

Влияние ультразвуковой активации порошков на основе титаната бария на электрофизические свойства конденсаторной керамики, полученной по толсто пленочной технологии

В. Н. Шут, С. Е. Мозжаров, А. Д. Полейко, Л. П. Мастыко, И. Ф. Кашевич

Исследованы пористость и электрические параметры многослойных керамических конденсаторов, полученных из обычных и активированных ультразвуком исходных порошков на основе титаната бария. Конденсаторные материалы, полученные из активированных ультразвуком порошков, имеют более низкую пористость (~ 3,7 %) по сравнению с керамикой, синтезированной из обычных порошков (~ 6,2 %). Наблюдается снижение среднего размера пор при использовании активированных исходных материалов. Следствием увеличения плотности и однородности керамики является повышение электрофизических характеристик конденсаторов, полученных по толсто пленочной технологии — пробивное напряжение возрастает более чем на 10 %, снижается температурный коэффициент емкости. Показано, что применение активных мелкокристаллических исходных материалов является эффективным способом повышения эксплуатационных характеристик многослойных керамических конденсаторов.

Ключевые слова: конденсаторная керамика, ультразвук, шликерное литье, пористость, температурный коэффициент электроемкости, пробивное напряжение.

Введение

Керамические конденсаторы являются радиоэлектронными элементами, применяемыми практически в любой электронной схеме. Постоянное уменьшение размеров электронных устройств и необходимость получения высокой емкости в малых объемах привели к разработке технологии получения многослойных конденсаторов [1]. Технологический процесс изготовления многослойных конденсаторов заключается в получении шликера требуемого состава (керамический материал + связующие добавки), литье керамических пленок, нанесение на них внутренних электродов, сборке группового многослойного пакета из полученных пленок с последующей резкой на отдельные заготовки. Далее заготовки обжигают и на них наносят наружные электроды (рис. 1). Таким образом, многослойный элемент представляет собой параллельное соединение нескольких конденсаторов, что и обеспечивает большую величину емкости.

Для получения керамики с высокими электрофизическими и эксплуатационными характеристиками необходимо обеспечить однородную микроструктуру спеченного материала с минимальной пористостью. Это возможно только при использовании

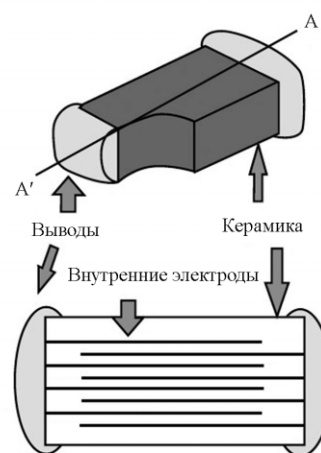


Рис. 1. Схема многослойного конденсатора.

мелкозернистых высокодисперсных исходных оксидов высокой чистоты. Обычно для измельчения и активации порошков используют традиционные методы механического помола [2]. Эти методы имеют два существенных недостатка: во-первых, большая длительность процесса, во-вторых, загрязнение шихты примесями материалов технологической оснастки (так называемое явление намола). Известно, что использование ультразвуковых колебаний суспензий, позволяет получать порошки требуемой степени активности, высокой химической чистоты, с дисперсностью сравнимой с той, которую удается получить в механических измельчающих аппаратах при значительном сокращении времени обработки [3].

Цель настоящей работы — исследование электрофизических свойств (пористости, температурного коэффициента емкости, пробивного напряжения) многослойных конденсаторов, изготовленных из порошков на основе титаната бария, активированных ультразвуком.

Методика получения и исследования материалов

Объекты исследования — керамические материалы для изготовления многослойных конденсаторов серии К10-17 (ОАО ВЗРД “Монолит”, Беларусь).

Керамический материал готовили из шихты состава (в масс. %): $90,12 \text{ BaTiO}_3 + 1,98 \text{ CaO} + 4,37 \text{ ZrO}_2 + 1,20 \text{ ZnO} + 0,41 \text{ Nb}_2\text{O}_3 + 1,54 \text{ Nd}_2\text{O}_3 + 0,31 \text{ CuO} + 0,07 \text{ MnO}$. Полученную шихту использовали для отлива пленок методом шликерного литья.

Шликер готовили в две стадии. На 1-ой стадии в фарфоровый барабан с мелющими шарами из ZrO_2 загружали часть компонентов: керамический материал, пластификатор, поливинилбутираль (ПВБ) и смесь растворителей: этиловый спирт, бутиловый эфир уксусной кислоты. Перемешивание суспензии

проводили в течение 6 ч. Затем часть суспензии подвергали ультразвуковой активации. Обработку вели на частоте 22 кГц, в течение 40 мин. На 2-й стадии в раствор суспензии добавляли раствор связующего вещества, изготовленного с использованием ПВБ и смеси этилового спирта, бутилового эфира и уксусной кислоты. Шликер перемешивали в течение 4 ч. Затем отливали керамические пленки толщиной ~25 мкм, которые прессовали в пакеты с требуемой конфигурацией керамических слоев и внутренних электродов. Из пакетов вырубали заготовки $5,5 \times 4,0 \text{ мм}^2$. Полученные заготовки спекали при максимальной температуре 1080 °С в течение 30 мин на воздухе.

Микрофотографии шлифов керамики получали с помощью металлографического микроскопа NIKON ECLIPS MA-200 с установленной видеокамерой NIKON LV-TV. Пористость образцов определяли с использованием программы анализа изображений Auto Scan 3 Studio. Диэлектрические измерения проводили с помощью универсального LCR моста E7-8 на частоте 1 кГц.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены микрофотографии шлифов многослойных конденсаторов, полученных из обычных и активированных ультразвуком порошков.

Результаты исследований пористости исследованных образцов приведены на рис. 3. Конденсаторные материалы, полученные из активированных ультразвуком порошков, имеют более низкую пористость (~ 3,7 %) по сравнению с керамикой, синтезированной из обычных порошков (~ 6,2 %).

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. При высокотемпературной

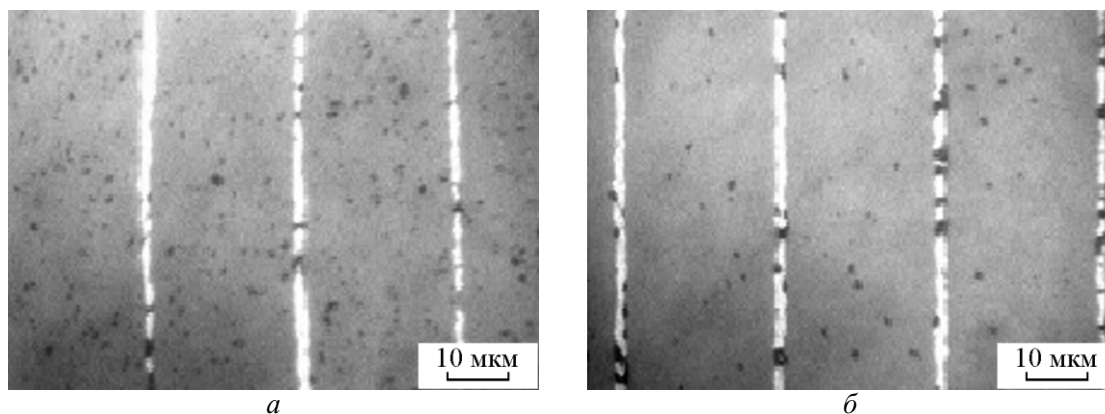


Рис. 2. Микрофотографии шлифов многослойных конденсаторов, полученных из обычных (а) и активированных ультразвуком порошков (б).

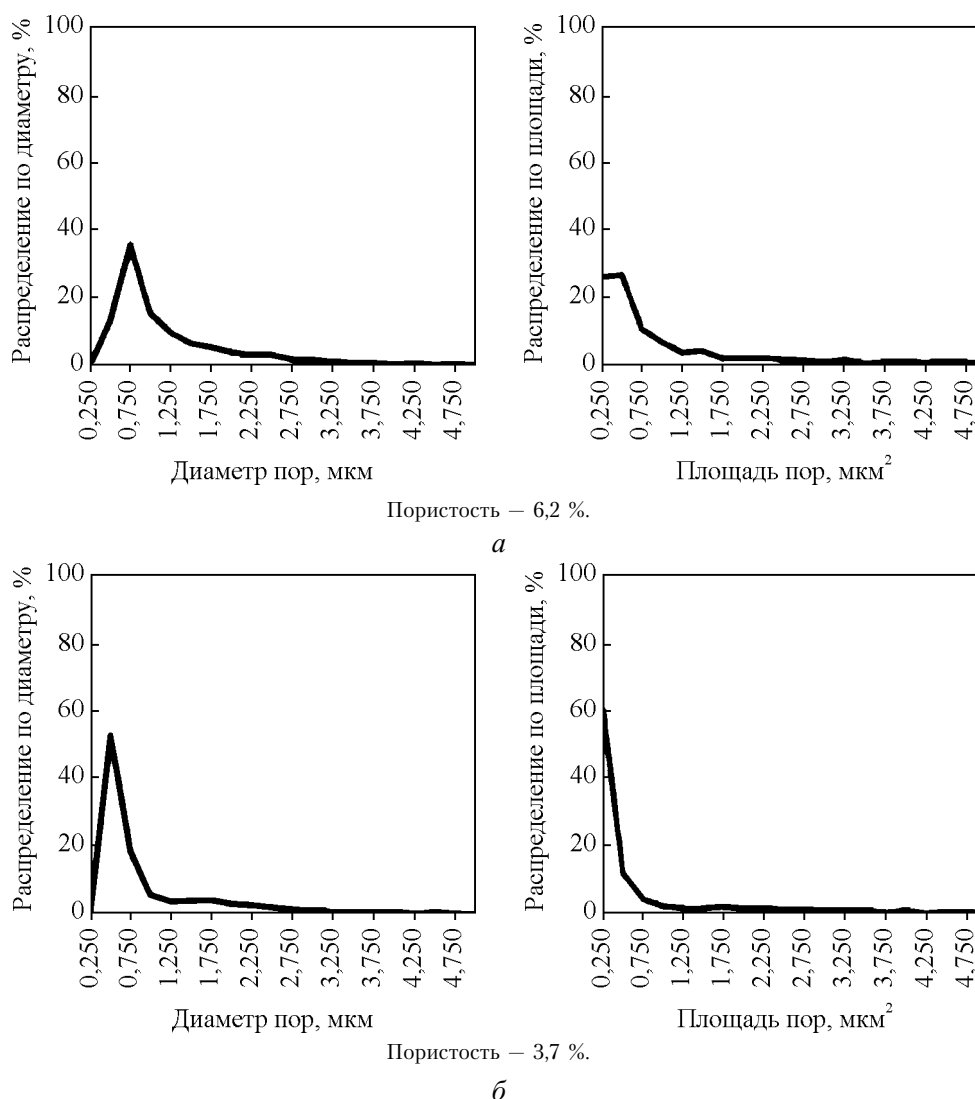


Рис. 3. Распределение пор по диаметру и по площади в керамических материалах, полученных из обычных (а) и активированных ультразвуком порошков (б).

обработке керамики, полученной методом шликерного литья, можно выделить следующие основные стадии спекания. На первой стадии происходит удаление органических связующих веществ. При этом материал уплотняется до тех пор, пока керамические частицы не вступят в механический контакт друг с другом. При более высоких температурах в местах контактов образуются перешейки, соединяющие керамические частицы (исчезает открытая пористость). На заключительной стадии спекания происходит уменьшение (“залечивание”) внутренних пор (за счет процессов испарения-конденсации и перемещения вещества с поверхности зерен к вогнутой поверхности перешейка) — эта стадия может протекать практически без усадки. Одновременно

имеет место диффузионный перенос вещества через перешеек и рост зерен. Интенсивность диффузионных процессов существенно зависит от наличия пространственных и точечных дефектов и увеличивается при повышении температуры. Однако, повышение температуры в случае многослойных конденсаторов не возможно по двум причинам. Во-первых, это способствует росту зерен, что не желательно при малых толщинах пленок. Во-вторых, при использовании серебряно-палладиевых внутренних электродов, при температурах выше 1100 °С происходит интенсивная диффузия серебра в керамику. Поэтому повышение плотности и интенсификация спекания возможна за счет повышения степени измельчения исходных материалов и их “активации”.

Ранее нами было показано [4], что после ультразвуковой обработки порошков наблюдается уменьшение количества крупных агломератов. Одновременно происходит уменьшение размеров первичных кристаллитов входящих в состав агломератов и повышение внутренней пористости. Это свидетельствует об увеличении микродефектности диэлектрических материалов, что является признаком повышения их активности. Таким образом, при использовании порошков, активированных ультразвуком, имеет место уменьшение начальной пористости заготовок (поскольку керамические частицы имеют большую дисперсность и более однородны по размерам); а также интенсифицируется процесс уплотнения и спекания материала, что и подтверждается проведенными экспериментами.

Следствием увеличения плотности и однородности керамики является повышение электрофизических характеристик конденсаторов. Относительное изменение емкости многослойных конденсаторов группы Н-90, полученных из обычных и активированных порошков приведены на рис. 4.

Температурный коэффициент емкости многослойных структур уменьшается в случае использования активированных порошков (рис. 4).

Уравнение Лихтенеккера, описывающее диэлектрическую проницаемость керамических образцов для случая хаотичного распределения пор, имеет вид [5]:

$$\ln \epsilon = x_1 \ln \epsilon_1 + x_2 \ln \epsilon_2,$$

где x_1 — объемная доля диэлектрика, $(1 - x_2)$ — объемная доля пор, ϵ_1 и ϵ_2 — диэлектрические проницаемости компонентов (диэлектрика и пор).

Из выражения следует, что диэлектрическая проницаемость должна уменьшаться с увеличением

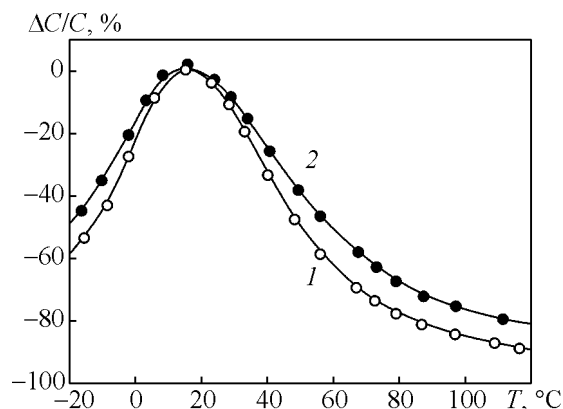


Рис. 4. Температурная зависимость относительного изменения емкости конденсаторов группы Н-90, полученных из обычных (1) и активированных порошков (2).

пористости керамики, поскольку для пор ϵ близка к единице. Но влияние пористости на общую диэлектрическую проницаемость образца будет снижаться с увеличением ϵ керамики. Поэтому в области фазового перехода (в окрестности 20 °С, где ϵ керамики максимальна) значения $\Delta C/C$ отличаются не значительно, а с увеличением/уменьшением температуры различия становятся более существенными.

Значения пробивного напряжения конденсаторов, полученных из активированных и обычных порошков, составляли 170 В и 152 В, соответственно. При использовании активированных порошков электропрочность повышается более чем на 10 %. У твердых диэлектриков могут наблюдаться три основных механизма пробоя: электрический, тепловой, электрохимический [6]. Для низкочастотной керамики, как правило, реализуется механизм теплового пробоя. Тепловой пробой возникает в том случае, когда количество тепловой энергии, выделяющейся в диэлектрике за счет диэлектрических потерь, превышает то количество энергии, которое может рассеиваться в данных условиях; при этом нарушается тепловое равновесие, а процесс приобретает лавинообразный характер. Явление теплового пробоя сводится к разогреву материала в электрическом поле до температур, соответствующих расплавлению, обугливанию и пр. Разновидностью теплового пробоя можно считать ионизационный пробой. Он характерен для твердых пористых диэлектриков и обусловлен ионизацией газа в порах. За счет ионизационных потерь разогревается поверхность закрытых пор, возникают локальные перепады температуры в диэлектрике и связанные с ними термомеханические напряжения. При этом напряженность электрического поля (E) в окрестности крупных пор больше, по сравнению с E в малых порах. Следовательно, более низкая пористость и уменьшение среднего размера пор в конденсаторных материалах, полученных из активированных ультразвуком порошков, способствуют повышению электропрочности.

Выводы

Изготовлены многослойные керамические конденсаторы из обычных и активированных ультразвуком порошков на основе титаната бария.

Показано, что конденсаторные материалы, полученные из активированных ультразвуком порошков, имеют более низкую пористость (~ 3,7 %) по сравнению с керамикой, синтезированной из обычных порошков (~ 6,2 %). Следствием увеличения плотности и однородности керамики является

повышение электрофизических характеристик конденсаторов — снижается температурный коэффициент емкости, пробивное напряжение возрастает более чем на 10 %.

Литература

1. Pithan C., Hennings D., Waser R. Progress in the synthesis of nanocrystalline BaTiO₃ powders for MLCC. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2005, v. 2, no. 1, p. 1 – 14.
2. Nozaki K., Kawaguchi M., Sato K., Kuwabara M. BaTiO₃-based positive temperature coefficient of resistivity ceramics with low resistivities prepared by the oxalate method. *J. Mater. Sci.*, 1995, v. 30, no. 13, p. 3395 – 3400.
3. Агранат Б.Г., Гудович А.П., Нежневенко Л.Б. Ультразвук в порошковой металлургии. М.: Металлургия, 1986, 166 с.
4. Клубович В. В., Шут В. Н., Мозжаров С. Е., Трубловский В. Л. ПТКС–керамика, полученная из порошков титанана бария, активированных ультразвуком. *Неорганические материалы*, 2013, т. 49, № 11, с. 1252–1256.
5. Богородицкий Н.П., Пасынков В.В., Тареев Б.М. Электротехнические материалы. Л.: Энергия, 1977, 352 с.

6. Ренне В.Т. Электрические конденсаторы. Л.: Энергия, 1969, 592 с.

References

1. Pithan C., Hennings D., Waser R. Progress in the synthesis of nanocrystalline BaTiO₃ powders for MLCC. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2005, vol. 2, no. 1, pp. 1 – 14.
2. Nozaki K., Kawaguchi M., Sato K., Kuwabara M. BaTiO₃-based positive temperature coefficient of resistivity ceramics with low resistivities prepared by the oxalate method. *J. Mater. Sci.*, 1995, vol. 30, no. 13, pp. 3395 – 3400.
3. Агранат В.Г., Гудович А.П., Нежневенко Л.Б. *Ультразвук в порошковой металлургии* [Ultrasound in powder metallurgy]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986, 166 p.
4. Klubovich V.V., Shut V.N., Mozzharov S.E., Trublovsky V.L. PTCR ceramics produced from ultrasound activated barium titanate powders. *Inorganic materials*, 2013, vol. 49, no. 11, pp. 1162–1166.
5. Bogoroditsky N.P., Pasyнков V.V., Tareyev B.M. *Elektrotekhnicheskiye materialy* [Materials for electrical engineering]. Leningrad, Energiya Publ., 1977, 352 p.
6. Renne V.T. *Elektricheskiye kondensatory* [Electrolytic capacitors]. Leningrad, Energiya Publ., 1969, 592 p.

Статья поступила в редакцию 16.07.2014 г.

Шут Виктор Николаевич — Институт технической акустики НАН Беларуси (210101, Республика Беларусь, г. Витебск, пр. Людникова, 13), доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией нелинейных материалов, специалист в области получения и исследования сегнетоэлектрических материалов. E-mail: shut@vitebsk.by.

Мозжаров Сергей Евгеньевич — Институт технической акустики НАН Беларуси (210101, Республика Беларусь, г. Витебск, пр. Людникова, 13), научный сотрудник, специалист в области технологии диэлектрических материалов. E-mail: mozzarov@mail.ru.

Полейко Анатолий Дорифеевич — Витебский завод радиодеталей “Монолит” (210101, Республика Беларусь, г. Витебск, ул. М. Горького, д. 145), заместитель главного технолога, специалист в области технологии диэлектрических материалов, E-mail: poleiko@tut.by.

Мазыко Лариса Павловна — Витебский завод радиодеталей “Монолит” (210101, Республика Беларусь, г. Витебск, ул. М. Горького, д. 145), ведущий инженер-технолог, специалист в области технологии диэлектрических материалов, E-mail: poleiko@tut.by.

Кашевич Ирина Федоровна — Витебский государственный университет имени П.М. Машиерова (210101, Республика Беларусь, г. Витебск, Московский проспект, д. 33), кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики, специалист в области получения и исследования сегнетоэлектрических материалов. E-mail: kashevich@tut.by.

Effect of ultrasonic activation powder based on barium titanate on the electrical properties of ceramics obtained by thick-film technology

V. N. Shut, S. E. Mozzharov, A. D. Poleyko, L. P. Mastyko, I. F. Kashevich

It was been investigated the porosity and the electrical parameters of the multilayer ceramic capacitors obtained from conventional and ultrasonically activated starting powders based on barium titanate. The condenser materials obtained from activated ultrasonicated powders have a lower porosity (~ 3.7 %) compared to ceramic powders synthesized from unactivated powders (~ 6.2 %). It was a decrease in the average pore size when using the activated starting materials. A consequence of increasing the density and uniformity of the ceramic is to increase the electrophysical characteristics of the capacitors produced by thick film technique. In this case the breakdown voltage is increased by more than 10%, the temperature coefficient of capacitance decreases. It is shown that the use of fine-grained activated starting materials is an effective way to enhance the operational characteristics of the multilayer ceramic capacitors.

Key words: condenser ceramics, ultrasound, casting, porosity, temperature coefficient of electrical capacitance, breakdown voltage.

Shut Viktor — *Institute of Technical Acoustics National Academy of Sciences of Belarus (210101, Belarus, Vitebsk, pr. Lyudnikov, 13), DrSci (PhysMath), Head of Laboratory of nonlinear materials, specialist in obtaining and investigation of ferroelectric materials. E-mail: shut@vitebsk.by.*

Mozzharov Sergey — *Institute of Technical Acoustics, National Academy of Sciences of Belarus (210101, Belarus, Vitebsk, pr. Lyudnikov, 13), researcher, specialist in polar dielectric materials technology. E-mail: mozzarov@mail.ru.*

Poleyko Anatoly — *Vitebsk factory of the radio components "Monolith" (210101, Belarus, Vitebsk, st. Gorky, 145), deputy chief technologist, specialist in dielectric materials technology. E-mail: poleiko@tut.by.*

Mastyko Larisa — *Vitebsk factory of the radio components "Monolith" (210101, Belarus, Vitebsk, st. Gorky, 145), leading engineer, specialist in dielectric materials technology, E-mail: poleiko@tut.by.*

Kashevich Irina — *Vitebsk State University named after P.M. Masherov (210101, Belarus, Vitebsk, Moskovsky Prospect, 33), PhD, associate professor of physics, specialist in obtaining and investigation of ferroelectric materials. E-mail: kashevich@tut.by.*