

PMW-PNN-PT 陶瓷的制备及介电性能研究

高秀华 崔斌* 史启祯

(西北大学化学系/陕西省物理无机化学重点实验室, 西安 710069)

关键词: 半化学法; X7R 型; 介电常数; “壳-芯”结构

中图分类号: O742; TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)09-1685-05

Preparation and Dielectric Properties of PMW-PNN-PT Ceramics

GAO Xiu-Hua CUI Bin* SHI Qi-Zhen

(Department of Chemistry, Northwest University/Shaanxi Key Laboratory of Physico-Inorganic Chemistry, Xi'an 710069)

Abstract: 0.29Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃-0.41Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.30PbTiO₃ + 0.002 5MnO₂ + xWO₃(PMW-PNN-PT) ceramics were prepared by Semichemical Method. The Mg(Ac)₂, Ni(Ac)₂, and Mn(NO)₃ solution rather than MgO, NiO and MnO₂ were added to the slurry of PbO, WO₃, Nb₂O₅ and TiO₂ and then calcined at 850 °C for 2 h. Then the sample was sintered at 1 100~1 200 °C for 2 h. The effect of sintering temperature and WO₃-excess amounts on the phase constitute, microstructure and the dielectric characteristics was investigated. The result showed that the PMW-PNN-PT powders with pure pervoskite phase were prepared by single-step calcination. The development of sintered temperature contributes to the increase of dielectric constant and the flatness of dielectric temperature dependence. But the dielectric properties will be worse if the sintered temperature is too high. The increase of WO₃-excess level lead to an increase of Pb₂WO₅ phase and the flatness of dielectric curves, but the dielectric constant will be decreased. The proper WO₃-excess amount of X7R type PMW-PNN-PT ceramics is 5mol% and the proper sintering condition is 1 150 °C for 2 h, the maximum dielectric constant is 5 395.

Key words: semichemical method; X7R type; dielectric constant; core-shell

随着电子设备及元器件向微型、薄层、混合集成等方向的发展以及集成电路表面安装技术的迅速发展,高性能多层陶瓷电容器(MLCC)成为功能与信息陶瓷领域的研究热点之一^[1,2]。许多电子设备对 MLCC 温度稳定性的要求越来越高,人们对以 X7R、NPO 为代表的热稳定型 MLCC 材料开展了广泛研究。X7R 型 MLCC 是很重要而用量较大的一类片式电容器,它要求在较宽(-55~125 °C)的温度范围内,具有较低的容温变化率(≤15%),其市场需求量约占 MLCC 总量的 40%以上^[3-6]。

复合钙钛矿结构的 Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃(简称 PMW-PNN-PT)陶瓷介电常数随温度变化平缓,具有良好的介温特性,采用适当的制备方法通过掺杂改性可以满足 X7R 特性的要求。制备该类陶瓷粉体材料通常采用两种方法:传统氧化物法^[4]和二次合成法^[6]。在传统氧化物法中,为防止出现有害的焦绿石相,需添加过量氧化镁和氧化铅来减少陶瓷中的焦绿石相,而过量的氧化铅和氧化镁使得 PMW-PNN-PT 陶瓷难以满足 X7R 特性。二次合成法可以避免生成焦绿石相的中间反应从而制得

收稿日期:2006-03-13。收修改稿日期:2006-04-28。

西安市科技攻关计划项目(No.GG05068)资助。

*通讯联系人。E-mail: cui bin@nwu.deu.cn.

第一作者:高秀华,男,28岁,硕士研究生;研究方向:材料化学。

纯钙钛矿结构的 PMW-PNN-PT 陶瓷,但是该法还存在预烧和烧结温度高,耗时长,工艺繁琐等不足。采用液相包裹法能在低温下一步合成不含焦绿石相的 PMN 粉体,而且制得的粉体颗粒度细,烧结活性高^[7],但是对于组成复杂的 PMW-PNN-PT 体系,该方法工艺要求严格,难于工业化生产。

在前文中我们采用半化学法以 B 位低价离子的可溶性盐 $\text{Mg}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 分别代替传统氧化物法中的 MgO 和 NiO ,通过一步煅烧制备了 PMW-PNN-PT 粉体,并讨论了半化学法制备 PMW-PNN-PT 粉体的反应机理^[8]。通过前面的研究,我们发现半化学法能够有效提高 MgO 、 NiO 和 PbO 的反应活性,在较低温度下获得纯钙钛矿结构的 PMW-PNN-PT 粉体。本文在前文的研究基础上采用半化学法制备了掺杂 MnO_2 和过量 WO_3 的 0.29PMW-0.41PNN-0.30PT 粉体,将所得粉体压片,在 1100~1200 °C 烧结制得了满足 X7R 特性的陶瓷材料。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

采用的原料: PbO 、 WO_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 $\text{Mg}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 MnO_2 及其他所有试剂均为市售国产分析纯试剂。

HP4284A 型精密 LCR 仪(美国惠普公司)、D/MAX- γ A 型 X-衍射仪(日本理学公司)($\text{Cu K}\alpha$ 射线)、由 FP21 型可编程 PID 调节器(日本岛电公司)控制的 SSX-12-16 型箱式电阻炉(上海实验电炉厂)、HITACHI S-570 型扫描电镜仪。

1.2 实验方法

按文献^[8]制备 0.29PMW-0.41PNN-0.30PT + $x\text{WO}_3$ + 0.002 5 MnO_2 ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15$) 反应前驱体,然后经 850 °C 预烧 2 h 得到 PMW-PNN-PT 基粉体,粉体经造粒、压制成型,后分别于 1100、1130、1150、1200 °C 烧结 2 h 制得陶瓷。

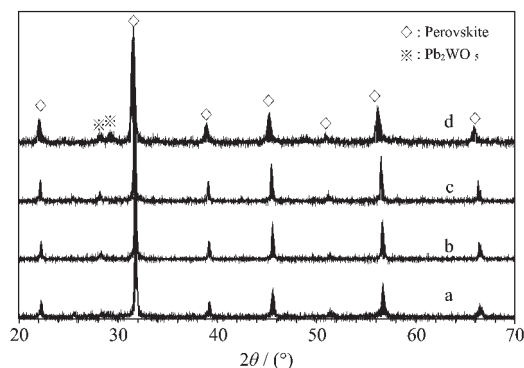
采用日本理学 D/MAX- γ A 型自动 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 射线,步长 0.02,扫描范围 20~70°),确定陶瓷的相组成。通过 HITACHI S-570 型扫描电镜观测陶瓷样品的微观形貌。所得陶瓷片涂覆银电极后,用计算机控制的半导体高低温阱和 HP4284A 型精密 LCR 仪测试系统自动测量介电常数 ϵ ,测量温度范围为 -55~125 °C。陶瓷样品的介电温度稳定性由容温系数 TCC 表示,其计算方法如下:

$$\text{TCC}/\% = \frac{(\epsilon - \epsilon_{25^\circ\text{C}})}{\epsilon_{25^\circ\text{C}}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 半化学法制备的 PMW-PNN-PT 粉体的相组成分析

图 1 分别给出了半化学法制备的组成为 0.29PMW-0.41PNN-0.30PT + $x\text{WO}_3$ + 0.002 5 MnO_2 ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15$) 的 4 个样品在 850 °C 煅烧 2 h 得到的粉体的 XRD 图。由图 1 可以看出: WO_3 未过量的粉体中除钙钛矿相外没有发现其它杂相, WO_3 过量的粉体中均含有少量 Pb_2WO_5 ,并且随着 WO_3 量的增加 Pb_2WO_5 的含量也逐渐增加。通过后面的分析可以看到,少量的 Pb_2WO_5 可以在烧结过程中转化为钙钛矿相,但是如果 WO_3 过量过多,其中的 Pb_2WO_5 将无法完全转化为钙钛矿相。在这四种粉体中均未发现传统氧化物合成方法中出现的稳定的焦绿石相 $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ ^[4],这是由于半化学法的反应历程完全不同于传统氧化物法,而与化学合成法相似,其详细反应机理我们已在前文中讨论^[8]。



a: $x=0$, b: $x=0.05$, c: $x=0.10$, d: $x=0.15$

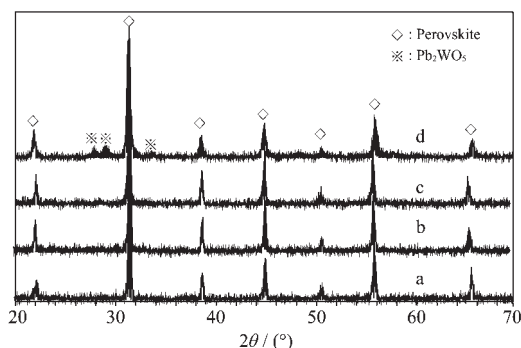
图 1 WO_3 过量的 PMW-PNN-PT 基粉体的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of PMW-PNN-PT based powders with different excess- WO_3 amounts

2.2 烧结温度对陶瓷相组成、微观形貌和介电性能的影响

图 2 给出了不同温度下烧结制得的 0.29PMW-0.41PNN-0.30PT + 0.05 WO_3 + 0.002 5 MnO_2 陶瓷的 XRD 图,从图中可以看出 1100、1130 和 1150 °C 烧结的陶瓷样品均为纯钙钛矿结构。但是,1200 °C 烧结的样品中含有少量 Pb_2WO_5 。造成这种现象的主要原因是:烧结温度过高,并且在钨过量情况下,钙钛矿相的稳定性变差,易于分解成液相 PbWO_4 (熔点为 1123 °C)^[9]和 Pb_2WO_5 (熔点为 935 °C)^[10]。降温过程中

这些液相不能完全转化为钙钛矿相,而是以焦绿石相的形式沉淀下来。

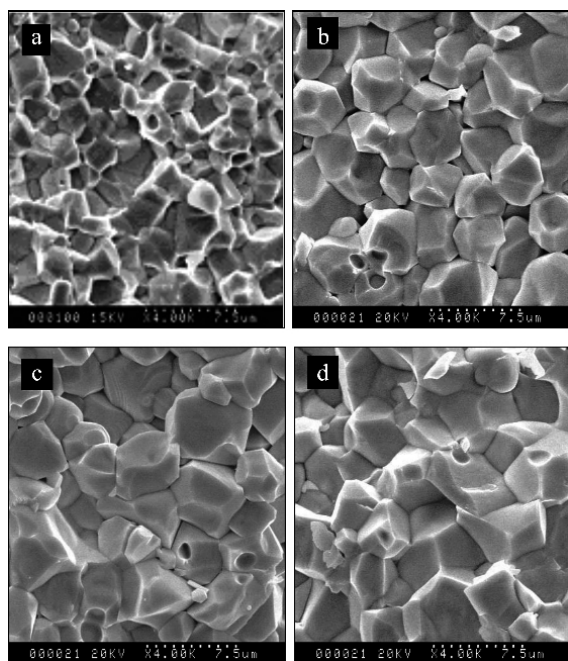


a:1100 °C, b:1130 °C, c:1150 °C, d:1200 °C

图2 不同温度烧结制得的PMW-PNN-PT陶瓷样品的XRD图

Fig.2 XRD patterns of PMW-PNN-PT based ceramics sintered at different temperatures

图3给出了不同温度烧结制得的0.29PMW-0.41PNN-0.30PT + 0.05WO₃ + 0.0025MnO₂陶瓷的SEM图。PMW-PNN-PT陶瓷具有立方钙钛矿结构,从SEM图可以看出陶瓷中含玻璃相极少,烧结过程中相邻晶粒间约束力较大,不能保留其原有晶粒的外形特征,晶粒的大小、外形、棱边和界角均无明显



a:1100 °C; b:1130 °C; c:1150 °C; d:1200 °C

图3 不同温度烧结制得的PMW-PNN-PT陶瓷样品的SEM图

Fig.3 SEM images of PMW-PNN-PT based ceramics sintered at different temperatures

规则性。但是,通过四张照片的比较不难发现,随着烧结温度的升高陶瓷晶粒逐渐长大,气孔减少,晶界变小晶粒间结合逐渐紧密,陶瓷致密性变好。这是由于随着烧结温度的升高,在烧结过程中形成液相烧结,这不仅加快了传质速率,而且促进了陶瓷晶粒的生长,使烧结体变得致密。

图4给出了分别在1100、1130、1150和1200 °C烧结2 h制得的0.29PMW-0.41PNN-0.30PT + 0.05WO₃ + 0.0025MnO₂陶瓷样品的介电温谱和容温系数图,其主要介电性能数据列于表1。从图4可以看出:1100 °C/2 h烧结制得的陶瓷样品有一个非常宽的居里区,其峰值对应温度约为45 °C,随着烧结温度的升高在该居里区两侧分别出现一个新的居里峰。高温侧居里峰随烧结温度升高逐渐向高温方向移动,而低温侧(-20 °C左右)的新峰随烧结温度升高没有发生明显的位移,但峰值却逐渐变大,样品的介温曲线逐渐平坦,温度稳定性逐渐变好,其中1130和1150 °C烧结的陶瓷样品可以满足X7R特性的要求。但是当烧结温度高达1200 °C时在测试温

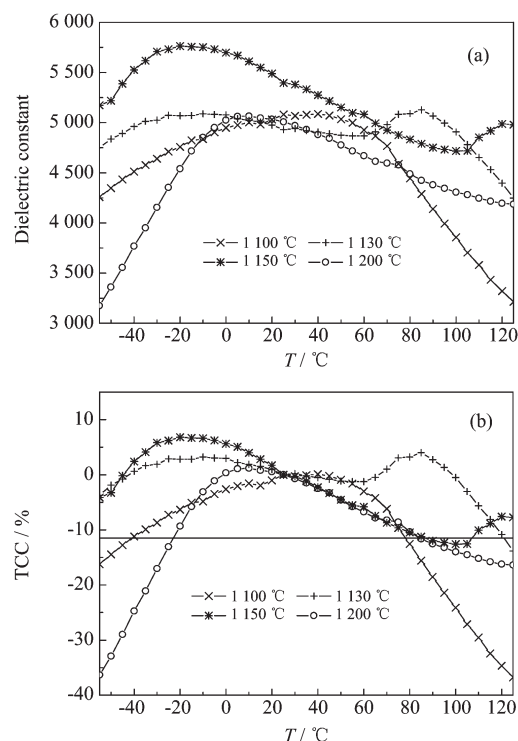


图4 不同温度烧结的PMW-PNN-PT陶瓷样品的介电温谱(a)和容温系数图(b)

Fig.4 Temperature dependence of dielectric constant (a) and the change in capacitance (b) of the PMW-PNN-PT based ceramics sintered at different temperatures

表 1 不同温度烧结制得的 PMW-PNN-PT 陶瓷的主要介电性能数据

Table 1 Dielectric properties of PMW-PNN-PT based ceramics sintered at different temperatures

Sintering temp. / °C	Room temp. (25 °C)		TCC / %			
	K	tan δ	-55 °C	-30 °C	85 °C	125 °C
1 100	5 080	0.007 8	-16.2	-8.7	-15.6	-36.7
1 130	4 930	0.008 4	-3.7	-1.9	-4.0	-13.8
1 150	5 395	0.003 3	-4.1	-5.8	-11.2	-7.7
1 200	5 000	0.006 5	-36.3	-17.0	-11.7	-16.4

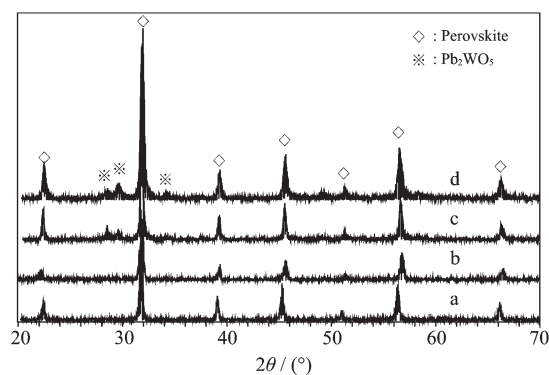
度范围内未出现双峰并且介电常数明显下降,低温侧温度稳定性明显变差。这可能是由于 1 130 和 1 150 °C 烧结的样品形成了化学成分和结构不均匀的“壳-芯”结构陶瓷^[4,6],而烧结温度较低时难以形成这种“壳-芯”结构,当烧结温度较高时,较多的钙钛矿相发生分解,并出现较多的焦绿石相,导致样品的介电常数明显下降,介电温度稳定性也变差。

通过上面的分析和表 1 中的数据可以看出:PMW-PNN-PT 陶瓷的最佳烧结条件为 1 150 °C/2 h,该条件下制得的陶瓷样品可以满足 X7R 特性的要求,其介电常数高达 5 400。

2.3 WO₃ 过量对陶瓷相组成和介电性能的影响

图 5 给出了 1 150 °C/2 h 烧结制得的 0.29PMW-0.41PNN-0.30PT + x WO₃ + 0.002 5MnO₂ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$) 陶瓷的 XRD 图,从图中可以看到 $x=0$ 和 0.05 的陶瓷样品的相组成为纯钙钛矿结构,说明少量过量 WO₃ 对样品的相组成影响不明显。但随着 WO₃ 量的增大样品中逐渐出现 Pb₂WO₅ 相,并且随 WO₃ 含量的增加 Pb₂WO₅ 相含量逐渐增加。

图 6 给出了 1 150 °C/2 h 烧结制得的 WO₃ 过量的 PMW-PNN-PT 陶瓷样品的介温谱和容温系数曲

a: $x=0$; b: $x=0.05$; c: $x=0.10$; d: $x=0.15$ 图 5 过量 WO₃ 的 PMW-PNN-PT 陶瓷样品的 XRD 图Fig.5 XRD patterns of PMW-PNN-PT based ceramics with different excess-WO₃ amounts

线,其主要介电性能列于表 2。可以看出:WO₃ 未过量的样品无法满足 X7R 特性的要求,加入过量 WO₃ 后相同条件下制得的陶瓷样品可以满足 X7R 特性的要求,因而加入过量的 WO₃ 有利于改善陶瓷的介电温度稳定性,但同时也降低了陶瓷的介电常数。综合考虑介电常数大小和温度稳定性两方面因素,PMW-PNN-PT 陶瓷中 WO₃ 的最佳过量值为 5mol%。

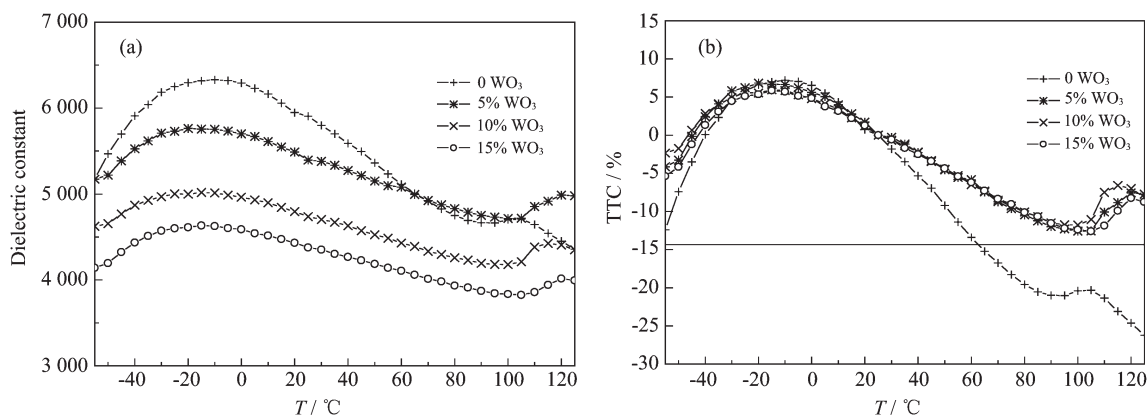
图 6 WO₃ 过量的 PMW-PNN-PT 陶瓷样品的介温谱(a)和容温系数图(b)Fig.6 Temperature dependence of dielectric constant (a) and the change in capacitance (b) of the PMW-PNN-PT ceramics with different excess-WO₃ amounts

表 2 WO₃ 过量的 PMW-PNN-PT 陶瓷样品的主要介电性能

Table 2 Dielectric properties of PMW-PNN-PT based ceramics with different excess-WO₃ amounts

Excee in WO ₃ / mol%	Room temp. (25 °C)		TCC / %			
	K	tanδ	-55 °C	-30 °C	85 °C	125 °C
0	5900	0.002 8	-12.4	4.7	-20.5	-26.2
0.5	5395	0.003 3	-4.1	5.8	-11.2	-7.7
10.0	4782	0.004 5	-2.4	4.9	-10.7	-8.2
15.0	4377	0.005 8	-5.4	4.5	-10.7	-8.8

3 结 论

采用半化学法经一步煅烧制得了纯钙钛矿结构的 PMW-PNN-PT 粉体, 通过改变烧结温度和 WO₃ 过量可以制得满足 X7R 特性的陶瓷材料。适当提高烧结温度, 陶瓷样品的介电常数变大, 同时温度稳定性变好, 但是当烧结温度过高时介电常数反而降低, 温度稳定性也变差。该陶瓷的最佳烧结条件为 1 150 °C / 2 h。加入过量 WO₃ 能够改善陶瓷的介电温度稳定性, 同时也会降低样品的介电常数, 综合考虑两方面因素 WO₃ 的最佳过量值为 5mol%。

参考文献:

[1] Yukio S. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, **1997**,**2**(5):584~587
[2] CUI Bin(崔 斌), YANG Zu-Pei(杨祖培), HOU Yu-Dong(侯育冬), et al. *Wuji Cailiao Xuebao(Journal of Inorganic Materials)*, **2002**,**17**(4),737~744

[3] GUI Zhi-Lun(桂治轮). *Cailiao Daobao(Materials Review)*, **2001**,**15**(2):31
[4] Fumio U, Takashi I, Shigeyuki N. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1995**, **34**:2374~2379
[5] Azough F, Al-Saffar R, Freer R. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **1998**, **18**:751~758
[6] Zhang Y, Gui Z L, Li L T, et al. *Mater. Sci. and Eng.*, **2001**, **B83**:66~69
[7] LI Cheng-En(李承恩), XUE Jun-Min(薛军民), YIN Zhi-Wen(殷之文), et al. *Theoretic Foundation and Applications of Liquid-phase Coating technology of Functional Ceramic Powders Preparation*(功能陶瓷粉体制备液相包裹技术的理论基础与应用). Shanghai: Popularization Science Press of Shanghai, **1997**.168~175
[8] CUI Bin(崔 斌), GAO Xiu-Hua(高秀华), GAO Wu(高武), et al. *Wuji Hauxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2005**,**21**(6):900~904
[9] LI Xiao-En(李孝恩), LI Yan-Hong(李艳红), XING Hong-Yan(邢鸿岩). *Rengong Jingti Xuebao(Journal of Synthetic Crystals)*, **1997**,**26**(3):296
[10]Lu C H. *J. Mater. Sci.*, **1996**,**31**:699~705