

原料粒径对钛酸钡基陶瓷介电性能影响

怀文涛^{1, 2}, 李智超^{2,3}, 张蕾^{2*}, 于杰⁴, 曹秀华⁵, 付振晓⁵, 孙蓉^{2, ,}

¹(南方科技大学深圳理工大学, 深圳 518055)

²(中国科学院深圳先进技术研究院深圳先进电子材料国际创新研究院, 深圳 518055)

³(中国科学技术大学纳米学院, 苏州 215123)

⁴(昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650093)

⁵(广东风华高科科技股份有限公司先进材料与电子元器件国家重点实验室, 肇庆 526060)

摘要: 研究探讨了不同原料粒径的钛酸钡 (BaTiO₃, BT) 对陶瓷介电性能的影响, 并通过掺杂改性优化其电学特性。通过固相球磨法使用不同原料粒径 (100 nm、150 nm、200 nm、250 nm) BT 制备陶瓷样品, 并引入 Y₂O₃、Ho₂O₃、MgO 和 SiO₂ 作为掺杂剂, 以控制晶粒生长和调节介电性能。通过扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、X 射线衍射 (XRD) 及介电测试, 系统分析了陶瓷样品的微观结构及介电特性。结果表明, BT-10 样品由于掺杂元素扩散较深, 未形成理想的“芯-壳”结构, 导致四方性降低, 尽管介电常数较高, 但温度稳定性较差, BT-15、BT-20 和 BT-25 均形成了“芯-壳”结构, BT-25 样品四方性最高, 表现出最佳的饱和极化强度 ($P_s=11.817 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) 和剩余极化强度 ($P_r=1.465 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), 同时在直流偏压条件下具有较好的介电稳定性。研究表明, BT-25 样品在综合性能上最优。研究还指出, 在使用较小原料粒径 BT 制备“芯-壳”结构陶瓷时, 需克服 BT 原料粉体本身比表面积大及缺陷多的问题。本研究为优化多层陶瓷电容器 (MLCC) 介电层提供了理论依据和技术支持。

关键词: 钛酸钡陶瓷; 晶粒尺寸; 芯-壳结构; 介电性能; 铁电性能

中图分类号:

Effect of raw material particle size on dielectric properties of barium titanate-based ceramics

HUAI WenTao^{1,2}, LI ZhiChao^{2,3}, ZHANG Lei^{2*}, YU Jie⁴, FU ZhenXiao⁵, CAO

XiuHua⁵, SUN Rong²

¹(Shenzhen University of Science and Technology of Southern University of Science and Technology, Shenzhen,

来稿日期: 2024-12-01 修回时间: 2025-03-15

基金项目: 国家重点研发计划 (2022YFB308740); 国家自然科学基金(51802142); 广东省自然科学基金

(2022A1515012604); 新型电子元器件关键材料与工艺国家重点实验室(FHR-JS-202011012); 先进电子元器件联合创新中心(FHR-JS-202103001)。

作者简介: 怀文涛, 硕士研究生, 研究方向为多层陶瓷电容器; 李智超, 硕士研究生, 研究方向为多层陶瓷电容器; 张蕾 (通讯作者), 副研究员, 研究方向为多层陶瓷电容器, Email: zhanglei@siat.ac.cn; 于杰, 副教授, 研究方向为复合材料; 曹秀华, 教授级高级工程师, 研究方向为电子元器件用配套材料; 付振晓, 教授级高级工程师, 研究方向为电子元器件用配套材料; 孙蓉, 研究员, 研究方向为电子封装材料。

518055, China)

²(Shenzhen Institute of Advanced Electronic Materials of Shenzhen Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen, 518055, China)

³(University of Science and Technology of China of Nano Science and Technology Institute, Suzhou, 215123, China)

⁴(Faculty of Materials Science and Engineering of Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650093, China)

⁵(State Key Laboratory of Advanced Materials and Electronic Components, Guangdong Fenghua Advanced Technology Holding Co, Ltd, Zhaoqing, 526000, China)

*Corresponding author: zhanglei@siat.ac.cn

Abstract: The study investigates the influence of different raw material particle sizes of barium titanate (BaTiO₃, BT) on the dielectric properties of ceramics and aims to optimize their electrical performance through doping modifications. Ceramic samples were prepared using BT powders with particle sizes of 100 nm, 150 nm, 200 nm, and 250 nm via the solid-state ball milling method. Y₂O₃, Ho₂O₃, MgO, and SiO₂ were introduced as dopants to control grain growth and tailor the dielectric properties. The microstructure and dielectric characteristics of the ceramic samples were systematically analyzed using scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), and dielectric measurements. The results revealed that the BT-10 sample exhibited significant dopant diffusion, which hindered the formation of an ideal "core-shell" structure and reduced tetragonality. While BT-10 showed a relatively high dielectric constant, its temperature stability was poor. In contrast, the BT-15, BT-20, and BT-25 samples successfully formed a "core-shell" structure, with BT-25 demonstrating the highest tetragonality. The BT-25 sample exhibited the most favorable electrical performance, including the highest saturation polarization strength ($P_s = 11.817 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), remanent polarization strength ($P_r = 1.465 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), and superior dielectric stability under DC bias conditions. These findings indicate that the BT-25 sample offers the most balanced and optimized overall performance. Furthermore, the study highlights the challenges associated with using smaller BT particle sizes in fabricating "core-shell" structured ceramics, particularly the increased specific surface area and higher defect density of BT powders. This research provides valuable theoretical insights and technical guidance for optimizing the dielectric layers of multilayer ceramic capacitors (MLCCs).

Keywords: Barium titanate ceramics; grain size; core-shell structure; dielectric properties; ferroelectric characteristics

1 引言

多层陶瓷电容器 (Multi-layers Ceramic Capacitor, MLCC) 广泛用于通讯设备、汽车电子、医疗机器等领域的电子电路中。鉴于电子设备轻薄化的发展带来内部空间的局限性问题, 小型化且高电容的 MLCC 正逐渐成为发展研究的重点^[1-5]。在 MLCC 小型化的同时满足其高电容的关键途径之一就是减少电容器内部钛酸钡 (BaTiO₃, BT) 介质层的厚度^[6-10]。随着

介质层的减薄，电场强度在直流偏压下于每个介质层上不断增加，对 MLCC 器件的可靠性提出了更加严峻的考验。研究人员发现 BT 基陶瓷介质层中抑制载流子的晶界密度能直接影响器件的可靠性，Zhu 等人的实验发现细晶陶瓷由于高晶界比而获得较高的击穿强度^[11]；Wang 等人从 MLCC 的结构设计角度研究表明，当 BT 基陶瓷介质层厚度上存在 5-7 个晶粒时，MLCC 具有较高的可靠性^[12]。因此，解决 MLCC 可靠性的关键是减小单层介质层的晶粒尺寸以保证晶界密度。

通过对 BT 进行掺杂改性，成功构建具有“芯-壳”结构晶粒体系，是陶瓷介质层拥有优异电性能的关键。“芯-壳”结构的形成机理目前主要有两种解释：“溶解-沉淀”过程和“固溶-扩散”过程。“溶解-沉淀”过程认为粒径较小的掺杂剂部分溶解在熔点较低的烧结助剂（如 SiO₂ 等）中并在粒径较大的 BT 表面发生再结晶；“固溶-扩散”过程认为掺杂剂包裹在 BT 颗粒的表面从而在烧结过程中向 BT 晶格中扩散并取代 Ba²⁺或 Ti⁴⁺离子，形成固溶体^[13-15]。然而减小单层介质层的晶粒尺寸需要更小粒径的原料 BT。随着原料 BT 粒径的减少，BT 本身性质的改变则不容忽视：随着粒径尺寸减小，四方性逐渐下降，比表面积、比表面能和缺陷浓度进一步增大^[16,17]。因此，原料粒径对 BT 陶瓷“芯-壳”的形成影响很大。然而，对于不同原料粒径 BT 通过固相球磨制备出陶瓷“芯-壳”结构形成及介电性能的研究较少，同时其影响机理也需要进一步探讨。

以往的研究中使用不同掺杂元素来控制晶粒尺寸的生长和调节电性能，研究表明 Mg 元素在扩散过程中有在晶界处停留的倾向，同时发现其扩散系数较低并阻碍稀土元素的扩散，从而达到抑制晶粒生长的作用^[18-20]，而 Mg-Ho 共掺中因其施主与受主的协同作用而产生复合缺陷，会钉扎晶界从而抑制晶粒的生长^[21]；Mg-Y 共掺能改善温度稳定性^[22]，同时两性稀土元素 Ho、Y 元素能有效捕捉氧空位从而提高材料的热稳定性^[23]。因此，在本研究中 SiO₂ 作为烧结助剂，选取 Y-Mg-Ho 作为掺杂元素控制晶粒生长及调节电性能，深入探讨固相球磨法下不同原料粒径 BT 制备陶瓷样品“芯-壳”结构的形成及介电性能。

本研究通过固相球磨法对不同原料粒径 BT 进行掺杂改性，成功制备出不同晶粒尺寸的 BT 基陶瓷样品，详细研究了陶瓷的微观结构、介电性能、铁电性能及偏压特性。探讨了不同原料粒径大小的 BT 在固相球磨法下对掺杂改性的影响及相关机理，为今后使用更小粒径的 BT 制备高端 MLCC 提供了理论依据和技术指导。

2 实验

2.1 样品制备

实验以 100 nm、150 nm、200 nm 和 250 nm 的 BT（纯度 99.5%，山东国瓷有限公司）作为起始原料，以 1.5 mol% 的 SiO_2 （纯度 99.5%，阿拉丁试剂（上海）有限公司），0.45 mol% 的 Y_2O_3 （纯度 99.5%，阿拉丁试剂（上海）有限公司），0.25 mol% 的 Ho_2O_3 （纯度 99.5%，阿拉丁试剂（上海）有限公司），2.00 mol% 的 MgO （纯度 99.5%，阿拉丁试剂（上海）有限公司）作为掺杂剂，采用固相球磨法合成所需粉体。称取原料后以原料、无水乙醇、氧化锆球（直径 5 mm）质量比为 1: 1: 1.5 进行混合球磨 24 h。球磨后的浆料放入温度为 80 °C 的烘箱中烘干，然后加入适量聚乙烯醇溶液（PVA，8 wt%）混合均匀进行造粒压片。将含有 PVA 的粉末在 350 MPa 的压力下制成直径 8 mm、厚度约 1 mm 的生胚，在空气气氛下 300 °C 下保温 30 min 进行排水，600 °C 下保温 30 min 进行排胶，在 1230 °C 下烧结 2 h，得到相应的陶瓷样品，分别命名为 BT-10、BT-15、BT-20、BT-25。

2.2 样品表征

使用场发射扫描电子显微镜 (Apreo 2, 美国) 观察陶瓷样品的形貌, 并利用 Nanomeasurer 软件选择至少 150 个颗粒进行粒度统计, 得到平均晶粒尺寸 ($D_{A.V.}$) 和粒度分布图。为了详细研究微观结构, 通过对陶瓷样品进行机械抛光和离子束减薄来制备电子透射样品, 在 200 kV 下运行的高分辨透射电子显微镜 (JEM-F200X, 日本) 进行表征, 使用透射电子显微镜能量色散光谱分析掺杂元素在晶粒中的分布以确定 “芯-壳” 结构。采用 532 nm 激发光进行拉曼光谱 (LabRAM HR Evolution, 日本) 分析。使用 X 射线衍射仪 (Rigaku SmartLab, 日本) 表征陶瓷样品的相结构, 扫描角度为 20 °~ 80 °, 扫描速率为 2 °/min, 使用 Fullprof 软件计算 BT 的晶格参数。采用宽频介电仪器 (Alpha-A, 德国) 测试陶瓷样品在 10^3 Hz 频率、温度范围在 -60 °C 至 200 °C, 1 V 驱动电压下测量样品的介电常数和损耗。采用铁电测试仪 (Precision Multiferroic II, 美国) 进行测试样品铁电性能及偏置特性。

3 结果与讨论

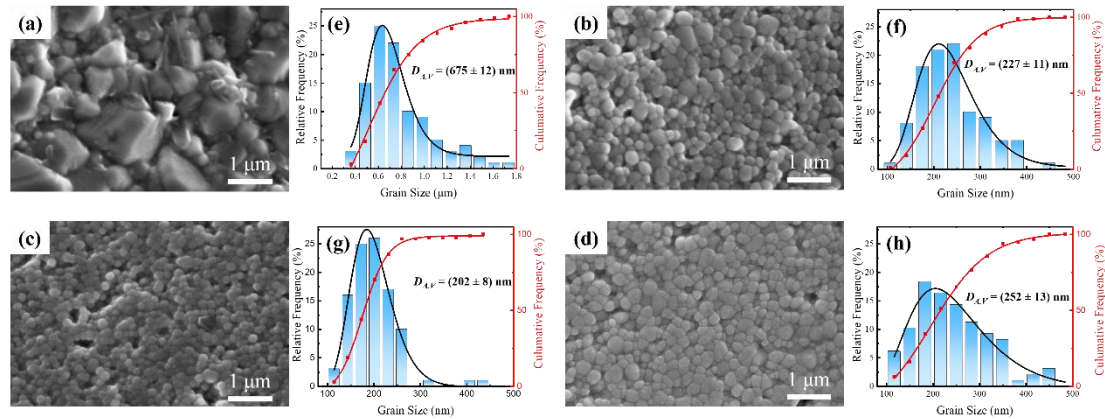


图1 不同原料粒径BT制备陶瓷样品的SEM图 (a) BT-10 (b) BT-15 (c) BT-20 (d) BT-25;
 粒度分布图 (e) BT-10 (f) BT-15 (g) BT-20 (h) BT-25

Fig.1 SEM images of ceramic sheets prepared from different particle size raw materials BaTiO₃

(a)BT-10 (b) BT-15 (c) BT-20 (d) BT-25;

Grain size distribution diagrams of ceramic sheets prepared from different particle size raw materials

BaTiO₃(e) BT-10 (f) BT-15 (g) BT-20 (h) BT-25

图1为不同原始粒径的BT烧结后样品的SEM图像及粒度分布图。由图可知，BT-10样品的晶粒异常生长至675 nm；BT-15样品烧结后的平均晶粒尺寸为227 nm。BT-20和BT-25样品烧结后的平均晶粒尺寸分别为202 nm和252 nm。BT-10样品的原料由于尺寸小、比表面积较大，比表面能较高且缺陷较多^[7]，烧结过程中BT的扩散和传质位点多，使得掺杂元素扩散路径短，造成掺杂元素的过度扩散，掺杂元素之间并未形成协同作用钉扎晶界，促进了晶粒的生长，使得烧结后的晶粒尺寸更大，晶粒尺寸分布较宽。与BT-10样品相比，BT-15样品原始颗粒尺寸大、比表面积小、比表面能低、缺陷少，掺杂元素扩散路径长，所以BT-15平均晶粒尺寸变化比BT-10样品小、而BT-20和BT-25平均晶粒尺寸变化更小。总体而言，BT-10、BT-15、BT-20和BT-25四个样品烧结后的平均晶粒尺寸呈现先减小后增大，BT-20样品的平均晶粒尺寸最小为202 nm。

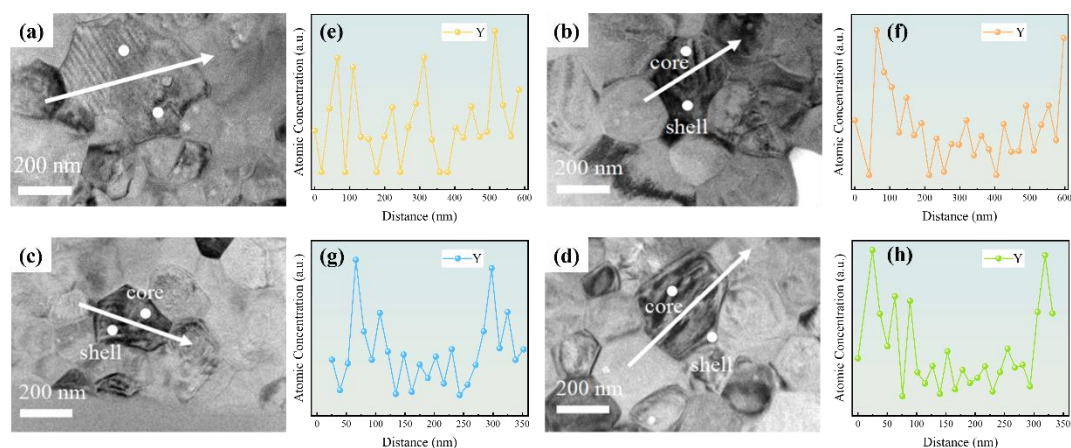


图 2 不同原料粒径BT制备的陶瓷样品的TEM图 (a) BT-10 (b) BT-15 (c) BT-20 (d) BT-25; Y元素EDS线扫描结果 (e) BT-10 (f) BT-15 (g) BT-20 (h) BT-25

Fig. 2 TEM images of ceramic sheets prepared from different particle size raw materials (a) BT-10 (b) BT-15 (c) BT-20 (d) BT-25 and EDS line scan of Y-element; (e) BT-10 (f) BT-15 (g) BT-20 (h) BT-25

图 2 是使用 TEM 和 EDS 进行观察和分析掺杂元素在 BT 陶瓷中的分布。在本研究中主要掺杂元素分别为 Y、Ho、Mg、Si。掺杂 Si 元素的主要原因是低熔点的 SiO_2 能促进烧结，提高陶瓷致密化^[9]；以往的研究表明，Mg 元素更倾向于停留在晶界处，且在较低的烧结温度下先与 BT 发生反应，取代 Ti 位，同时 Mg-Ho 因其施主与受主的协同作用而产生复合缺陷^[18-21]，因此在线扫描过程中选取了掺杂含量较多的 Y 元素来表征稀土元素的扩散情况，进一步确定“芯-壳”结构的形成。BT-10 样品的 Y 元素线扫描结果与 BT-15、BT-20、BT-25 的 Y 元素线扫描结果有明显的差别：BT-15、BT-20、BT-25 扫描结果图像呈现“U”形，即晶粒的内部 Y 元素含量较低，靠近晶界处 Y 元素含量较高；而 BT-10 样品 Y 元素线扫描结果图为不规则的锯齿形，说明在样品的晶粒内部并未形成“U”形的 Y 元素的浓度差，即未形成“芯-壳”结构。根据“固溶-扩散”理论 100 nm BT 粉体颗粒尺寸较小，具有更高的表面活性，掺杂元素扩散的路径更短，在相同温度烧结保温后，Y 元素在晶粒内部充分扩散，形成单一固溶体，其线扫描结果如图 2 (e) 所示。Kish 等人在探究 MLCC 极化行为时，使用 100 nm 原料 BT 制备的样品同样出现了异常生长且未形成“芯-壳”结构的现象，并且其晶粒尺寸生长至微米级别^[24,25]。而在 BT-15、BT-20、BT-25 样品中，Y 元素的浓度从晶粒的晶界部分到晶粒内部逐渐降低，相比与 BT-10 样品，BT-15、BT-20 和 BT-25 样品掺杂元素扩散路径更长，在晶粒中形成成分不均匀的两部分，即为明显的“芯-壳”结构。

结合 TEM 和 SEM 结果，可以发现具有“芯-壳”结构的陶瓷具有较小的晶粒尺寸。研究表明“壳”可以抑制晶粒的生长，晶粒中的“壳”具有较大的热膨胀系数，因此“壳”部

会对“芯”部产生压应力，抑制了晶粒长大^[26,27]。同时 Mg-Ho-Y 的协同作用进一步起到了钉住晶界、抑制晶粒生长的作用。BT-10 样品并未形成“芯-壳”结构，且晶粒尺寸最大，由于使用粒径较小的 BT 作为原料时，BT 颗粒尺寸小，比表面积较大，表面缺陷较多，扩散能量高，促进掺杂元素进一步扩散，从而形成了单一固溶体。根据“溶解-沉淀”原理，粒径较小的 BT 因表面缺陷使得原子更容易摆脱晶格束缚溶解在溶剂中，当溶剂中的自由原子达到过饱和状态时，其倾向于冷凝在表面积的大颗粒上^[28]，导致大尺寸晶粒生长，小尺寸晶粒变小，晶粒尺寸分布更加不均匀。

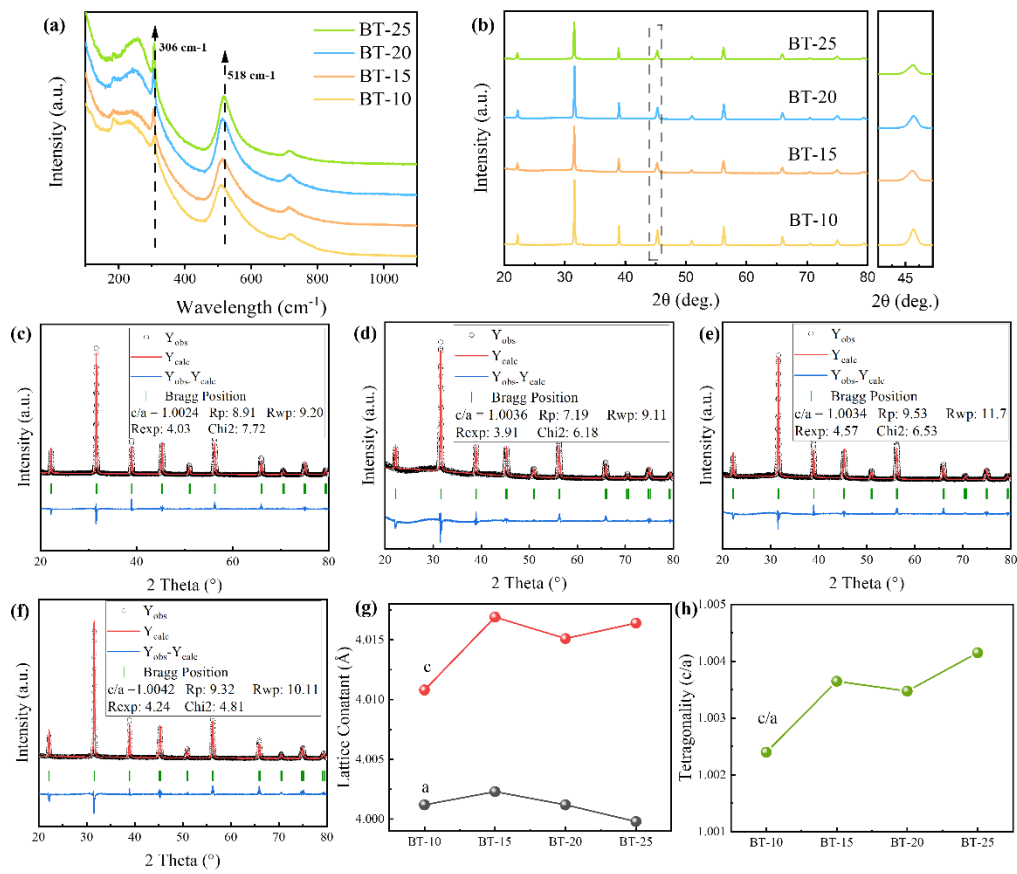


图3 不同原料粒径BT制备陶瓷样品的 (a) 拉曼光谱图; (b) XRD图; (c) BT-10 的XRD精修图 (d) BT-15 的XRD精修图 (e) BT-20 的XRD精修图 (f) BT-25 的XRD精修图; (g) 晶格常数a、c; (h) 四方性c/a

Fig.3 (a)Raman spectra (b) XRD pattern (c) XRD refinement of BT-10(d) XRD refinement of BT-15 (e) XRD refinement of BT-20(f) XRD refinement of BT-25(g)lattice constant (h) tetragonality of ceramic sheets prepared from different particle size raw materials BT

为了解不同粒径 BT 制备出陶瓷样品的相结构，使用拉曼光谱和 XRD 对其进行结构分析。图 3 (a) 为陶瓷样品的拉曼光谱，其中 306 cm^{-1} 处的峰值与 Ti^{4+} 离子自发极化引起的 TiO_6 八面体结构畸变有关，其中 306 cm^{-1} 和 518 cm^{-1} 处的峰值之比可以定性的表征 BT 四方性

错误!未找到引用源。对比之下 BT-10 样品 $I_{306\text{cm}^{-1}}/I_{518\text{cm}^{-1}}$ 比值最弱,说明样品的四方性较弱。图 3 (b) 为样品 XRD 图,其中局部放大图的衍射角为 $44^\circ\sim 46^\circ$ 。XRD 显示各样品均为钙钛矿结构,无第二相。对于四方相 BT 由于其晶胞参数 $c \neq a=b$,在 45° 附近的衍射峰分裂为两个峰,分别代表 (200) 和 (002) 晶面,而四个样品 45° 附近衍射峰无明显分裂,对应于 BT 的 (002) 晶面,表明陶瓷样品具有低四方性,在室温下可能是立方相或伪立方相。对不同样品的 XRD 衍射数据进行精修如图 3 (c) - (f),得到的晶胞参数及 c/a 比如图 3 (g) - (h) 所示,可以看出,随着 BT 原料粉体粒径的增加,陶瓷样品的四方性呈现出增大后减小再增大的趋势,其中 BT-10 的 c/a 最小为 1.0024,原因在于烧结过程中“芯-壳”结构被破坏,形成了具有低四方性的纯“壳”结构。其余样品因形成“芯-壳”结构,“芯”部具有高四方性,故 c/a 比高于 BT-10。BT-20 样品因晶粒尺寸最小,具有较低的四方性,其 c/a 为 1.0034。BT-25 比 BT-15 样品的晶粒尺寸稍大,且 BT-25 的四方性最高,原因在于 BT-25 中使用的 BT 原料颗粒尺寸最大,而掺杂元素进入晶粒内部的扩散路径相比之下最长,“芯”部占比更大,因此四方性最高。

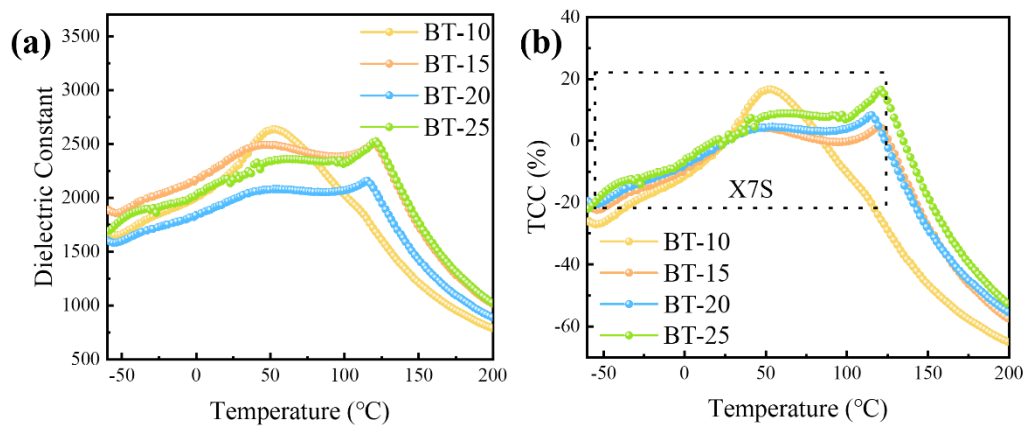


图 4 不同原料粒径BT制备的陶瓷样品的 (a) 介电常数温谱 ; (b) 容温变化率图

Fig 4. Temperature dependence of dielectric constant (a) and Temperature coefficient of capacitance (TCC) curves (b) of ceramic sheets prepared from different particle size raw materials BaTiO₃

图 4 (a) 为不同原料粒径 BT 制备陶瓷样品的介电常数随温度的变化图。在 -60°C 到 200°C 的范围内, BT-10 样品为单个明显的介电峰,而 BT-15、BT-20、BT-25 则呈现出两个明显的介电峰。对 BT 的掺杂改性后,陶瓷晶粒内部成分和内应力发生显著的变化,导致晶粒内部存在不同比例的铁电四方相或者顺电立方相,而不同微区铁电相占比不同具有不同的居里温度,这种现象被称为弥散相变。对于 BT-10 样品而言,其 120°C 附近的居里峰完全消

失，取而代之的是 50 °C 介电峰，通过 TEM-EDS 发现掺杂元素完全扩散进去晶粒内部，使得样品整体发生了弥散相变，从而在介电温谱图上呈现出单一的介电峰；而 BT-15、BT-20、BT-25 样品的两个介电峰，分别为四方相-立方相的相变和弥散相变。BT 陶瓷的介电常数由晶粒内部纯 BT 相—“芯”部和晶界附近伪立方相—“壳”部所贡献^[29,30]。根据 Lichtenecher^[31] 经验公式描述为：

$$\log \varepsilon_{\text{grain}} = V_{\text{core}} \log \varepsilon_{\text{core}} + V_{\text{shell}} \log \varepsilon_{\text{shell}} \quad (1)$$

其中， $\varepsilon_{\text{grain}}$ 代表晶粒的介电常数； $\varepsilon_{\text{core}}$ 和 $\varepsilon_{\text{shell}}$ 分别代表晶粒“芯”部和“壳”部的介电常数； V_{core} 和 V_{shell} 分别代表晶粒“芯”部的体积分数和“壳”部的体积分数。“芯”部的铁电-顺电相变提供居里温度 (T_c) 处的介电常数；而“壳”结构主要贡献低温端的介电常数，并表现出弥散相变的特性。因此随着原料 BT 晶粒尺寸的增大，在相同掺杂含量和烧结工艺的条件下，BT-10 样品扩散路径更短，掺杂元素向晶粒内部扩散更深，形成了纯粹的“壳”结构。而 BT-15、BT-20 和 BT-25 则形成具有不同伪立方相占比的“芯-壳”结构。其中 BT-15 和 BT-25 样品烧结后的平均晶粒尺寸分别为 227 nm 和 252 nm，高于 BT-20 样品的 202 nm，其“壳”部占比更大，且晶粒尺寸更大，因此 BT-15 和 BT-25 样品的介电常数高于 BT-20。对于晶粒尺寸最小的 BT-20，晶粒中低介电常数的伪立方相占比更大，所以其介电常数最小。

图 4 (b) 为不同原料粒径 BT 制备陶瓷样品的容温变化率 (TCC) 图，其公式^[7]为：

$$\text{TCC} = \frac{C_t - C_{25^\circ\text{C}}}{C_{25^\circ\text{C}}} \times 100\% \quad (2)$$

C_t 表示温度为 t 时样品的电容值， $C_{25^\circ\text{C}}$ 表示 25 °C 样品的电容值。容温变化率 (TCC) 曲线能够较好的反应样品的温度的稳定性。从图 4 (b) 中可知，BT-20 和 BT-25 符合规定的 X7S 标准 (在 -55 °C~125 °C 范围介电常数变化在 ±22 % 以内)，而 BT-15 在低温端 -50 °C 附近超出其标准。

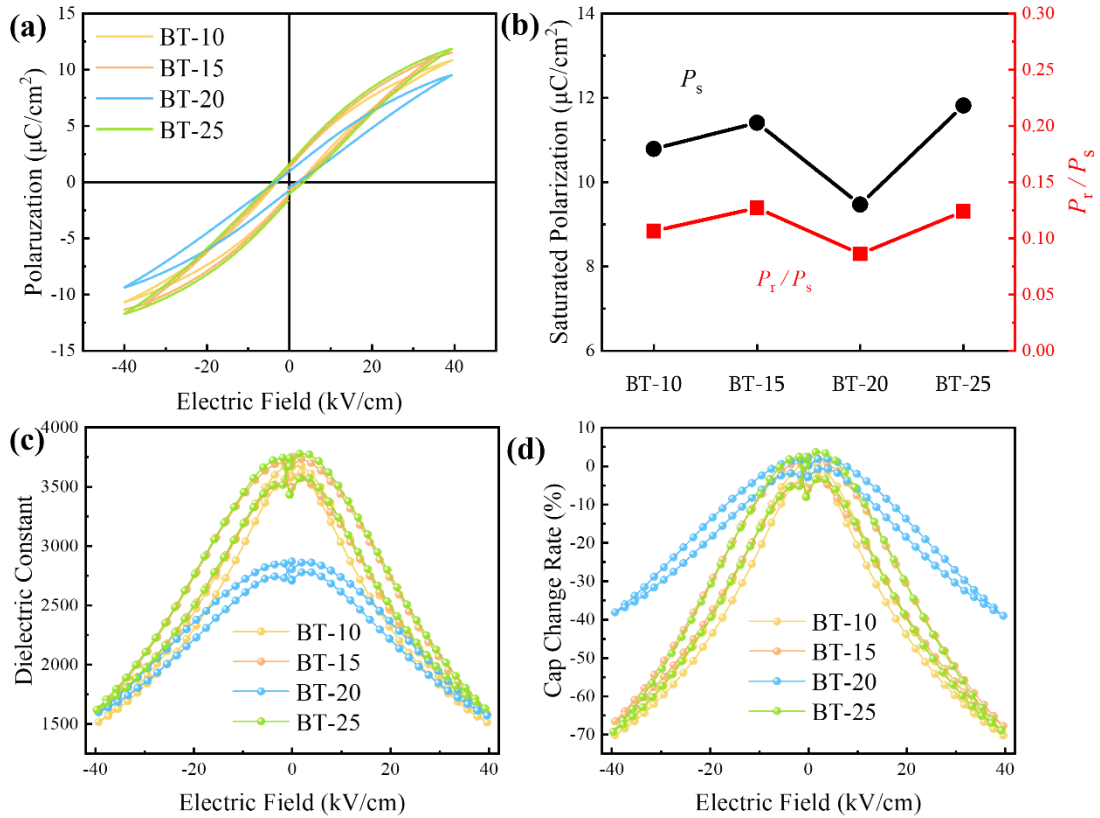


图 5 不同原料粒径BT制备的陶瓷的(a)电滞回线 (b)饱和极化 P_s 和 P_r/P_s , 以及在直流偏置电场下的 (c) 介电常数 (d)介电常数变化率

Fig.5 (a)hysteresis loop and (b) saturated polarization P_s and P_r/P_s of ceramic sheets prepared from different particle size raw materials BaTiO₃ and (c) dielectric constant (d) dielectric constant change rates ceramic sheets prepared from different particle size raw materials BaTiO₃ with different particle sizes under DC bias electric field

铁电材料的电滞回线可以反应介质材料电场和极化的关系,通过研究电滞回线可以得到铁电材料的饱和极化强度 (P_s)、剩余极化强度 (P_r) 和矫顽场 (E_c) 等铁电性能^[32]。图 5 (a) 为样品在 40 kV/cm 的电场条件下测得的电滞回线, BT-10、BT-15、BT-20 和 BT-25 的电滞回线均为细长型的弛豫铁电体曲线, BT-10、BT-15、BT-20 和 BT-25 样品的 P_s 分别为 10.788 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、11.409 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、9.467 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 11.817 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 样品 P_s 大小依次为 BT-25 > BT-15 > BT-10 > BT-20; P_r 分别为 1.148 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、1.449 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、0.815 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 1.465 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 样品 P_r 大小依次为 BT-25 > BT-15 > BT-10 > BT-20。BT-10、BT-15、BT-25 曲线相近, 而 BT-20 样品的 P_s 和 P_r 均为最低。由于 BT-20 样品烧结后的晶粒尺寸最小, 同时在 BT-15、BT-20 和 BT-25 三个样品中其 c/a 比也最低, 而伪立方相 (顺电相) 占比高, 导致其铁电畴对 P_s 的贡献低, 在 Zhu 等人的研究中也出现晶粒尺寸小的样品其 P_s 和 P_r 更低的现象^[11]。电滞回线测得的 P_s 是由铁电畴和晶体内空间电荷极化两部分贡献, 而剩余极化 P_r 表示撤去电场后仍保持取向的铁电畴的贡献。因此可以通过图 5 (b) 所示的 P_r/P_s 来判断样品铁电性的大小,

其中 BT-25 的铁电性最强。

图 5 (c) (d) 为不同直流偏置电压下陶瓷样品的介电常数和介电常数变化率。具有“芯-壳”结构的 BT 陶瓷的介电响应可以看作是“芯”、“壳”和晶界三部分的叠加。BT-20 样品的烧结后的平均晶粒尺寸最小，晶界占比大，同时其四方性低，所以其偏置电场下的介电常数较小，因此变化率也较小。

4 结论

本研究通过使用不同原料粒径的 BT 烧结制备了 $\text{MgO-Ho}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 掺杂的 BT 陶瓷，探讨了固相球磨工艺下，相同掺杂元素的不同原料粒径 BT 对陶瓷样品介电性能的影响。研究表明，BT 原料粒径大小对陶瓷的微观结构、介电常数、铁电性能及直流偏置特性具有显著影响。结果表明，BT-10 (100 nm 原料制备) 样品由于原料比表面积大、表面缺陷多，导致样品掺杂元素扩散更易扩散，形成单一固溶体，造成晶粒异常长大，未能形成“芯-壳”结构。而 BT-15、BT-20 和 BT-25 样品均表现出明显的“芯-壳”结构，介电性能分析表明，BT-10 样品仅呈现单一的介电峰，表现出弥散相变特性；而 BT-15、BT-20、BT-25 样品的介电温谱均表现出两个介电峰，表明其内部存在四方相的“芯”和伪立方相的“壳”共存。“芯-壳”结构的形成增强了陶瓷材料的温度稳定性，BT-20 和 BT-25 样品均符合 X7S 标准。此外，铁电性能测试显示，BT-25 样品拥有最大的 P_s 和 P_r ，同时在直流偏压条件下表现出较优的介电性能稳定性。

综上所述，BT-25 样品在介电性能、铁电性能及温度稳定性方面均表现最佳。同时，对于 100 nm 粒径大小的原料 BT，因为 BT 本身性质随着粒径的减小而发生巨大的变化，想要使 100 nm 粒径大小的 BT 通过掺杂产生“芯-壳”结构需要克服原料的本身问题。本研究结果为 MLCC 性能的优化设计提供了理论支持和技术指导。

参考文献

- [1] 郝晓光. 多层陶瓷电容器用镍内电极浆料的现状与展望[J]. 电子元件与材料, 2017, 36(2):1-5.
Hao XG. Current status and prospect of nickel internal electrode paste for multilayer ceramic capacitors[J]. Electronic components and materials, 2017, 36(2): 1-5.
- [2] Yao FZ, Yuan Q, Wang Q, et al. Multiscale structural engineering of dielectric ceramics for energy storage applications: from bulk to thin films[J]. Nanoscale, 2020, 12(33): 17165-17184.
- [3] 李美娟, 白罗, 张颖, 等. 高电容且稳定钛酸钡基多层陶瓷电容器综述[J]. 中国陶瓷, 2022, 58(2): 7-19.
Li MJ, Bai L, Zhang Y, et al. Review of high-capacitance and stable barium titanate-based multilayer ceramic capacitors[J]. China Ceramics, 2022, 58(2): 7-19.
- [4] 敬文平. 多层陶瓷电容器的技术现状及未来发展趋势[J]. 大众标准化, 2023(20): 86-88.
Jing WP. Technical status and future development trend of multilayer ceramic capacitors[J]. Volkswagen Standardization, 2023(20): 86-88.
- [5] 任艳, 王健, 方栓柱, 等. MLCC 产业现状及质量分析[J]. 电子产品可靠性与环境试验, 2023, 41(1): 84-89.
Ren Y, Wang J, Fang SZ, et al. Analysis of MLCC Industry Status and Quality[J]. Reliability and environmental testing of electronic products. 2023, 41(1): 84-89.
- [6] Mizuno Y, Hagiwara T, Kishi H. Microstructural design of dielectrics for Ni-MLCC with ultra-thin active layers[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2007, 115(6): 360-364.
- [7] 姚国峰. 高温稳定型 MLCC 用介质陶瓷材料的制备、结构与性能研究[D]. 北京: 清华大学, 2012.
Yao GF. Preparation, structure and properties of dielectric ceramic materials for high-temperature stabilized MLCC[D]. Beijing: Tsinghua University, 2012.
- [8] 张亦弛. 化学包覆法制备 BME MLCC 用纳米电介质及电极材料研究[D]. 北京: 清华大学, 2013.
Zhang YC. Study on nanodielectric and electrode materials for BME MLCC prepared by chemical coating method[D]. Beijing: Tsinghua University, 2013.
- [9] 巩会玲. 纳米/亚微米晶钛酸钡基陶瓷及超薄层 MLCC 研究[D]. 北京: 清华大学, 2015.
Gong HL. Research on nano/submicron crystalline barium titanate-based ceramics and ultra-thin layer MLCCs[D]. Beijing: Tsinghua University, 2015.
- [10] Hong K, Lee TH, Suh JM, et al. Perspectives and challenges in multilayer ceramic capacitors for next generation electronics[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(32): 9782-9802.
- [11] Zhu CQ, Cai ZM, Guo LM, et al. Grain size engineered high-performance nanograined BaTiO₃-based ceramics: Experimental and numerical prediction[J]. Journal of American Ceramic Society, 2020, 104(1):273-283.
- [12] Wang XH, Chen RZ, Gui ZL, et al. The grain size effect on dielectric properties of BaTiO₃ based ceramics[J]. Materials Science & Engineering: B. Solid-State Materials for Advanced Technology, 2003, 99(1-3): 199-202.
- [13] Kishi H, Okino Y, Honda M, et al. The Effect of MgO and Rare-Earth Oxide on Formation Behavior of Core-Shell Structure in BaTiO₃[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1997, 36(9): 5954.
- [14] Hennings D, Rosenstein G. Temperature-stable dielectrics based on chemically inhomogeneous

BaTiO₃[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1984, 67(4): 249-254.

[15] Kim CH, Park KJ, Yoon YJ, et al. Formation of Core-Shell Structure of BaTiO₃ Grains in MLCC[C]//2007 Sixteenth IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics. Naracity, Japan: IEEE, 2007: 543-546.

[16] Buscaglia V, Randall CA. Size and scaling effects in barium titanate. An overview[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(11): 3744-3758.

[17] 闫涛. 纳米钛酸钡粉体的制备和性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2006.

Yan T. Preparation and properties of nano-barium titanate powder[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2006.

[18] Zhu CQ, Cai ZM, Xiao MJ, et al. Boosting effective capacitance of nanograined BaTiO₃-based ceramics via a precise core-shell-structure optimization strategy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 984: 174037.

[19] Lin YT, Ou SF, Lin MH, et al. Effect of MgO addition on the microstructure and dielectric properties of BaTiO₃ ceramics[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(4): 3531-3535.

[20] Gong HL, Wang XX, Zhao Q, et al. Effect of Mg on the dielectric and electrical properties of BaTiO₃-based ceramics[J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(21): 6898-6906.

[21] 黄咏安, 路标, 唐振华, 等. 化学包覆法制备 Ho³⁺掺杂钛酸钡基 X8R 细晶陶瓷[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(9): 1265-1271.

Huang YA, Lu B, Tang ZH, et al. Preparation of Ho³⁺-doped barium titanate-based X8R fine-grained ceramics by chemical coating[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 45(9): 1265-1271.

[22] Xiao YZ, Yang YB, Yang S, et al. Simultaneous enhancement of dielectric properties and temperature stability in BaTiO₃ -based ceramics enabling X8R multilayer ceramic capacitor[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2023, 20(6): 3735-3742.

[23] Cheng X, Zhen YC, Xiao MJ, et al. Diffusion and defect chemistry of temperature-stable BaTiO₃-based ceramics: Experiment and theoretical calculations[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2025, 45(1): 116825.

[24] Kishi H, Gotoh T, Morita K, et al. Study of polarization behavior in BaTiO₃-based multilayer ceramic capacitors using AC- and Uni-poling treatment ~ Part 1: Effects of microstructural changes[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2022, 130(12): 913-919.

[25] Kishi H, Inomata Y, Morita K, et al. Study of polarization behavior in BaTiO₃-based multilayer ceramic capacitors using AC- and Uni-poling treatment ~ Part 2: Effects of core phase composition[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2022, 130(12): 920-924.

[26] Kim CH, Park KJ, Yoon YJ, et al. Role of yttrium and magnesium in the formation of core-shell structure of BaTiO₃ grains in MLCC[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28(6): 1213-1219.

[27] Mccoy MA, Lee WE, Grimes RW. Analysis of Planar Defects in Nb₂O₅-and Bi₂O₃-doped BaTiO₃ Ceramics[J]. *Journal of Materials Science*, 1998, 33(24): 5759-5771.

[28] Dong Y, Zhang D, Li D, et al. Control of Ostwald ripening[J]. *Science China Materials*, 2022, 66(3): 1249-1255.

[29] Garg R, Senyshyn A, Boysen H. Structure of the noncubic phase in the ferroelectric state of Pr-substituted SrTiO₃[J]. *Physical review B*, 2009, 79(14): 144122:1-144122:6.

- [30] Bokov AA, Ye ZG. Recent progress in relax or ferroelectrics with perovskite structure[J]. Journal of Materials Science, 2006, 41(1): 31-52.
- [31] Hennings D, Schreinemacher H. Temperature dependence of the segregation of calcium titanate from solid solutions of (Ba, Ca)(Ti, Zr)O₃ and its effect on the dielectric properties[J]. Materials Research Bulletin, 1977, 12(12): 1221-1226.
- [32] 钟维烈. 铁电体物理学[M]. 北京:第一版. 科学出版社, 1996.1-3.
Zhong WL. Physics of ferroelectrics[M]. Beijing: First Edition. Science Press, 1996.1-3.