

Al₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ 三相复合陶瓷的 介电谱研究*

陈东阁 唐新桂[†] 贾振华 伍君博 熊惠芳

(广东工业大学物理与光电工程学院, 广州 510006)

(2010年11月14日收到; 2011年9月2日收到修改稿)

采用传统的固相反应法, 在 1400—1500 °C 下烧结, 制备得到 Al₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ 三相复合陶瓷. 样品的结构、形貌和电性能分别用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)及介电谱表征. XRD 表明此三相复合体系无其他杂相, 加入 Y₂O₃ 及 ZrO₂ 后使得 Al₂O₃ 成瓷温度降低; SEM 表明此体系晶粒直径为 200—500 nm, 并且样品随烧结温度的升高而变得更加致密, 晶界更加清晰; 介电损耗谱中出现峰值弛豫现象, 根据 Cole-Cole 复阻抗谱得出其为非德拜弛豫.

关键词: Al₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ 三相陶瓷, 介电弛豫, 阻抗谱, 热导率

PACS: 77.22. Gm, 77.22. Ch

1. 引言

电子设备的小型化、高性能、高可靠性, 低价格等已经成为时代的主流. 集成电路芯片的高速化发展必然对信号的延迟问题提出更高的要求, 而延迟时间与布线周围陶瓷器件的介电常数大小密切相关, 介电常数越大, 延迟时间越长^[1]. 材料的介电常数大小, 直接关系到整个设备的运行速度. 因此, 研究低介电常数、低损耗因子、高电阻率的电子陶瓷器件对电子元件的发展有重要的意义.

Al₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ (AYZ) 三元系复合陶瓷在低于 300 °C 的温度条件下具有稳定的低介电常数和低损耗, 同时, 该陶瓷的成瓷烧结温度较低. Lee 等^[2]从晶粒生长和表征方面探索了 Al₂O₃-Y₃Al₅O₁₂-ZrO₂ 三元系陶瓷的结构和形貌特征. Song 等^[3]研究了添加 Y₂O₃ 对 Al₂O₃ 陶瓷介电性能的影响. 有些文献研究此体系的机械属性^[4-7], 有些则比较关注此体系的透明效果^[8,9]. Kume 等^[10]在 AlN 中加入 ZrO₂ 提高了陶瓷的致密度, 降低了介电损耗. 本工作在 Al₂O₃ 中加入 Y₂O₃ 及 ZrO₂, 也提高了陶瓷的致密度, 制备了低介电常数及低损耗的 AYZ 三元系陶瓷样品.

Al₂O₃ 具有优良的导热性, 但烧结温度过高. 在此次实验中加入其他两种物质, 虽然降低了体系的成瓷温度, 但其热导率没有得到提升, 如何既能降低基于 Al₂O₃ 复合陶瓷的烧结温度, 又可以提高其热导率, 还有待于进一步探索. 本文对于 AYZ 体系陶瓷样品介电损耗弛豫峰的观察及解释, 作者至今尚未见相关文献报道.

2. 实验

2.1. 样品的制备

AYZ 复合陶瓷样品是利用传统的固相反应法制备的. 采用 Al₂O₃, Y₂O₃ 和 ZrO₂ 为原料, 按照化学计量比 $m(\text{Al}_2\text{O}_3) : m(\text{Y}_2\text{O}_3) : m(\text{ZrO}_2) = 63 : 23 : 14$ 配制混合物, 混合后的粉体以无水乙醇作溶剂球磨 24 h, 接着在 1000 °C 预烧 2 h, 然后再次球磨. 得到的粉体加聚乙烯醇(PVA)作为粘结剂进行研磨, 之后在大约 20 MPa 的压力下压制直径为 12 mm、厚度为 1 mm 的薄片. 此样品先在 650 °C 下将 PVA 燃烧, 然后分别在 1400, 1450, 1500 °C 下烧结 6 h. 为了进行电性能测量, 部分样品要抛光并涂上银浆, 在 650 °C 下烧结 30 min 形成银电极.

* 国家自然科学基金(批准号:10774030)、广东省科技计划(批准号:2010B090400141)和广州市科技计划(批准号:2010Y1-C221)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xgtang@gdut.edu.cn

2. 2. 样品的表征

利用日本 Rigaku 公司生产的 X 射线衍射 (XRD) 分析仪 (使用 Cu $K\alpha$ 射线) 对 AYZ 样品进行相结构分析. 采用日本 Hitachi 公司生产的 S-3400N-II 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察陶瓷样品的形貌. 使用美国 Agilent 公司生产的 E4980A 型阻抗分析仪测试样品的电性能随温度和频率的变化关系. 利

用 3141 型热线法导热仪测量 AYZ 三相复合陶瓷样品的热导率.

3. 实验结果及讨论

3. 1. 相结构

图 1 (a) 所示为 AYZ 复合陶瓷样品在不同烧结

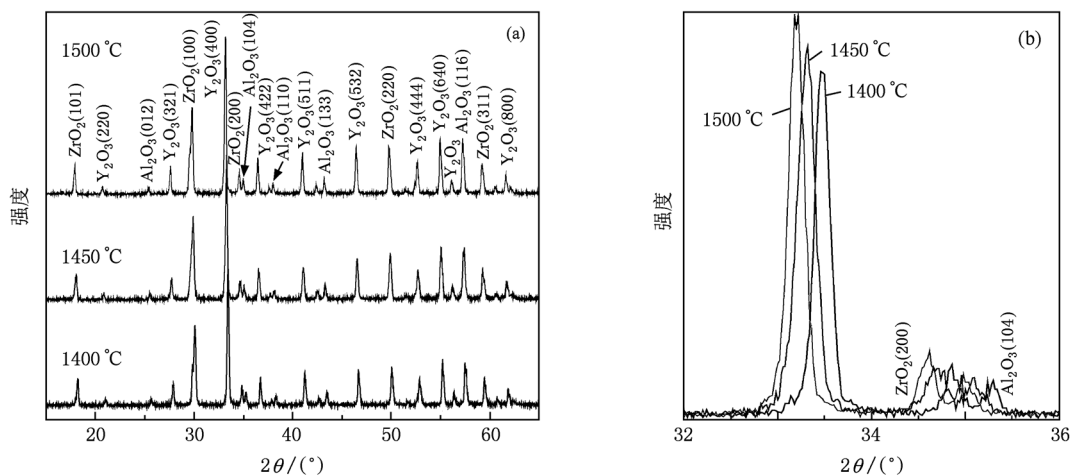


图 1 不同烧结温度下 AYZ 复合陶瓷样品的 XRD 谱 (a) 样品在 15°—65° 扫描的 XRD 谱, (b) (a) 图的局部放大

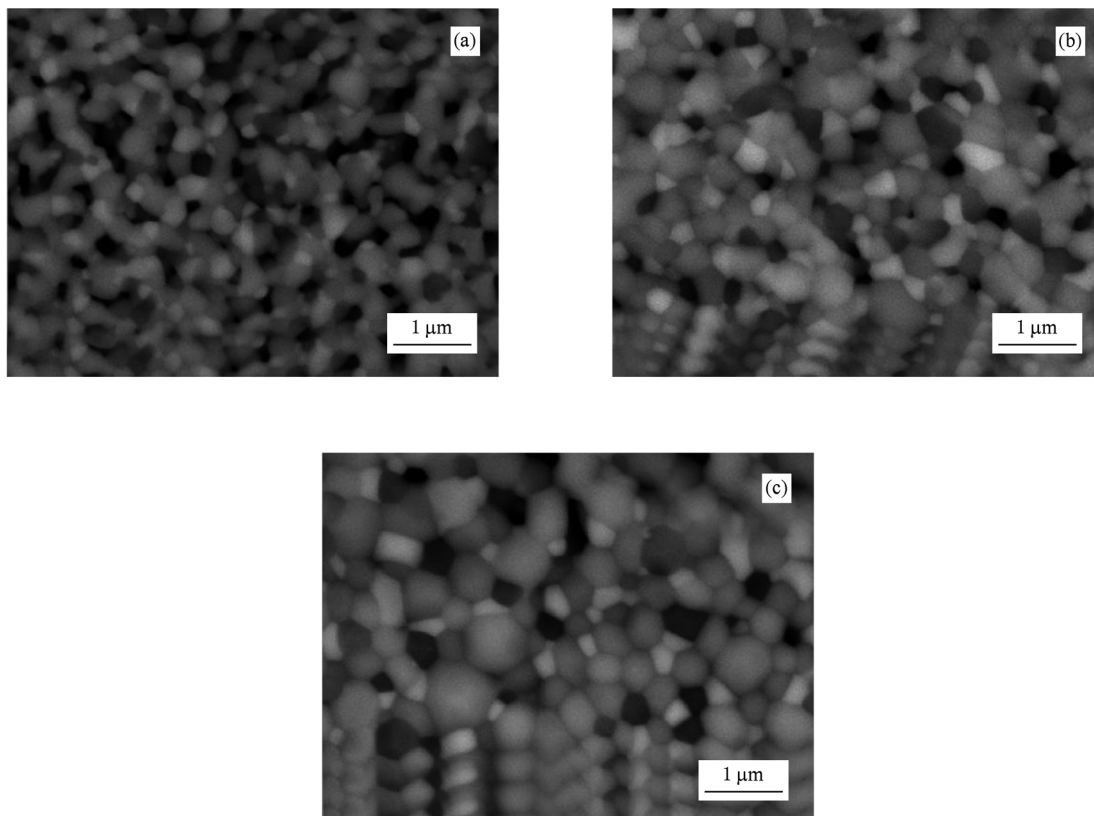


图 2 不同烧结温度下 AYZ 样品的 SEM 照片 (a) 1400 °C, (b) 1450 °C, (c) 1500 °C

温度下保温 6 h 后获得的 XRD 谱. 从图 1(a) 可以看出, Al_2O_3 , Y_2O_3 和 ZrO_2 三相共存, 观察不到其他诸如 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_4$, YAlO_3 等杂相峰. 图 1(b) 所示为图 1(a) 的局部放大. 从图 1(b) 可以清楚地看到, 随着温度的升高, AYZ 陶瓷中的三相峰均向小角度方向

偏移, 并且峰强增大, 说明晶粒在长大.

3. 2. 显微结构

图 2 所示为不同烧结温度下 AYZ 复合陶瓷样品的 SEM 照片. 从图 2 可以看出, AYZ 陶瓷三相共

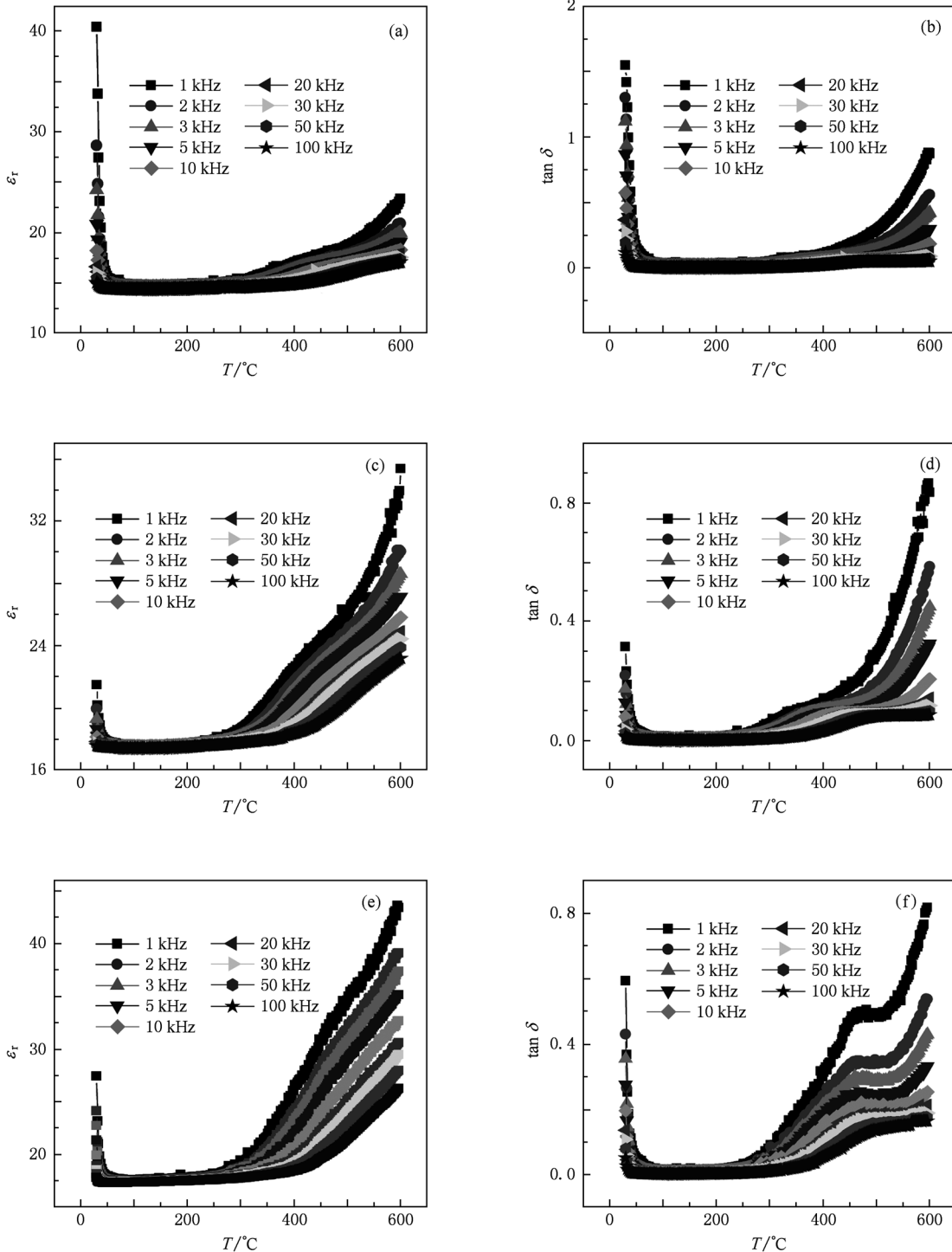


图 3 不同烧结温度的 AYZ 复合陶瓷样品在选定频率(1—100 kHz)下的相对介电常数 ϵ_r 和介电损耗 $\tan \delta$ 随温度 T 的变化 (a) 1400 °C 样品的 ϵ_r , (b) 1400 °C 样品的 $\tan \delta$, (c) 1450 °C 样品的 ϵ_r , (d) 1450 °C 样品的 $\tan \delta$, (e) 1500 °C 样品的 ϵ_r , (f) 1500 °C 样品的 $\tan \delta$

存,其中黑色的颗粒为 Al_2O_3 ,深灰色的颗粒为 Y_2O_3 ,浅灰色的颗粒为 $\text{ZrO}_2^{[2]}$,晶粒大小并不均匀,在 200—500 nm 之间,随着烧结温度的升高,陶瓷形成晶界清晰且致密性高的三相复合系.

3.3. 介电性能

图 3 所示为不同烧结温度下 AYZ 三相复合陶瓷样品在选定频率下 (1—100 kHz) 的介电温谱. 由图 3 可以看出,当测试温度在 50—300 °C 时,不同烧结温度下制备得到的复合陶瓷样品的相对介电常数均为 15 左右,介电损耗在 10^{-3} 数量级. 而文献报道纯 Al_2O_3 陶瓷的相对介电常数小于 $10^{[3,11]}$,介电损耗在 10^{-5} 数量级^[12,13]. 这说明通过 Y_2O_3 或 ZrO_2 的加入,使得陶瓷体系的介电常数和介电损耗增加,此结果与文献^[10,14]得到的结果一致.

从图 3 还可以观察到,所有样品的介电损耗均随温度的增加而增加,而且低频时这种现象更加明显,当介电损耗随温度增加到一定阶段时出现峰值弛豫现象. 一方面,文献^[15]认为这种现象是由于介电属性源于内部的界面极化、偶极子极化、原子极化以及电子极化,这四种极化在较低频率时都对介电损耗的增加做出贡献,而且界面极化和偶极子极化具有强烈的温度依赖性. 另一方面,文献^[16,17]指出损耗中出现峰值是因为电导机制. 由于晶界电荷积累而形成的界面极化,其随温度的增加而增强,结果导致越来越多的电荷聚集在晶界. 当温度达到某个临界点,电荷就会获得足够的热能用于克服晶界势垒,致使晶界导电,进而使得损耗值下降^[18]. 根据 Maxwell-Wagner 理论可知,图 3 中同一测试条件下低频的相对介电常数和介电损耗会高于高频的情况.

依据损耗图中选定频率下的峰值点,根据 Arrhenius 方程可计算出材料的活化能,即

$$\omega = F \exp\left[\frac{-E_a}{k_B(T_m)}\right], \quad (1)$$

其中 $\omega = 2\pi\mu$ 为介电测量中选定频率对应的角频率, F 为指前因子, E_a 为活化能, k_B 为玻尔兹曼常数, T_m 为损耗温谱中的峰值温度. 以 1450 °C 温度下烧结的样品为例,画出 $\ln(\omega)$ 关于 $1/T_m$ 的数据点及线性拟合直线 (图 4), 可得在 1450 °C 温度下烧结的样品活化能 E_a 为 1.55 eV. 另外两

个温度下烧结的样品活化能列于表 1. 由此可知, AYZ 三相复合陶瓷的活化能随烧结温度的提高而增加.

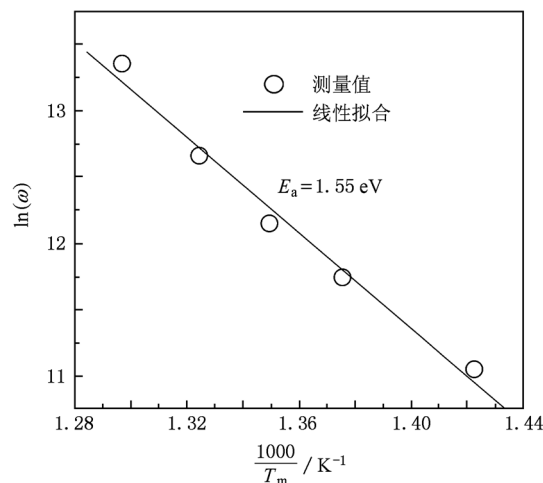


图 4 $\ln(\omega)$ 与 $1/T_m$ 的变化关系及其线性拟合

表 1 不同烧结温度下得到的 AYZ 三相复合陶瓷样品的活化能和热导率

烧结温度/°C	活化能/eV	热导率/ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$
1400	1.26	1.14
1450	1.55	1.93
1500	7.89	2.25

3.4. 阻抗频谱

阻抗谱分析是用于探测电子陶瓷材料电性能的一种有效方法,例如利用其可分析材料的弛豫类型. 这种分析方法可以帮助理解材料内部的贡献机制,如晶粒和晶界的贡献. 复阻抗 Z^* 可以表示为

$$Z^* = Z' + jZ'' = \frac{1}{jC_0 \epsilon^* \omega}, \quad (2)$$

其中 C_0 为真空电容, ϵ^* 为复介电常数. 图 5(a) 所示为 1500 °C 温度下烧结的样品在常温下测量得到的阻抗谱. 一般而言,复阻抗可以建立在电阻 R 和电容 C 并联电路的模型之上^[19],如图 5(b) 所示,图中 R_g 和 C_g 代表高频响应即晶粒效应,而 R_{gb} 和 C_{gb} 代表低频响应即晶界效应. 由图 5(a) 可知,常温下晶粒效应即高频响应比较显著. 此种非理想的半圆弧可用 Cole-Cole 复阻抗谱描述^[20],即

$$Z^* = R / \{1 + AR(j\omega)^{1-\alpha}\}, \quad (3)$$

其中 A 为常数, α 是用来衡量复阻抗谱对理想德拜弛豫的偏离程度 ($\alpha = 0$ 为理想德拜弛豫). 图 5(a) 中, 曲线圆心在实轴下方, 从图中等效角度得到其偏离度为 7.95° 且 $\alpha = 0.09$, 所以此损耗弛豫是非德拜型的.

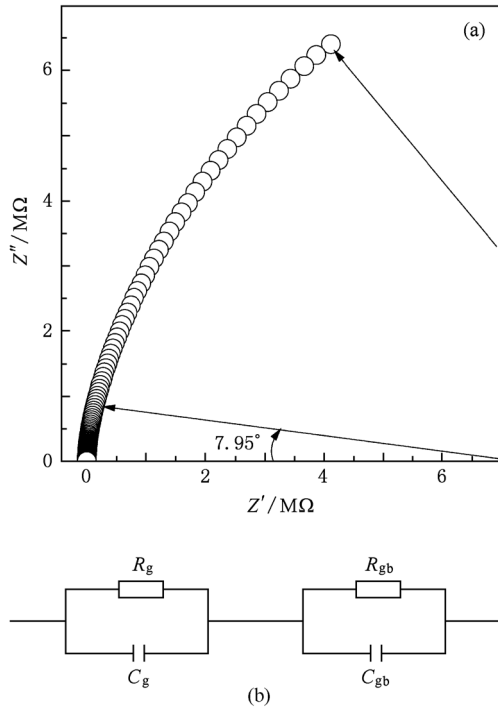


图 5 1500 °C 烧结得到的 AYZ 复合陶瓷样品在室温下的复阻抗谱及其等效电路 (a) 样品的复阻抗谱, (b) 复阻抗等效电路

3.5. 导热性能

Al_2O_3 材料具有优良的导热性, 其热导率一般

在 $20 \text{ W/m} \cdot \text{K}^{[11,21]}$, 但该材料的烧结温度过高. 为了降低陶瓷的烧结温度, 可以加玻璃粉或者少量掺杂等. 本工作制备的 AYZ 三相复合陶瓷样品在 $1400\text{—}1500 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下烧结其成相很好, 即降低了成瓷烧结温度, 但热导率却没有得到提升 (表 1). 由图 2 中 AYZ 样品的 SEM 照片可知, 不同颗粒间形成了清晰的界面. Costescu 等^[22] 认为非同类物质高密度的界面可能产生热势垒, 阻碍热量的传导, 致使热导率降低. 所以与纯的 Al_2O_3 相比, 复合体系热导率下降. 由样品热导率测量结果可知, 随着烧结温度的提高, 热导率有所增加, 这可能是体系中同类物质高温烧结致密度提高利于导热的结果, 这一点可在 SEM 照片中得到验证. 所以, 非同类物质形成的界面对热导率影响更大.

4. 结 论

利用固相反应法, 制备了 AYZ 三相复合陶瓷. 随着烧结温度的提高, 样品的晶界更加清晰, 并且更加致密, 热导率也相应有所提高. 相对于纯 Al_2O_3 , 加入 Y_2O_3 和 ZrO_2 后, 虽然使体系烧结温度降低, 但并未给热导率带来改善. 测试表明, 制备得到的 AYZ 三相复合陶瓷样品具有高电阻、低介电常数、低损耗特性, 而且介电常数及损耗在低于 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 测试环境下波动较小, 即不依赖于温度变化. 利用物质内部的电导机制解释样品损耗谱中出现的峰值弛豫现象, 且根据常温下 $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ 样品的 Cole-Cole 复阻抗谱研究, 得出损耗弛豫是非德拜型的.

[1] Tian M B, Liang T X 1995 *Semicond. Inform.* **32** 7 (in Chinese) [田民波、梁彤翔 1995 半导体情报 **32** 7]
 [2] Lee J H, Yoshikawa A, Fukuda T, Waku Y 2001 *J. Cryst. Growth* **231** 115
 [3] Song K X, Wu S Y, Chen X M 2007 *Mater. Lett.* **61** 3357
 [4] Calderon-Moreno J M, Yoshimura M 2004 *Mater. Sci. Eng. A* **375—377** 1246
 [5] Larrea A, Fuente G F, Merino R I, Orera V M 2002 *J. Eur. Ceram. Soc.* **22** 191
 [6] Peña J I, Larsson M, Merino R I, Francisco I, Orera V M, Lorce J L, Pastor J Y, Martín A, Segurado J 2006 *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** 3113
 [7] Oelgardt C, Anderson J, Heinrich J G, Messing G L 2010 *J. Eur. Ceram. Soc.* **30** 649

[8] Araki S, Yoshimura M 2006 *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** 3295
 [9] Jin L L, Zhou G H, Shimai S Z, Zhang J, Wang S W 2010 *J. Eur. Ceram. Soc.* **30** 2139
 [10] Kume S, Yasuoka M, Omura N, Watari K 2007 *Ceram. Int.* **33** 269
 [11] Wang C, Peng C Q, Wang R C, Yu K, Li C 2007 *Chin. J. Nonferr. Met.* **17** 1229 (in Chinese) [王超、彭超群、王日初、余琨、李超 2007 中国有色金属学报 **17** 1229]
 [12] Rossi G, Burke J E 1973 *J. Am. Ceram. Soc.* **56** 654
 [13] Sato E, Carry C 1996 *J. Am. Ceram. Soc.* **79** 2156
 [14] Lou B Z 2008 *Shandong Ceram.* **31** 6 (in Chinese) [娄本浊 2008 山东陶瓷 **31** 6]
 [15] Hench L L, West J K 1990 *Principles of Electronic Ceramics* (New York: John Wiley & Sons) p189

- [16] Josyulu O S, Sobhanadri J 1980 *Phys. Stat. Sol. A* **59** 323
- [17] Iwachi K 1971 *Jpn. J. Appl. Phys.* **10** 1520
- [18] Verma A, Thakur O P, Prakash C, Goel T C, Mendiratta R G 2005 *Mater. Sci. Eng. B* **116** 1
- [19] Ferrarelli M C, Sinclair D C, West A R, Dabkowska H A, Luke G M 2009 *J. Mater. Chem.* **19** 5916
- [20] Sarkar S, Jana P K, Chaudhuri B K 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 022905
- [21] Zhang Z J, Xu F M, Tan Y 2009 *Mater. Rev.* **23** 56 (in Chinese) [张志军、许富民、谭毅 2009 材料导报 **23** 56]
- [22] Costescu R M, Cahill D G, Fabreguette F H, Sechrist Z A, George S M 2004 *Science* **303** 989

Dielectric spectroscopy of Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 ternary composite ceramics^{*}

Chen Dong-Ge Tang Xin-Gui[†] Jia Zhen-Hua Wu Jun-Bo Xiong Hui-Fang

(School of Physics and Optoelectric Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

(Received 14 November 2010, revised manuscript received 2 September 2011)

Abstract

Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 ternary composite ceramics are synthesized via the traditional solid state reaction method and sintered at 1400—1500 °C. The phase structure, the microstructure and the electrical properties of these samples are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and dielectric spectra. There are not any other impurity phases in this ternary system supported by XRD patterns, and additions of Y_2O_3 and ZrO_2 into Al_2O_3 make contributions to the lower calcining heat. SEM indicates that the grain sizes of these samples are about 200—500 nm. Furthermore, the densities are improved and the grain boundaries are clearer for the samples sintered at higher temperatures. Relaxation peaks are observed in the dielectric loss plots and the relaxation is of non-Debye type according to Cole-Cole complex impedance spectrum.

Keywords: Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 ternary ceramics, dielectric relaxation, impedance spectroscopy, thermal conductivity

PACS: 77.22. Gm, 77.22. Ch

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10774030), the Science and Technology Program of Guangdong Province, China (Grant No. 2010B090400141), and the Science and Technology Program of Guangzhou, China (Grant No. 2010Y1-C221).

[†] Corresponding author. E-mail: xgtang@gdut.edu.cn