

文章编号: 0258-7025(2009)09-2413-04

$(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ 基陶瓷介电温度系数 激光热补偿改性研究

王宝军 季凌飞 蒋毅坚

(北京工业大学激光工程研究院, 北京 100022)

摘要 简要介绍了 $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ 基陶瓷 (x 分别为 0.3, 0.4 和 0.5) 的激光烧结技术。提出激光烧结和氧气退火相结合可以实现 $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ 基负温度系数材料的热补偿, 使其介电温度系数接近零。采用 X 射线衍射仪 (XRD) 与扫描电子显微镜 (SEM) 分析了炉烧样品、激光烧样品及其退火样品的介电性能。实现热补偿与氧缺位的变化有关, 从而导致其温度系数的变化。

关键词 激光技术; 陶瓷; 负温度系数; 激光烧结; 退火

中图分类号 TN249 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093609.2413

Study of Dielectric Temperature Coefficient of $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ Based Ceramics Modified by Laser Thermal Compensation

Wang Baojun Ji Lingfei Jiang Yijian

(College of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract Laser sinter technique for $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ (x is 0.3, 0.4 and 0.5, respectively) based ceramics was briefly introduced in this paper. Thermal compensation of $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ based negative temperature coefficient materials could be allowed by combination of laser sinter and annealing in oxygen, which tuned their dielectric temperature coefficient nearly to zero. Dielectric properties of specimens prepared by conventional sintering, laser sintering and its annealing sample in oxygen were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The results showed that thermal compensation of the negative temperature coefficient materials related to the oxygen defect, and led to the change of their temperature coefficients.

Key words laser technique; ceramics; negative temperature coefficient; laser sinter; annealing

1 引 言

负温度系数补偿型电容器具有低损耗、高稳定性、电容量随温度变化接近线性的特点, 可针对其他元件对温度适应性而进行补偿, 改善电路的稳定性, 主要应用于工作温度变化较大、可靠性要求高的谐振电路、超声传感领域^[1]。介电负温度系数材料多以钙钛矿结构为主, 典型的代表材料有 SrTi_3 , CaTiO_3 等, 其温度特性的测试温度大多处在常温 and 高温, 鲜见低温阶段负温度系数的特性报道。随着

近年低温技术的广泛应用, 低温下的介电负温度系数材料的研究日趋重要, 通过其对正温度系数材料的补偿, 来获得较高介电温度稳定性的新型电子材料。 $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ 基 (TTO 基) 陶瓷作为高密度动态存储器的备选材料已经引起广泛关注^[2], 低掺 Ti 的 TTO 基材料 (TiO_2 掺杂摩尔分数为 0.1) 的介电温度特性往往为正温度系数, Hage 等^[3] 曾经提到了 $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{TiO}_2$ 固溶体可作为介电负温度系数材料, 但未作详细阐述及测试参数说明。激光烧

收稿日期: 2008-09-11; 收到修改稿日期: 2008-12-15

基金项目: 国家自然科学基金 (10674041, 50875006), 北京市科委科技新星项目 (2006B11), 北京市教委面上项目 (KM200810005006), 北京市人才强教一拔尖创新人才项目 (05313999200601) 资助课题。

作者简介: 王宝军 (1982—), 男, 硕士研究生, 主要从事激光材料改性方面的研究。E-mail: bjwang@emails.bjut.edu.cn

导师简介: 蒋毅坚 (1962—), 男, 教授, 博士生导师, 从事激光材料加工与改性、激光拉曼光谱等方面的研究。

E-mail: yijiang@bjut.edu.cn

结作为一种新型陶瓷的制备方法使低掺 Ti 的 TTO 基材料(TiO_2 掺杂摩尔分数为 0.08)的介电常数超过 400^[4]。而在本研究中,采用激光烧结高掺 Ti 的 TTO 基陶瓷,当 TiO_2 掺杂摩尔分数为 0.4,获得了具有介电正温度系数的 TTO 基陶瓷,而进一步使样品在氧气下退火,即可使其介电温度系数接近零,达到良好的温度补偿效应。温度补偿实现的常规手段是在负温度系数材料中掺杂正温度系数材料使材料体系的温度系数接近于零,以获得稳定的工作温度特性^[5]。但掺杂所带来的组分配比控制等必会增加工艺上的难度和成本。本研究采用大功率 CO_2 激光快速烧结方法,使高掺 Ti 的 TTO 基陶瓷首先获得介电正温度系数,进而经过退火获得了接近零介电温度系数的 TTO 陶瓷;系统地研究了其在低温下的介电性能,并简要分析了其中的改性机理,为实现介电温度补偿方面提供了一种工艺简单、重复性高的新方法。

2 实验部分

实验所用 $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ 片状陶瓷坯材均由纯度为 99.99% 的 Ta_2O_5 和 TiO_2 粉末经球磨 24 h,接着在 1150 °C 下预烧 8 h,预烧样品再经过 24 h 的球磨,过筛,掺入浓度为 6% 的聚乙烯醇(PVA)胶,然后压片等工序制成,所得样品的直径约 7 mm,厚约 1 mm。一部分陶瓷坯材由硅钼棒电炉在空气中烧结,烧结温度为 1450 °C,烧结时间为 12~24 h^[6];另一部分陶瓷坯材则通过激光快速烧结技术烧结。激光快速烧结陶瓷系统主要由 Slab 型 CO_2 激光器、工作台、红外测温仪组成。激光辐照采用扫描方式。通过调整离焦量获得所需的光斑大小,采用红外测温仪测定激光烧结温度。实验在室温、空气环境中进行。首先以较低功率密度激光辐照陶瓷坯材,进行预热;然后将激光功率调至 130~150 W 进行辐照,辐照时间大约 100 s。为了研究激光改性机理,将激光烧结的同批部分样品在氧气环境下退火,退火温度为 1000 °C,退火时间为 10 h。

采用 HP4284A 电感电容电阻测定计(LCR)连接 DE202AE 低温系统测量 $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ 陶瓷的低温介电性能,测试温度范围为 -250 °C~20 °C,升温速率为 0.5~1.5 K/min,测量频率为 1 MHz。通过 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)分析,研究了试样介电性能改变的微观机理和显微特征。

温度系数 T_{C_K} 的测量通过下式计算^[7]

$$T_{C_K} = (C_{T_2} - C_{T_1}) / (T_2 - T_1) C_{T_1},$$

式中 T_1 为室温(20 °C), T_2 为最低温度(-250 °C), C_{T_2} 和 C_{T_1} 分别是试样在温度 T_1, T_2 时的电容量。

3 结果与讨论

表 1 所示为采用常规炉烧技术和激光快速烧结技术制备的 $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ 陶瓷的相对介电常数温度系数的实验结果,其中 x 分别为 0.3, 0.4, 0.5。

表 1 不同方法制备的 $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$

陶瓷介电温度系数(1 MHz, -250~20 °C)

Table 1 Temperature coefficient of dielectric of the

$(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ ceramics (1 MHz, -250~20 °C) prepared by different technique

	x	0.3	0.4	0.5
FS ceramics	T_{C_K} / C^{-1}	678	-450	-1700
	$\epsilon_r / (\text{F/m})$	90	110	98
LS ceramics	T_{C_K} / C^{-1}	1136	975	158
	$\epsilon_r / (\text{F/m})$	78	103	95
Annealing after	T_{C_K} / C^{-1}	926	120	-223
L S ceramics	$\epsilon_r / (\text{F/m})$	80	97	86

ϵ_r is the dielectric permittivity in 1 MHz frequency and 20 °C;

LS: laser sintering; FS: furnace sintering

从表 1 可以看出,40% 和 50% 的常规炉烧样品的介电温度系数为负值,而采用激光烧结方法所获得的相应样品,其介电温度系数由负值变成正温度系数。经进一步退火后,其介电温度系数有减小趋势,其值处于炉烧和激光烧结样品的温度系数值之间,且 40% 样品保持介电正温度系数,而 50% 样品的介电温度系数又变为负值,但远高于同一组分的常规炉烧样品。基于上述变化,首先采用 XRD 对样品进行了物

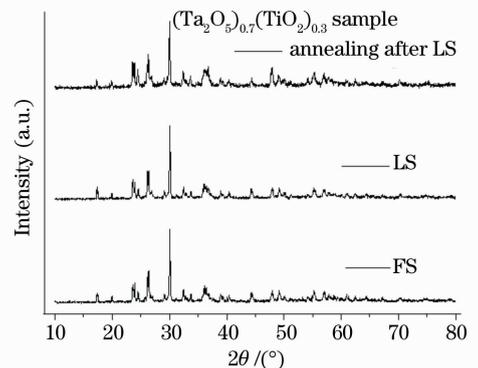


图 1 不同烧结方法所制备的 $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0.7}(\text{TiO}_2)_{0.3}$ 陶瓷的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0.7}(\text{TiO}_2)_{0.3}$ ceramics prepared by different method (FS: furnace sintering, LS: laser sintering and annealing after LS, respectively)

相分析。结果如图 1~3 所示。

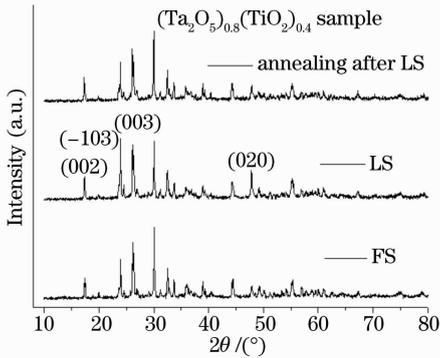


图 2 不同烧结方法所制备的 $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0.6}(\text{TiO}_2)_{0.4}$ 陶瓷的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0.6}(\text{TiO}_2)_{0.4}$ ceramics prepared by different method (FS: furnace sintering, LS: laser sintering and annealing after LS, respectively)

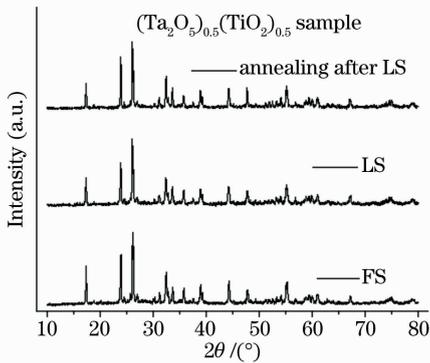


图 3 不同烧结方法所制备的 $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0.5}(\text{TiO}_2)_{0.5}$ 陶瓷的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0.5}(\text{TiO}_2)_{0.5}$ ceramics prepared by different method (FS: furnace sintering, LS: laser sintering and annealing after LS, respectively)

从图 1~3 中可以看出不论是常规炉烧、激光烧结还是激光烧结后再退火均为多相混合,主晶相为 $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{TiO}_2$ 固熔相,次晶相为 $10\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 90\text{TiO}_2$ 固熔相。主晶相以(002),(-103),(003)为主要特征峰,属单斜晶系, $a=20.397$, $b=3.804$, $c=11.831$, $\beta=120.2^\circ$ 。

图 1 中,激光烧结样品与常规炉烧样品的 XRD 谱基本相似。但是从图 2 中比较激光烧结的样品和常规炉烧烧结样品可以看出:(-103)和(003)方向相对最强峰有增强趋势,陶瓷中呈现出具有晶粒取向生长的织构特征,这种织构特征在激光烧结 $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0.60}(\text{TiO}_2)_{0.40}$ 样品介电系数的增强具有促

进作用,这与已有报道结果吻合^[8]。经退火后,激光烧结样品的(-103)和(003)峰强相对最强峰又有所减弱,其 XRD 谱和炉烧样品基本相同。

TiO_2 基陶瓷的高温常压烧结过程中由于 TiO_2 晶型的变化,伴随 Ti^{4+} 离子的减少及 Ti^{3+} 离子的增多而导致氧空位的产生^[9]。实验中样品颜色变暗发黑可以证实 Ti 离子的变价效应。实验指出,采用快速升降温有助于缺陷的形成^[10]。激光烧结是一个高温烧结、急剧冷却的过程,其烧结的样品中的氧缺陷相比炉烧的要更多,引起其介电温度系数由负转变为正值。锐钛矿相与金红石相的相变温度为 920°C ,在相变点附近氧气下退火是一个氧空位复合的过程。因而经退火后,介电温度系数又发生了由正值转向负值的变化趋势。由于这种因变价引起的氧空位是为了维持晶胞电中性所必需的,不可能完全通过后期通氧烧成(氧气氛中的退火)反应来复合。因此,介电温度系数的转变亦有限而接近于零,实现了介电特性的温度补偿。

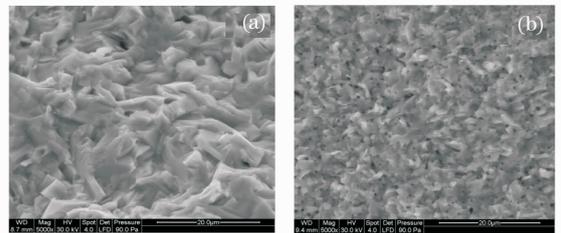


图 4 40%样品的断面扫描电镜(SEM)图
(a) 常规炉烧样品;(b) 激光烧结样品

Fig. 4 Fracture SEM of $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0.6}(\text{TiO}_2)_{0.4}$ ceramics prepared by different method. (a) furnace sintering sample;(b) laser sintering sample

图 4 是 40%样品的 SEM 图片。由 SEM 图中可以看出经过激光烧结的样品晶粒明显减小,排列趋于致密,致密度的提高有助于电子陶瓷物理性能的提高。但同时也发现,致密的显微结构中其晶间气孔率也有所增大,气孔缺陷造成了激光烧结样品介电损耗的增加,通过优化工艺(如激光同轴送氧烧结促进气体排除),可以有效抑制气孔产生,从而降低陶瓷介电损耗。这也是下一步研究工作的重点。

4 结 论

通过激光烧结陶瓷的方法提供了一种实现介电温度系数热补偿的新方法,获得具有稳定温度特性的 TTO 基陶瓷。通过分析认为其主要原理与激光快速烧结产生的氧空位效应有关,再通过气氛补偿

进行氧缺位复合,即可获得介电温度系数接近零的 TTO 基陶瓷。激光烧结高掺 Ti 系 TTO 基陶瓷是进行介电温度补偿的一个有效路径。

参 考 文 献

- 1 Tang Hao, Song Yongsheng, Li Jisen. Develop of SrTiO₃ systems ceramics with negative line-type TC curve[J]. *Electronic Components and Materials*, 2007, **26** (6): 39~41
唐浩,宋永生,李基森. 一种负温度系数 SrTiO₃ 基陶瓷材料的研制[J]. *电子元件与材料*, 2007, **26** (6): 39~41
- 2 R. F. Cava, W. F. Peck, Jr, J. J. Krajewski. Enhancement of the dielectric constant of Ta₂O₅ through substitution with TiO₂ [J]. *Nature*, 1995, **377**(6546): 215
- 3 Ki Yoshi Hage, Tsuyoshi Ishii, Jin-ichi Mashiyama *et al.*. Dielectric properties of two-phase mixture ceramics composed of rutile and its compounds[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1992, **31**(1): 3156~3159
- 4 Ji Lingfei, Jiang Yijian, Wang Wei *et al.*. Enhancement of the dielectric permittivity of Ta₂O₅ ceramics by CO₂ laser irradiation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85** (9): 1577~1579
- 5 A. Chaouchi, S. Marinel, M. Aliouat *et al.*. Low temperature sintering of ZnTiO₃/TiO₂ based dielectric with controlled temperature coefficient[J]. *J. European Ceramic Society*, 2007, **27**(7): 2561~2566
- 6 Wang Yue, Jiang Yijian. Composition dependence of dielectric properties of (Ta₂O₅)_{1-x}(TiO₂)_x polycrystalline ceramics [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2003, **99**(1~3): 221~225
- 7 Wei Jianzhong, Chen Renchang, Zhang Liangying *et al.*. Effects of Ag-dopant on dielectric properties and melting behaviors of Bi₂O₃-ZnO-Nb₂O₅ (BZN) based ceramics [J]. *J. Inorganic Materials*, 2001, **16**(2): 319~323
魏建中,陈忍昌,张良莹等. 银掺杂对 Bi₂O₃-ZnO-Nb₂O₅ 系陶瓷介电及熔融物性的影响[J]. *无机材料学报*, 2001, **16**(2): 319~323
- 8 L. F. Ji, Y. J. Jiang. Investigations of dielectric enhancement in (Ta₂O₅)_{1-x}(TiO₂)_x ceramics prepared by laser-sintering technique[J]. *Appl. Phys. A*, 2007, **87**(4): 733~738
- 9 Chen Ang, Zhi Yu. Oxygen-vacancy-related low-frequency dielectric relaxation and electrical conduction in Bi: SrTiO₃ [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, **62**(1): 228~236
- 10 Zhu Binghe, Yin Zhiwen. The main raw material for titanium radio ceramics—the study of titanium dioxide reduction[J]. *J. Chinese Ceramic Society*, 1962, **1**(1): 9~19
祝炳和,殷之文. 关于钛质无线电陶瓷的主要原料——二氧化钛的还原问题[J]. *硅酸盐学报*, 1962, **1**(1): 9~19