

## RAZISKAVE X7R-DIELEKTRIČNE KERAMIKE

### X7R-TYPE DIELECTRIC CERAMICS RESEARCH

**Srečo D. Škapin, Danilo Suvorov, Gorazd Škof**

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija  
sreco.skapin@ijs.si

*Prejem rokopisa - received: 2001-11-12; sprejem za objavo - accepted for publication: 2002-06-27*

Raziskovali smo vpliv sestave keramike X7R in pogoje pri sintranju na njene dielektrične lastnosti. BaTiO<sub>3</sub> smo dodali majhne količine Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ter tako pripravljene izhodne sestave žgali pri različnih temperaturah in časih. Pripravljene vzorce keramike smo analizirali z vrstično (SEM) in presevno elektronsko mikroskopijo (TEM). S TEM smo spremljali nastanek in obseg pojava strukture "jedro-lupina" (ang.: core-shell) v zrnih keramike ter analizirali njene dielektrične lastnosti. V članku poročamo o rezultatih mikrostrukturne analize in o dielektričnih lastnostih takšne keramike.

Ključne besede: dielektrična keramika X7R, BaTiO<sub>3</sub>, jedro-lupina, razvoj strukture

In this study the influence of the composition and the sintering conditions of BaTiO<sub>3</sub>-based ceramics with small additions of Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were studied in terms of their microstructural development and the resulting dielectric properties. Sintered ceramics were analyzed with scanning (SEM) and transmission (TEM) electron microscopy and the development of the core-shell structure was confirmed. The ceramics were also characterized in terms of their dielectric properties.

Key words: X7R-type dielectric ceramics, BaTiO<sub>3</sub>, core-shell, structure development

#### 1 UVOD

Keramika na osnovi čistega BaTiO<sub>3</sub> se odlikuje z visoko dielektrično konstanto ( $k' > 1500$ ), ki je odvisna pri sobni temperaturi le od velikosti zrn. Pri temperaturi prehoda iz tetragonalne (feroelektrične) v kubično (paralelektrično) kristalno strukturo (pri  $\approx 130$  °C) dielektrična konstanta skokovito naraste, pri višji temperaturi pa pade po Curie-Weiss-ovem zakonu. Zaradi te nezveznosti je takšna keramika neprimerna za uporabo v industriji elektronskih elementov. Z nekaterimi dodatki k BaTiO<sub>3</sub> lahko najvišjo dielektričnost znižamo oziroma premaknemo k nižjim temperaturam ter s tem zmanjšamo njeno temperaturno odvisnost. Ustrezno modificirana keramika BaTiO<sub>3</sub> se uporablja za izdelavo večplastnih keramičnih kondenzatorjev (VKK) z različnimi karakteristikami.

#### 2 LITERATURNI PREGLED

BaTiO<sub>3</sub> kristalizira v petih različnih kristalnih modifikacijah. S stališča uporabe sta zanimivi predvsem tetragonalna struktura, ki nastaja iz ortorombske pri  $\approx 5$  °C in je stabilna do 130 °C, in kubična struktura, ki je obstojna nad to temperaturo (do  $\approx 1600$  °C)<sup>1</sup>. Temperatura prehodov, predvsem iz tetragonalne v kubično strukturo, so skoraj neodvisne od velikosti zrn ( $d$ ) vse do  $d \approx 1 - 0,8 \mu\text{m}^2$ . Majhni delci prahu BaTiO<sub>3</sub> imajo zaradi velike površinske napetosti velik hidrostatski tlak, ki zniža  $T_c$  pri velikosti delcev  $d \approx 0,12 \mu\text{m}$  pod sobno temperaturo<sup>3,4</sup>. Velikost zrn v keramiki BaTiO<sub>3</sub> do znatosti  $d < 20 \mu\text{m}$  vpliva tudi na velikost dielektrične konstante. Z manjšanjem velikosti zrn dielektrična

konstanta narašča in doseže najvišjo vrednost pri  $d = 0,8 - 1 \mu\text{m}$ <sup>5,6</sup>.

Razen izjemoma se dandanes izdelujejo VKK iz X7R-dielektrične keramike s povprečno velikostjo zrn  $\approx 1 \mu\text{m}$ . Pri tem je očitna težnja razvoja v svetu k tanjšanju keramičnih plasti med elektrodami, kar posledično pomeni, da se tudi velikost zrn keramike manjša. Sakabe<sup>7</sup> poroča o izdelavi VKK, kjer je imel izhodni BaTiO<sub>3</sub> velikost zrn  $\approx 0,2 \mu\text{m}$ . Iz takega prahu so izdelali večplastne kondenzatorje s 350 dielektričnimi plastmi z debelino  $3 \mu\text{m}$ .

Dodani različni oksidi se med sintranjem vgrajujejo v zrna BaTiO<sub>3</sub> z difuzijo in/oziroma ko zrna BaTiO<sub>3</sub> rastejo. Ioni oksidov se vgrajujejo na redna mesta Ba ali Ti v perovskitni strukturi, kar je odvisno predvsem od ionskega radija dodanih oksidov-dopantov. Lastnosti tako pripravljene keramike so odvisne od vrste in količine vgrajenih ionov. Vrsta oksidov, kot so npr. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO, ZrO<sub>2</sub>..., premakne Curie-jevo temperaturo ( $T_c$ ) k sobni, PbO pa k višji temperaturi. Dodani oksidi tudi vplivajo na velikost zrn pripravljene keramike.

VKK tip II s karakteristikami X7R imajo temperaturno stabilne dielektrične lastnosti. Sprememba kapacitivnosti teh kondenzatorjev ne sme preseči meje  $\Delta C/C = +15$  do  $-25$  % v temperaturnem intervalu od  $-55$  °C do  $85$  °C. Značilno za ta tip VKK je dvofazna mikrostruktura zrn keramike BaTiO<sub>3</sub>, kjer je jedro feroelektrično, medtem ko je obod zrn paraelektričen (ang. struktura "core-shell"). Jedro zrn je izhoden, nedopiran BaTiO<sub>3</sub> s tetragonalno strukturo. V kristalno strukturo na obodu zrn se med kontroliranim sintranjem

vgrajujejo dopanti, kar vodi k nastanku paraelektrične faze BaTiO<sub>3</sub>. Takšno stanje mikrostrukture je neravno-težno. Po daljšem času sintranja se koncentracijski gradient dopantov uravnovesi, kar povzroči nižjo dielektričnost takšne keramike. V literaturi opisani oziroma v proizvodnji kondenzatorjev X7R najpogosteje uporabljeni oksidi, ki tvorijo strukturo "core-shell", so oksidi Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdO oziroma spojine na osnovi teh oksidov<sup>8</sup>. Kishi s sodelavci<sup>9</sup> je raziskoval vpliv dodatka oksidov redkih zemelj Ho in Dy na nastanek strukture "core-shell" v BaTiO<sub>3</sub>. Oba elementa se med sintranjem vgrajujeta na mesta Ba v perovskitni strukturi. Dy ima višjo difuzivnost kot Ho, zato hitreje poruši dvofazno strukturo zrn.

Namen naše raziskave je bil ugotoviti vpliv pogojev pri sintranju keramike na osnovi BaTiO<sub>3</sub> z ustreznimi dodatki na nastanek strukture "core-shell" ter določiti dielektrične lastnosti tako pripravljene keramike pri frekvenci 1 MHz.

### 3 EKSPERIMENTALNO DELO

Pripravili smo dve izhodni sestavi iz BaTiO<sub>3</sub> ter dodatkov Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in MgHCO<sub>3</sub> (Vzorec I). Vzorcju II smo dodali še 0,5 mas. % TiO<sub>2</sub>. Vzorec I temelji na sestavi, ki jo uporabljajo v industriji X7R-VKK. Sestava se razlikuje le v tem, da vzorcema I in II nismo dodali še zmesi oksidov, ki tvorijo tekočo fazo pri temperaturah ≈ 1150 °C, kar omogoča sintranje kondenzatorjev pod temperaturo tališča kovinskih elektrod (npr. elektrod Ni oz. Ag/Pd).

Predhodno smo ugotovili z optičnim segrevalnim mikroskopom, da se sestavi začneta sintrati pri ≈ 1300 °C, pri ≈ 1500 °C pa dosežeta največji skrček. Na podlagi teh meritev smo se odločili za tri temperature sintranja: 1400, 1450 in 1500 °C. Vzorce smo najprej samo segreti do želene temperature in ohladili skupaj s pečjo, nato sintrali 1 uro oziroma 10 ur. Tako pripravljene vzorce smo analizirali z elektronskim vrstičnim mikroskopom (SEM) (Jeol 840 JXA) in z elektronskim presevnim mikroskopom (TEM) (Jeol 2000 FX). Gostoto vzorcev smo določali piknometrično s heksanom, pri čemer smo teoretično gostoto dobili tako, da smo vzorec predhodno zdrobili. Velikost zrn v keramiki smo določali na podlagi fotografij mikrostruktur termično pojedkanih vzorcev z računalniškim programom Image Tool.

Dielektrične lastnosti smo merili v temperaturnem območju od -20 do 120 °C z impedančnim analizatorjem Hewlett-Packard.

## 4 REZULTATI IN DISKUSIJA

### 4.1 Mikrostrukturne lastnosti

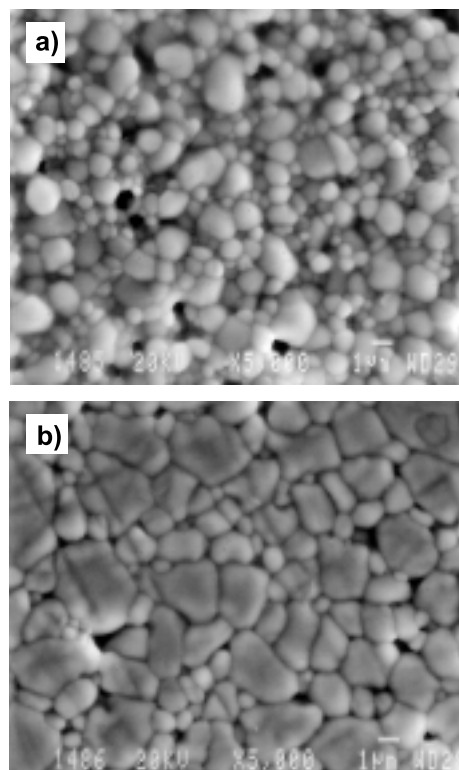
Pri analizi različnih keramičnih vzorcev smo ugotovili, da narašča njihova gostota z višanjem temperature in daljšanjem časa žganja. Vzorca keramike

s sestavo II so imeli nekoliko višjo gostoto (do ≈ 2 %) glede na vzorce keramik I, pripravljene pri enakih pogojih. Najnižjo gostoto ( $\rho \approx 85 \% \rho_{\text{teor}}$ ) smo izmerili pri keramiki I, ki je bila pripravljena z žganjem do 1400 °C ter takoj ohlajana skupaj s pečjo. Po 10-urnem izotermnem sintranju pri tej temperaturi je gostota keramike narasla do  $\rho \approx 96 \% \rho_{\text{teor}}$ . Najvišjo gostoto  $\rho > 98 \% \rho_{\text{teor}}$  smo izmerili pri keramiki II, ki je bila sintrana 10 ur pri 1500 °C.

Porast velikosti zrn keramike kaže podobno tendenco kot gostota; velikost zrn narašča z višanjem temperature sintranja in daljšanjem časa. Ocenjena srednja velikost zrn je podana v **tabeli I**. Na **sliki 1** sta prikazani termično jedkani mikrostrukture keramike I, sintrani pri 1400 °C 1 uro oziroma 10 ur.

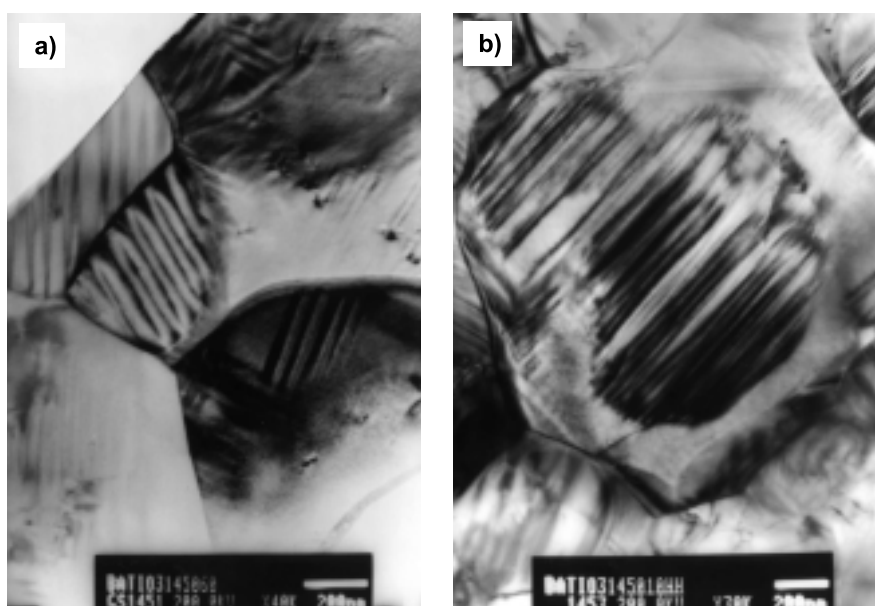
**Tabela I:** Ocenjena velikost zrn keramike na osnovi sestave I in II

SESTAVA 1		
T <sub>sintranja</sub> (°C)	t <sub>sintranja</sub> (h)	
	1	10
1400	≈ 1 μm	≈ 2 μm
1450	≈ 1.5 μm	≈ 2.5 μm
1500	≈ 2.5 μm	≈ 3 μm
SESTAVA 2		
1450	3 - 4 μm	4 - 5 μm



**Slika 1:** SEM-posnetek termično jedkane mikrostrukture keramike s sestavo I, ki je bila sintrana pri 1400 °C a) 1 uro in b) 10 ur

**Figure 1:** SEM micrographs of the thermally etched ceramics with the composition I, which were sintered at 1400 °C for a) 1 hour and b) 10 hours



**Slika 2:** TEM-posnetka keramike I, sintrane pri 1450 °C na osnovi BaTiO<sub>3</sub> z dopanti, a) keramika sintrana 1 uro in b) keramika sintrana 10 ur  
**Fig. 2:** TEM micrographs of the ceramics I, based on BaTiO<sub>3</sub> with dopants, sintered at 1450 °C for: a) 1 hour and b) 10 hours

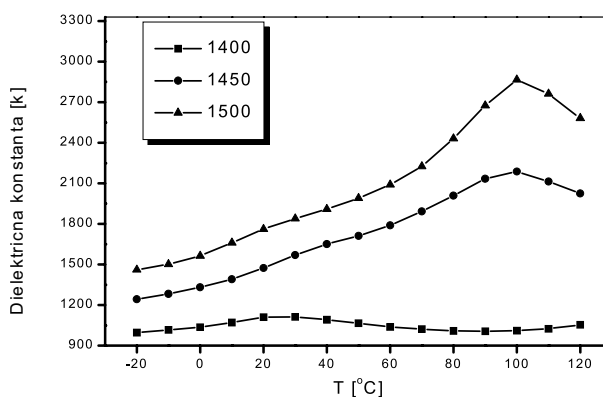
Obstoj feroelektrične faze v keramiki BaTiO<sub>3</sub> smo spremljali z analizo mikrostrukture izbranih vzorcev s presevnim elektronskim mikroskopom (TEM). Značilno za to fazo so feroelektrične domene, ki so vzporedne na posameznem področju v zrnih keramike. Na **sliki 2a** je prikazan mikrostrukturni posnetek keramike, sintrane pri 1450 °C 1 uro. Ker so domene opazne do roba zrna, sklepamo, da se intenzivno vgrajevanje dopantov v strukturo BaTiO<sub>3</sub> pri teh pogojih sintranja še ni začelo. Značilno mikrostrukturo za strukturo "core-shell" kaže keramika, ki je bila sintrana pri 1450 °C 10 ur (**slika 2b**). Ocenjena debelina paraelektrične faze pri več zrnih je 20-30 % premera zrn. Keramika, sintrana pri 1500 °C 10 ur, pa ima, glede na rezultate TEM-analize, še večja področja paraelektrične faze.

#### 4.2 Dielektrične lastnosti

Dielektrične lastnosti različnih keramik smo merili v temperaturnem področju od -20 do 120 °C pri frekvenci 1 MHz. Dielektrična konstanta keramike praviloma narašča z višanjem temperature in s časom žganja. Na **sliki 3** je podana temperaturna odvisnost dielektrične konstante različnih keramik s sestavo I, ki so bile segrevane do temperature 1400, 1450 oziroma do 1500 °C brez izotermnega sintranja. Keramika, segrevana do 1400 °C, ne kaže značilnega vrha dielektričnosti pri T<sub>c</sub> v temperaturnem intervalu od -20 do 120 °C. Sklepamo, da je količina vgrajenih dopantov v kristalno strukturo BaTiO<sub>3</sub> prenizka, da bi vplivala na premik T<sub>c</sub>. Nizek vrh dielektričnosti, ki je opazen pri ≈ 20 °C je posledica prehoda iz ortorombske v tetragonalno strukturo. Iz literature je znano dejstvo, da temperatura tega prehoda narašča z vsebnostjo vgrajenih dopantov prav tako pa

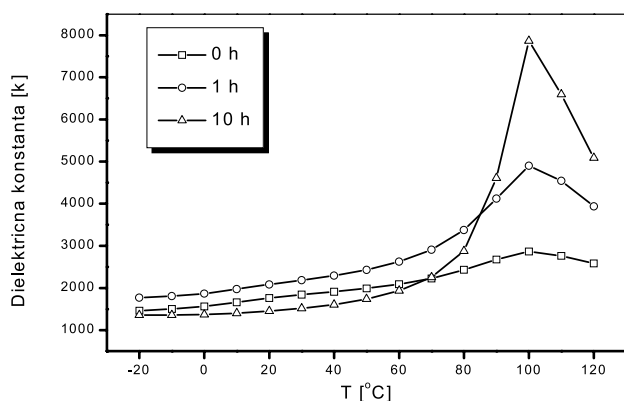
tudi z manjšanjem velikosti zrn<sup>10</sup>. Z naraščanjem temperature segrevanja se v zrna BaTiO<sub>3</sub> vgradi večja količina dopantov, kar poveča velikost dielektrične konstante pri T<sub>c</sub> ter istočasno tudi premakne T<sub>c</sub> k nižji temperaturi (ocenjena T<sub>c</sub> je pri ≈ 100 °C).

Na **sliki 4** je prikazana temperaturna odvisnost dielektrične konstante različnih keramik s sestavo I, ki so bile žgane pri 1500 °C in sicer: i) samo segrevane do te temperature ter takoj ohlajane brez izotermnega sintranja (0 h), ii) 1 uro (1 h) oziroma iii) 10 ur (10 h). Vse tri keramike izkazujejo Curie-jevo temperaturo pri ≈ 100 °C. Z daljšanjem časa sintranja se večja količina paraelektrične faze v keramiki, kar povzroči višjo dielektričnost pri T<sub>c</sub> in praviloma nižjo pri sobni temperaturi.



**Slika 3:** Dielektrična konstanta različnih keramik s sestavo I, ki so bile žgane do temperature 1400, 1450 oziroma do 1500 °C, brez izotermnega sintranja, v odvisnosti od temperature merjenja

**Figure 3:** Relative permittivity vs. temperature for the ceramics I, fired at 1400 °C, 1450 °C and 1500 °C without isothermal sintering



**Slika 4:** Dielektrična konstanta različnih keramik s sestavo I, ki so bile žgane pri 1500 °C brez izotermnega sintranja (0 ur), 1 uro oziroma 10 ur v odvisnosti od temperature merjenja

**Figure 4:** Relative permittivity vs. temperature for the ceramics I, fired at 1500 °C, without isothermal sintering (0 hour) and for 1 hour and 10 hours

## 5 SKLEPI

Raziskovali smo vpliv pogojev žganja keramike na osnovi BaTiO<sub>3</sub> z dopanti na dielektrične in mikrostrukturne lastnosti. Pripravili smo vzorce s podobno sestavo, kot jo uporabljajo v proizvodnji VKK s karakteristikami X7R, le da nismo dodajali steklotvornih oksidov, ki omogočajo sintranje že pri temperaturah do ≈ 1200 °C. Z optično segrevalno mikroskopijo smo ugotovili, da se sestava brez teh dodatkov prične sintrati šele pri 1300 °C in doseže pri ≈ 1500 °C 12-14 odstotni skrček. Celotna količina dodatkov Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> k BaTiO<sub>3</sub> ni presegla 4 mas. %. Vzorce smo žgali pri treh temperaturah 1400, 1450 oziroma pri 1500 °C, in sicer pri vsaki temperaturi 0 ur, to je brez izotermnega sintranja, 1 uro oziroma 10 ur. Gostota tako pripravljenih vzorcev narašča s časom in temperaturo

žganja. Pri SEM-analizi ustrezno pripravljenih površin vzorcev smo ugotovili, da tudi porast velikosti zrn kaže podobno tendenco. S TEM-analizo smo opazili prve zametke strukture "core-shell" v keramiki, sintrani pri 1450 °C 1 uro. Količina paraelektrične faze v zrnih BaTiO<sub>3</sub> narašča z daljšanjem časa oziroma pri višji temperaturi sintranja. Vzorce segrevani do 1400 °C oziroma 1450 °C, brez izotermnega sintranja ne kažejo značilnega vrha dielektričnosti pri T<sub>c</sub> v temperaturnem intervalu od -20 do 120 °C, kar pomeni, da je količina vgrajenih dopantov v strukturo BaTiO<sub>3</sub> nizka. Pri daljših časih žganja pri teh temperaturah pa se vgradi večja količina dopantov, tako da imajo keramike T<sub>c</sub> pri > 100 °C. Podobno imajo keramike, žgane pri 1500 °C, ne glede na čas žganja, T<sub>c</sub> pri ≈ 100 °C. Velikost dielektrične konstante keramik pri T<sub>c</sub> narašča tako s časom kot tudi s temperaturo žganja.

## 6 LITERATURA

- <sup>1</sup> F. S. Galasso, Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds, Pergamon Press Inc., 1969
- <sup>2</sup> J. C. Niepce, *Electroceramics* 4, Aachen, 5.-7.9., 1994
- <sup>3</sup> K. Uchino, E. Sadanaga and T. Hirose, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72(1989)8, 1555-1558
- <sup>4</sup> Y. Sakabe, N. Wada and Y. Hamaji, *J. Korean Phys. Soc.*, 32(1998), S260-264
- <sup>5</sup> K. Kinoshita and A. Yamaji, *J. Appl. Phys.*, 47(1976)1, 371-473
- <sup>6</sup> G. Arlt, D. Hennings and G de With, *J. Appl. Phys.*, 58(1985)4, 1619-1625
- <sup>7</sup> Y. Sakabe, *Multilayer Electronic Ceramic Devices*, ed. by J.-H. Jean, T. K. Gupta, K. M. Nair and K. Niwa, The American Ceramic Society, Ohio, 1999, 3-15
- <sup>8</sup> D. Hennings and G. Rosenstein, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67(1984)4, 249-254
- <sup>9</sup> K. Kishi, N. Kohzu, Y. Okino, Y. Takahashi, Y. Iguchi, *ACERS 100*, Book of Abstracts, april 1998
- <sup>10</sup> T. R. Armstrong, L. E. Morgens, A. K. Maurice, R. C. Buchanan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72(1989)4, 605-611