力为杂质离子沿松散晶界的扩散,所以在晶界处形成连续相,与晶粒的取向无关。低温一次烧成是以液相烧结为主的烧结过程,晶界的形成与晶粒的长大是同一过程,与晶粒取向有较大的关系,它的驱动力是受主杂质离子在晶界处的偏聚,以及晶粒长大引起的液相向晶界的回吸。

图 3~5 分别为 0.5% B_2O_3 、0.75% B_2O_3 和 1% B_2O_3 在不同温度下的的密度曲线,由图 3 可知,当 B_2O_3 的含量为 0.5%时,最佳烧成温度为 1125 $^{\circ}\text{C}$,密度和体积收缩率在此温度下有最大值。当温度进一步提高时,过量的 B_2O_3 残存于样品中,形成了第二相,使得致密性下降。图 5 与图 3 具有相似的规律性,不过最佳烧成温度向高温区移动。

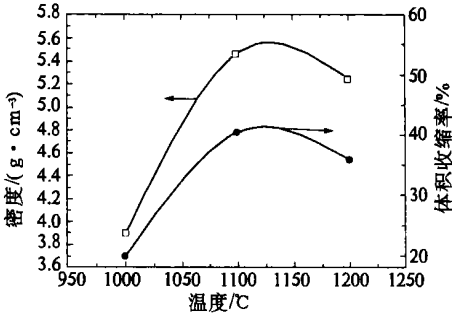


图 3 0.5% B_2O_3 的密度和体积收缩率

Fig. 3 Density and volumetric shrinkage of 0.5% B_2O_3

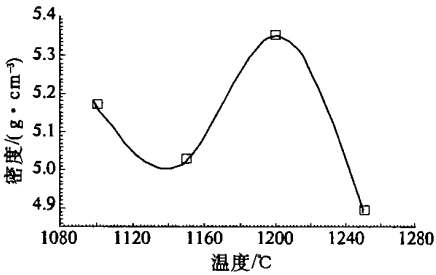


图 4 0.75% B_2O_3 的密度

Fig. 4 Density and volumetric shrinkage of 0.75% B_2O_3

图 5 的形状与图 3 有着明显的不同,这可能是由于随着 B_2O_3 含量的提高,有一部分的 B 离子取代 Ba^{2+} 位置,从而使得样品的密度随着温度在一定程度上降低,当超过一定的温度后,由于样品的气孔率减小,样品的密度开始升高,当温度达到 1200 $^{\circ}\text{C}$ 时密度出现有极大值,然后随着温度的进

步升高,开始出现过烧现象,密度有开始有所降低.

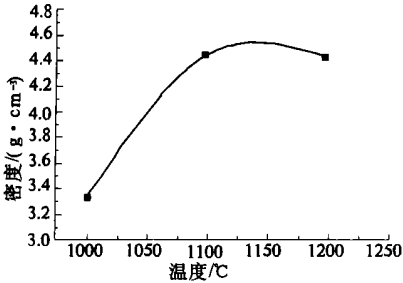
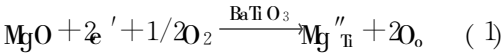


图 5 1% B₂O₃ 的密度

Fig. 5 Density of 1% B₂O₃

图 6 为 0.5% (B₂O₃+MgO) 的密度和体积收缩率,从中可以看出,随着烧结温度的提高,密度先减小后增大,在温度为 1 200 °C 的时候达到最小值.造成这种现象的原因:MgO 的加入发生了不等价取代,取代 Ti 位置,发生了如下的缺位方程式:



从中可以看出,MgO 的加入形成了氧缺位,随着温度的升高缺位浓度增加,样品的密度下降,在温度为 1 200 °C 的时候达到最小值.随着温度的进一步提高,B₂O₃ 在较低的温度下形成液相,促进烧结^[3],使得样品的致密性又有所提高.

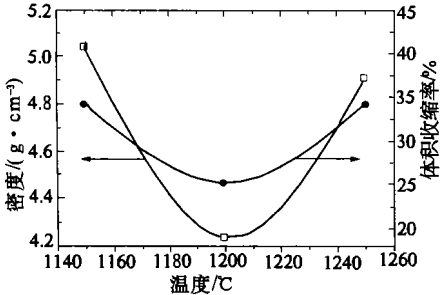


图 6 0.5% (B₂O₃+MgO) 的密度和体积收缩率

Fig. 6 Density and volumetric shrinkage of 0.5% (B₂O₃+MgO)

2.2 电性能分析

图 7~9 分别为部分样品的介电常数和介质损耗随频率的变化关系,样品组分、温度以及保温时间的情况见表 2.

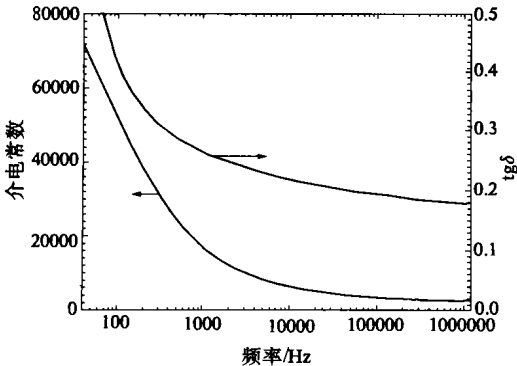


图 7 样品 1 的介电常数与介质损耗随频率的变化关系

Fig. 7 Dielectric constant and tg δ vs frequency of sample 1

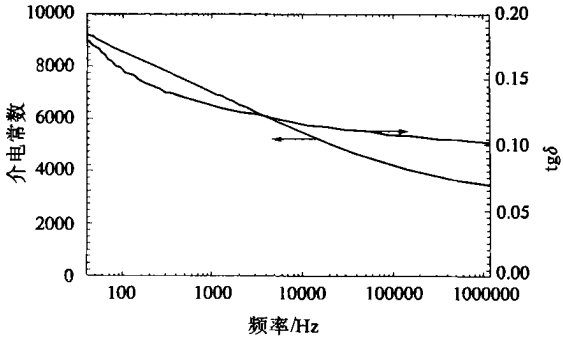


图 8 样品 2 的介电常数与介质损耗随频率的变化关系

Fig. 8 Dielectric constant and tg δ vs frequency of sample 2

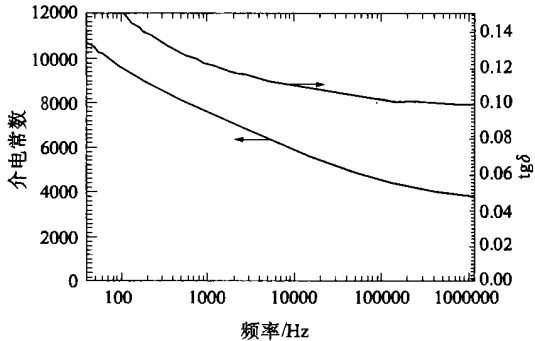


图 9 样品 3 的介电常数、介质损耗与频率的变化关系

Fig. 9 Dielectric constant and tg δ vs frequency of sample 3

表 2 部分样品的组分、温度以及保温时间

Tab. 2 The component temperature and sintering time of some samples

样品	组分	烧结温度/°C	保温时间/h
1	BaTiO ₃ +CuO+0.5%(B ₂ O ₃ +MgO)	1000	4
2	BaTiO ₃ +CuO+0.5%B ₂ O ₃	1100	1
3	BaTiO ₃ +CuO+0.75%B ₂ O ₃	1100	4

从表 2 中可以看出,经过 CuO 包覆以后样品的介电性能大大提高,样品 1 的介电常数 ϵ 最高,低频介电常数超过 7.3×10^4 ,较纯 BaTiO₃ 的介电常数 10^4 有了显著增加,介质损耗也明显降低.边界层陶瓷电容器的介电性能主要取决于它独特的“芯-壳”状结构,表观介电常数可以表示^[6,7]为

$$\epsilon_{\text{eff}} = \frac{d_g}{d_b} \epsilon_s \quad (2)$$

式中: ϵ_{eff} 为有效介电常数; d_g 为晶粒尺寸; d_b 为晶界绝缘层的厚度; ϵ_s 为晶界绝缘层的厚度.在烧结过程中,CuO 可以形成很多共晶液相,如在 890 °C 形成 BaCuO₂-CuO、1 020 °C 形成 BaCuO₂,以及也可以在 1 075 °C 形成 CuO-Cu₂O,从而可以起到提高致密性、降低烧结温度的作用.另外,B₂O₃ 也可以作为一种很好的助烧剂,显著降低烧结温度,三价的 B 离子作为受主离子在晶界上优

先偏聚,也有助于形成很薄的晶界绝缘层.根据公式(2)可知,晶粒尺寸越大、晶界层厚度越小,样品的介电常数越大.另外,氧空位在晶界处的偏聚,也会使得空间极化程度增大,晶界层的介电性能提高.

样品 1 的 ϵ_0 (72 324.12) 很大,而高频下(MHz)则仅为 2 658.975,造成这种现象的原因与边界层陶瓷电容器的组分和结构密切相关.从成分来讲,样品 1 的 Mg^{2+} 对于形成边界层陶瓷电容器的“芯-壳”状结构有至关重要的作用,它的迁移率较低,很容易在晶界处偏聚,形成绝缘层,从而提高介电性能.另外,由于 Mg^{2+} 、 Ti^{4+} 以及 Ba^{2+} 的半径分别为 0.072、0.061 和 0.142 nm, Mg^{2+} 和 Ti^{4+} 的半径比较接近,因此可能作为受主杂质取代 Ti^{4+} ,从而引入氧空位,在晶界处进行偏聚,造成空间电荷极化的发生.但是随着频率的提高,氧空位的大量引入,使得电子密度显著下降,从而造成电子位移极化的影响减小,使得相应的高频介电常数减小,这可能就是为什么样品 1 的 ϵ_0 最高,而高频下却较小的原因.

图 8 为样品 2 的介电常数与介质损耗随频率的变化关系,它的介电常数大于 9×10^3 $\tan \delta$ 小于 0.169,并且存在一个峰值,造成这种现象的原因可能是:当外加电场的频率较低时 $\tan \delta \rightarrow \infty$,以后随着频率的提高,介质损耗增加;在某一频率下,松弛极化开始跟不上外加电场的频率,造成 $\tan \delta$ 随着 ω 的增加而增大;而当 $\omega \rightarrow \infty$ 时 $\tan \delta \rightarrow 0$.因此图中出现的峰值可能刚好对应于松弛极化的消失.同时还应注意到样品的介质损耗较低,小于 0.169,这可能是所形成的晶界绝缘层较厚,由公式(2)可知,晶界层越厚,介电常数越小,但是同时势垒高度增加,耗尽层宽度加大,损耗明显降低.另外,样品 2 的介电常数频率稳定性较好,高频介电性能较样品 1 有较大的提高.这可能是由于保温时间较短,晶粒尺寸较小的缘故.

图 9 为样品 3 的介电常数与介质损耗随频率的变化关系,从中可以看出它的介电常数超过 10^4 ,介质损耗也较低.与样品 1 相比,该样品的介电常数有所降低,产生这种现象的原因为过量的 B_2O_3 没有形成液相,而是残存于样品中,形成第二相,使得晶粒大小不均,造成电性能、损耗有所下降.但是高频介电性能较高,这可能是由于过量的 B_2O_3 可以提供较多的电子,使得电子位移极化作用增强,进而提高高频下的介电常数,同时介电

常数的变化率较小.另外,由于过量的 B_2O_3 在晶界处分布,使得晶界层厚度增加,损耗与样品 1 相比有所下降.

从上面分析结果可知,样品的保温时间对样品的介电性能有较大的影响,样品 2 的介电常数较样品 1、样品 3 有明显降低,可能是由于晶粒发育不完全,尺寸较小,而样品的介电常数与晶粒尺寸和介质层厚度有关,晶粒尺寸越大,介质层厚度越小,相应的介电常数就越大,反之亦然.

3 结论

(1) 采用非匀相共沉淀法制得了包覆有 CuO 的 $BaTiO_3$ 粉体,样品最大密度达到 $5.46 g/cm^3$,体积收缩率超过 40%.

(2) B_2O_3 可以作为一种有效的助熔剂,明显降低 GBBLC 的烧结温度,含量为 0.5% 的 B_2O_3 的最佳烧结温度介于 $1\ 100\ ^\circ C \sim 1\ 200\ ^\circ C$ 之间.

(3) MgO 能改善样品的烧结性能,起到晶粒抑制剂的作用,从而减少气孔率,使致密性大大提高.

(4) 采用包覆制得 GBBLC 样品的介电性能大大提高,最大介电常数超过 7×10^4 ,改性掺杂物对样品的介电性能有较大的影响.

参考文献:

[1] 徐政,倪宏伟.现代功能陶瓷[M].北京:国防工业出版社,1998.

[2] 沈志刚,陈建峰,刘方淘,等.纳米钛酸锶钡电子陶瓷粉料的制备技术[J].化工进展,2002,21(1):34~35.

[3] CHEN L, FUS, LIN W, et al. Characterization of internal capacitor based on glass-added barium titanate[J]. J Appl Phys, 2001, 40(7):4581~4585.

[4] 崔爱莉,陈仁政,尉京志,等.超细钛酸钡表面改性[J].高等学校化学学报,2001,22(12):2065~2067.

[5] SUNG M, SEOKMIN H, HEUNGJIN B, et al. Effects of B_2O_3 addition on the dielectric and ferroelectric properties of $Ba_{0.9}Sr_{0.3}TiO_3$ Ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2000, 83(5):1145~1148.

[6] 徐保民,王鸿,殷之文.低温烧结 $SrTiO_3$ 陶瓷晶界层电容器材料的掺杂分析[J].硅酸盐学报,1992,20(1):16~22.

[7] 何晓勇,卢红霞,张锐,等. MgO 、 Y_2O_3 、 MnO_2 掺杂 PZT 超声压电陶瓷性能研究[J].郑州大学学报(工学版),2002,23(2):110~112.

Study on Properties of GBBLC Coated with CuO

HE Xiao -yong , ZHANG Rui , WANG Xi -ke , LU Hong -xia , WANG Hai -long , ZHANG Qing -xiao
(College of Materials Engineering ,Zhengzhou University ,Zhengzhou 450002, China)

Abstract : BaTiO₃particles coated with CuO were prepared by the heterogeneous precipitation method , and B₂O₃, MgO were added to improve the properties of the specimens . The samples of different prescriptions were obtained through conventional electrical ceramic process . The density , volumetric shrinkage of the samples were measured and the microstructure was studied , and the electrical properties of some specimens were also discussed .The delicate density of the specimens is 5.470g /cm³ , with the maximum volumetric shrinkage over 40% , and the maximum dielectric constant beyond 7×10⁴ .Some beneficial conclusions could be drawn from the experiments :the sinter temperature can be reduced to 1100 ℃ with the help of B₂O₃and CuO and the electrical properties and microstructure can be improved by the addition of MgO .

Key words : GBBLC ; heterogeneous precipitation method ; coat ; microstructure