

不同还原气氛烧结 BaTiO₃ 基陶瓷的性能研究

许周怡^{1,2} 张凡¹ 张蕾^{1*} 于杰³ 曹秀华⁴ 付振晓⁴ 孙蓉¹

1 (中国科学院深圳先进技术研究院 深圳 518055)

2 (中国科学技术大学纳米科学技术学院 苏州 215123)

3 (昆明理工大学材料科学与工程学院 昆明 650093)

4 (广东风华高新科技股份有限公司先进材料和电子元器件国家重点实验室 肇庆 526060)

摘要: 随着片式多层陶瓷电容器 (MLCC) 内电极材料从贵金属被镍等贱金属替代, 烧结过程需在还原气氛下进行。该文研究了在不同还原气氛下烧结的 Mn 掺杂 BaTiO₃ 基陶瓷的性能, 探讨了 H₂/N₂ 比例变化对介电性能和可靠性的影响。通过固相法制备了不同还原气氛下的样品, 并通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、拉曼光谱和 X 射线光电子能谱 (XPS) 等方法对样品进行了微观结构和性能表征。研究发现, 极化机制会影响 BaTiO₃ 基陶瓷的介电性能和可靠性。具体而言, 随着还原气氛的增强, 极化机制从缺陷载流子的短程跳跃极化逐渐转变为长程跃迁极化, 从而影响了陶瓷的介电常数、介电损耗和绝缘电阻率。实验结果表明, 在 1.5% H₂/98.5% N₂ 气氛下烧结的样品 (S2) 表现出较高的介电常数、较低的介电损耗以及较好的绝缘性能, 展示出更好的综合性能。此外, 成功制备了介质层厚为 0.9 μm 的 BaTiO₃ 基 MLCCs, 其容温系数 (TCC) 符合 X6S 标准。该研究为提升 BME-MLCCs 介电性能与可靠性提供了理论和技术指导。

关键词 还原气氛; 锰掺杂; 介电性能; 可靠性

中图分类号: doi: 10.12146/j.issn.2095-3135.20241201004

Study on the properties of BaTiO₃-based ceramics sintered in different reducing atmospheres

XU Zhouyi^{1,2} ZHANG Lei^{1*} YU Jie³ CAO Xiuhua⁴ FU Zhenxiao⁴ SUN Rong¹

¹(Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

²(Nano Science and Technology Institute, University of Science and Technology of China, Suzhou 215123, China)

³(Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China.)

⁴(State Key Laboratory of Advanced Materials and Electronic Components, Guangdong Fenghua Advanced Technology Holding Co., Ltd, Zhaoqing 526060, China)

*Corresponding author: zhanglei@siat.ac.cn; rong.sun@siat.ac.cn

来稿日期: 2024-12-01 修回日期: 2025-03-18

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB380740); 国家自然科学基金(51802142); 广东省自然科学基金(2022A1515012604); 新型电子元器件与材料国家重点实验室(FHR-JS-202011012); 先进电子元器件联合创新中心(EHR-JS-202103001)。

作者简介: 许周怡, 硕士研究生, 研究方向为多层陶瓷电容器; 张凡, 硕士研究生, 研究方向为功能陶瓷材料; 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。

Abstract As the internal electrode materials in multilayer ceramic capacitors (MLCCs) are increasingly being replaced by base metals such as nickel instead of precious metals, the sintering process must be conducted in a reducing atmosphere. This work investigates the properties of Mn-doped BaTiO₃-based ceramics sintered under different reducing atmospheres, exploring the effect of varying H₂/N₂ ratios on dielectric performance and reliability. BaTiO₃-based ceramics were prepared using the solid-phase method under different reducing atmospheres. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were employed to characterize the microstructure and properties of the samples. The study found that the polarization mechanism significantly affects the dielectric performance and reliability of BaTiO₃-based ceramics. Specifically, as the reducing atmosphere intensifies, the polarization mechanism transitions from short-range defect dipole polarization to long-range defect carrier polarization, impacting the dielectric constant, dielectric loss, and insulation resistance. The sample sintered under 1.5% H₂/98.5% N₂ (S2) exhibited the highest dielectric constant, lowest dielectric loss, and best insulation resistance, demonstrating excellent overall performance. Additionally, BaTiO₃-based MLCCs with thickness of 0.9 μm and the TCC of X7R were successfully fabricated. This work provides theoretical and technical guidance for improving the dielectric performance and reliability of BME-MLCCs.

Keywords: reducing atmosphere; Mn doping; dielectric properties; reliability

Funding: This work is supported by National Key Research and Development Program of China (2022YFB380740), National Science Foundation of China (51802142), Natural Science Foundation of Guangdong Province(2022A1515012604), State Key Laboratory of Key Materials and Processes for New Electronic Components (FHR-JS-202011012) and Joint Innovation Centre for Advanced Electronic Components (FHR-JS-202103001).

1 引言

多层陶瓷电容器(MLCC)作为电子行业中的重要元件,因其高电容量、低介电损耗和高击穿强度^[1-3]而被广泛应用于各种电子设备。MLCC的基本构造是将介电陶瓷材料与内部电极层交替堆叠,并通过高温共烧工艺形成紧密的层状结构。传统的MLCC内部电极材料通常采用昂贵的银钯(Ag-Pd)合金^[4-5]。随着MLCC的小型化和高容量化的发展,MLCC内电极的成本不断增加。因此,为降低生产成本,镍等低成本贱金属逐渐被用作替代电极材料,因此相应的MLCC也被称为贱金属电极多层陶瓷电容器(BME MLCC)^[6-9]。然而,由于镍的氧化特性,Ni-MLCC须在还原气氛烧结,但这会导致在钛酸钡(BaTiO₃)晶格中Ti⁴⁺被还原成Ti³⁺。同时,形成大量的自由电子和氧空位,使介电性能和绝缘特性显著降低^[10-14]。因此,近年来在还原气氛下对BaTiO₃的掺杂改性研究已成为一个备受关注的研究领域。

为了改善BaTiO₃基陶瓷的介电性能并降低介电损耗,锰(Mn)已作为一种掺杂剂添加到BT陶瓷中^[15-18],Mn在取代BaTiO₃晶格中的Ti⁴⁺时表现出不稳定的化合价,从Mn²⁺、Mn³⁺到Mn⁴⁺。这归因于多价离子掺杂的BaTiO₃陶瓷表现出一种受体掺杂机制,可有效抑制Ti⁴⁺的还原。同时,Mn的掺入可以形成结构稳定的缺陷偶极子,减少载流子的迁移从而抑制绝缘电阻的恶化^[19-20]。Huang等^[21]通过XRD研究了Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃陶瓷中Mn价态的形成及其作用机制。研究结果显示,在Mn掺杂浓度低于0.3 mol%时,以Mn³⁺离子为主,形成缺陷偶极子[2Mn_{Ti}³⁺ - V_O];而在较高的掺杂浓度下,Mn⁴⁺离子占主导地位,形成缺陷[Mn_{Ti}⁴⁺],无法吸引氧空位。Tkach等^[22]研究了在空气、氧气和还原气氛下烧结的Mn掺杂钛酸锶陶瓷的微观机制,发现Mn²⁺离子的偏心位移与介电弛豫行为密切相关,且烧结气氛对锰的掺杂位置和介电性能有显著影

响。Lin Zhang 等^[23]通过研究不同烧结气氛对 $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 陶瓷的结构和电性能的影响发现氧气气氛可以减少氧空位并提高 Ti 离子价态。此外, 烧结气氛影响导电机理, Mn 掺杂的陶瓷表现出更高的电阻率, 主要归因于不同氧分压下 Mn 离子价态的变化。然而, 迄今为止, 针对还原气氛烧结改性 BaTiO_3 基介电材料介电性能和可靠性的系统研究尚少, 相关作用机理仍需进一步完善。

因此, 本文制备了不同还原气氛下烧结的 Mn- BaTiO_3 基介电陶瓷样品, 研究了不同 H_2/N_2 比例气氛对掺杂量 0.3 mol%MnO₂ 的 BaTiO_3 基陶瓷的微观形貌、介电性能和可靠性的影响。在不同还原气氛下烧结, 其极化机制会有所差异, 对介电性能和可靠性会有不同的影响。此外, 通过制备 BaTiO_3 基 MLCCs 进一步研究了烧结气氛对介电性能和可靠性的影响。本研究预计可为进一步提高 MLCCs 的性能和可靠性提供指导。

2 实验方法

2.1 样品制备

本研究选用商业 BaTiO_3 (粒径 $D_{50}=250$ nm, 纯度 99.9%, 山东国瓷功能材料股份有限公司)和 MnO_2 (粒径 $D_{50}=50$ nm, 纯度 99.9%, 深圳比克新材料科技有限公司)为原料。通过常规固相法在不同 H_2/N_2 比例气氛(1.0 % $\text{H}_2/99.0$ % N_2 、1.5 % $\text{H}_2/98.5$ % N_2 、3.0 % $\text{H}_2/97.0$ % N_2)下制备了 $\text{BaTi}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$ 介电陶瓷。将原料粉末按化学计量比称重并混合后, 加入乙醇, 使用 3 mm 氧化锆珠进行球磨 24h, 然后将球磨后的浆料在 100°C 下干燥 24h。随后, 将所需样品粉体加入聚乙烯醇(PVA, 浓度 8%)作为粘合剂造粒, 并压制成圆片形陶瓷生胚(直径为 8mm, 厚度为 1mm)。生胚在不同 H_2/N_2 比例气氛(1.0 % $\text{H}_2/99.0$ % N_2 、1.5 % $\text{H}_2/98.5$ % N_2 、3.0 % $\text{H}_2/97.0$ % N_2)下于 1250°C 烧结 1h, 然后对三款样品进行抛光并镀银, 并在 750°C 下烧制 0.5h, 最终可得到三款不同的烧结样品。将不同还原气氛下烧结后样品进行编号: S1、S2 和 S3。

同样地, 按照化学计量比称量粉末, 加入二元溶剂和分散剂, 使用 ZrO_2 球进行球磨 24h。随后, 在粉体中添加聚乙烯丁醛(PVB)和邻苯二甲酸二丁酯(DBP), 并均匀混合以制备陶瓷浆料, 然后通过流延工艺制备成陶瓷膜片。在陶瓷膜片上采用丝网印刷技术印刷 Ni 电极, 并然后将其叠层、压合并裁切成所需尺寸。将这些陶瓷膜片在 600 °C 下加热以去除陶瓷膜片中的有机物质, 然后在 1220 °C 下于 1.5 % $\text{H}_2/98.5$ % N_2 的还原气氛中烧结 1h, 并将样品在 900 °C 下于 N_2 气氛中进行再氧化和退火。最终, 制备了 0603DS226M4R0 型多层陶瓷电容器(MLCCs)样品。

2.2 样品表征

利用 X 射线衍射仪(D8 Advance, Bruker, 德国), 在 20~80°范围内以 2 °/min 的速率对样品的相结构进行检测。使用共聚焦拉曼光谱仪(LabRAM HR Evolution, HORIBA, 日本)在 100 cm^{-1} -1100 cm^{-1} 的波数范围内进行 Raman 测试。在陶瓷片表面进行热腐蚀和喷金处理, 然后使用场发射扫描显微镜(Apreo 2 SEM, ThermoFisher Scientific, 捷克)观察样品的微观结构和

晶粒尺寸分布。利用 X 射线光电子能谱仪(PHI Versoprobe 5000 III, ULVAC, 日本)获得 O 元素和 Ti 元素的价态谱。使用宽频介电测试仪(Alpha-A, Novocontrol GmbH, 德国), 在-60-200°C 的实验温度范围内进行介电常数和介电损耗随温度变化的测试。采用铁电材料测试仪(Precision Multiferroic II, Radiant, 美国), 在施加频率为 1000 Hz 下进行电滞回线的测试。使用宽频介电测试系统 (Novocontrol, Concept 41, 德国), 设置输出电压为 1 V, 频率范围为 10^2 - 10^6 Hz, 测量样品在 450 °C-650 °C 温度范围内的复阻抗图谱。使用高低温介电参数仪(PK-CPT1705, PolyK, 美国)测量样品的介电常数随直流偏置场的变化曲线。使用高阻计(E2985A, Keithley, 美国)测量样品的绝缘电阻以评估其老化性能。利用程控耐压测试仪(CS9912BX, 长盛, 中国), 在器件两端施加增压速率为 2 V/s 的直流电压, 当通过电流值达到 2 mA 时, 记下此刻的击穿电压, 重复多次后, 根据 Weibull 击穿分布计算击穿电场强度。

3 结果与讨论

为了分析不同还原气氛烧结对 BaTiO₃ 陶瓷相结构的影响, 在 20~80°下测试了三款样品的 XRD 图谱, 如图 1(a)所示, 从图中可以看出三个样品都具有典型的钙钛矿结构, 主晶相为四方相(PDF#83-1878), 无第二相产生, 并且随着 H₂/N₂ 比例增加, 样品中(002)和(200)两个特征峰逐渐趋于一个衍射峰, 证明样品从四方相转变为立方相。如图 1(b)所示, 后续通过进行 XRD 精修得出样品的四方性(c/a)和晶胞体积。随着 H₂/N₂ 比例增加, c/a 逐渐降低, 即 S₁>S₂>S₃, 与图 1(a)特征峰的变化趋势相同。晶胞体积的变化归结于烧结过程中不同价态 Mn 离子半径, 由于 Mn⁴⁺离子的强还原性, Mn³⁺和 Mn²⁺离子通常共存于在还原气氛中烧结的陶瓷中^[24]。此外, 还原气氛会增加样品内部的氧空位引起晶格畸变^[25]。Peng W 等人^[26]研究了不同气氛下烧结的 Mn 掺杂的 BaTiO₃ 基陶瓷, 同样发现了上述现象。因此, 晶胞体积出现增加趋势: S₁<S₂<S₃, 这是由于陶瓷样品内部低价 Mn 离子的含量和氧空位急剧增加导致的。

如图 1(c)所示, 在 100 cm^{-1} - 1100 cm^{-1} 的波数范围内研究了三款样品的拉曼光谱。从图中可以看出, 三款样品均属于典型的 BaTiO₃ 主要拉曼特征。BaTiO₃ 的 720 cm^{-1} 振动模式是其四方相的特征峰^[27-29], 当样品从四方相向立方相转变时, 该振动模式会逐渐减弱。正如图 1(c)所示, 随着 H₂/N₂ 比例的增加, 720 cm^{-1} 的振动模式逐渐变宽且减弱, 即 S₁>S₂>S₃, 这表明样品的晶体结构正在逐渐向立方相转变。

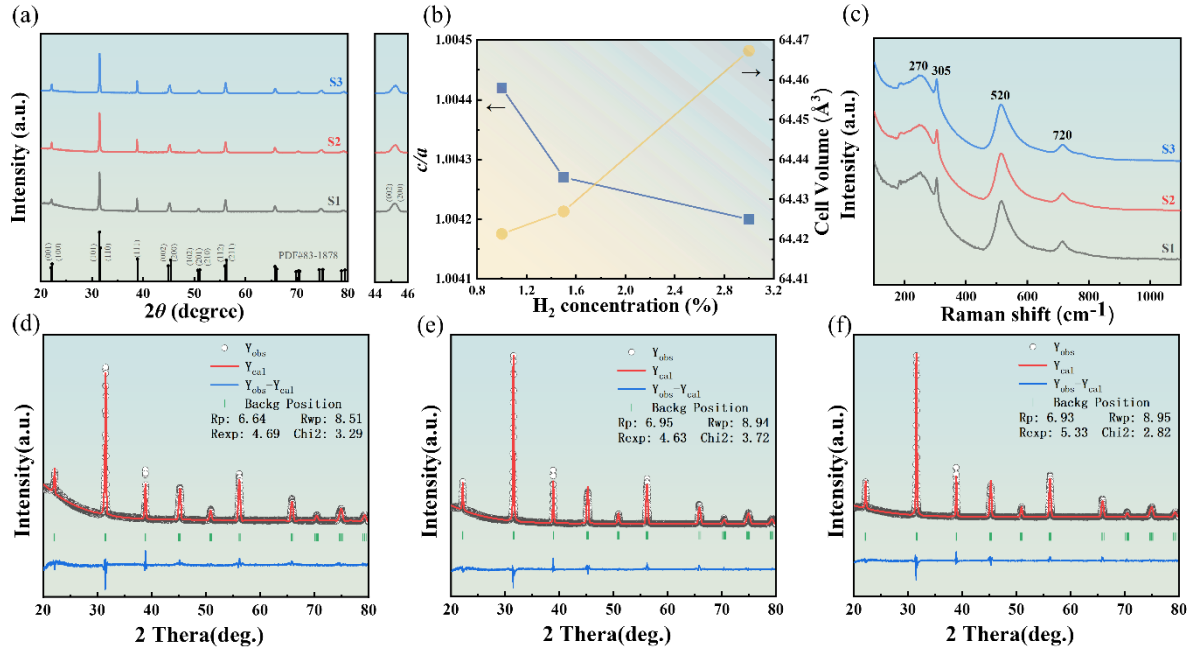


图 1 三款样品的 XRD 光谱、c/a 和晶胞体积：(a) $2\theta=20-80^\circ$ ；(b) c/a 和晶胞体积；(c) 拉曼光谱图；XRD 精修图：(d) S1 (e) S2 (f) S3

Fig. 1 XRD spectra, c/a, and unit cell volume of three samples: (a) $2\theta=20-80^\circ$; (b) $2\theta=44-46^\circ$; (c) c/a and cell volume; XRD refinement patterns: (d) S1 (e) S2 (f) S3

如图 2(a)-(c)所示是三种不同还原气氛下烧结样品抛光热腐蚀后的扫描电镜图。如图 2(d)-(f)所示是所有烧结样品的晶粒尺寸分布图及平均晶粒尺寸。随着 H_2/N_2 比例增加，晶粒尺寸逐渐增大，即 $S1 < S2 < S3$ ，这与 XRD 分析结果一致。造成这种现象的原因可能是由于烧结气氛的还原性增强，晶界处的阶跃自由能逐渐降低，导致晶粒尺寸逐渐增大^[30]。

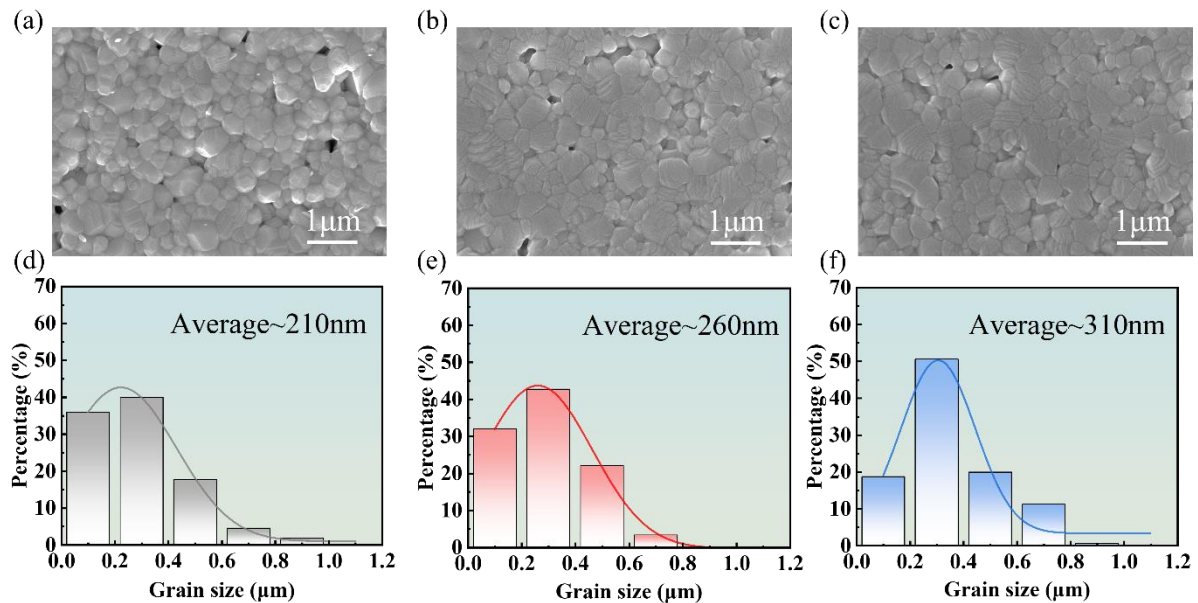


图 2 样品的 FESEM 图像：(a) S1 (b) S2 (c) S3；样品的晶粒尺寸分布：(d) S1 (e) S2 (f) S3

Fig. 2 SEM images of samples: (a) S1 (b) S2 (c) S3; Grain size distribution of samples: (d) S1 (e) S2 (f) S3

如图 3(a)-(c)所示拟合了三种样品的 O 1s XPS 光谱。在还原气氛下，掺杂 Mn 的 BaTiO₃ 陶瓷会发生一系列反应，如反应(1-4)所示。根据缺陷方程式，在还原气氛中烧结可能会出现自由电子和氧空位。如图 3(d)所示，随着 H₂/N₂ 比例增加，氧空位含量不断增加，由于电荷补偿机制，样品内部会产生其它缺陷载流子。因此，随着 H₂/N₂ 比例增加，样品内部氧空位等缺陷载流子越来越多，使得样品内部从载流子短程跃迁转变成程跃迁^[31]。

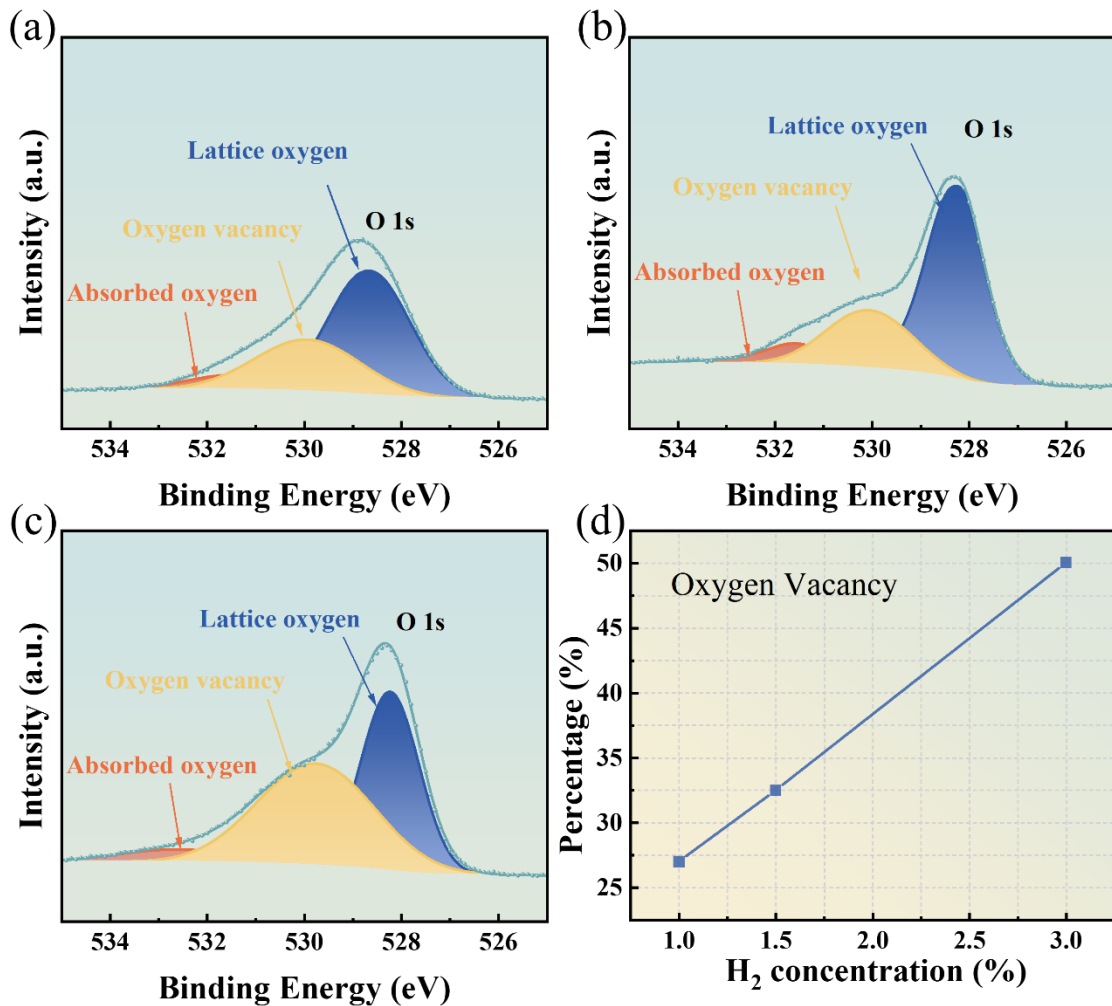


图 3 所有样品的 O 1s XPS 光谱：(a)S1 (b)S2 (c)S3；(d)所有样品的氧空位含量比较

Fig. 3 O 1s XPS spectra of all samples: (a) S1 (b) S2 (c) S3; (d) Comparison of oxygen vacancy content in all samples

如图 4(a)-(b)所示, 为了研究不同还原气氛烧结对陶瓷样品介电性能的影响, 对三种样品进行了介电常数和介电损耗随温度变化的测试。如图 4(c)所示, 为了更加清晰地分辨在不同还原气氛烧结样品介电常数和介电损耗的变化趋势, 将三种样品在室温和 1kHz 的频率下介电常数和介电损耗进行了汇总处理成点线图的形式。样品在室温下的介电常数和介电损耗如表 1 所示。由表 1 中可知, 随着 H_2/N_2 比例增加, 介电常数先增后减, 介电损耗先减后增。介质材料内部构成的缺陷偶极子会捕获自由电子形成短程跳跃极化现象, 使得介质材料具有高温稳定性。然而, 自由电子的长程跃迁过程会使介质材料绝缘性能下降和介电损耗大幅度增加^[32]。相对于 S1 样品来说, S2 样品介电常数增加且介电损耗降低, 这表明样品内部出现新的极化机制: 晶粒内部氧空位缺陷的短程跳跃。 $BaTiO_3$ 中 Ti^{4+} 被还原成 Ti^{3+} , 所产生的自由电子和氧空位缺陷载流子, 而 Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 会进一步和氧空位构成缺陷偶极子束缚自由电子, 在晶粒内部发生短程跳跃极化从而增加了陶瓷的介电常数。而随着 H_2/N_2 比例进一步增加, S3 样品介电常数减小且介电损耗出现增大的趋势, 说明 S3 样品出现长程跃迁极化机制。

如图 4(d)-(e)所示对三种样品进行了随交流偏置场介电常数及介电常数变化率测试。如图 4(d)所示为三种样品在室温和 1 kHz 下进行的介电常数随交流偏置场的变化曲线。同样可以看出在低交流电场条件下, S1 样品介电常数最小约为 3000, 高于纯 $BaTiO_3$ 陶瓷在低交流电场下介电常数(低于 1000)。说明不同还原气氛烧结的陶瓷样品介电常数除了晶格畸变所贡献外, 可能还存在可逆畴的贡献。从图中可以看出, 在低交流电场范围内(低于 $1.5 V/\mu m$), 介电常数: $S3 < S1 < S2$, 随着 H_2/N_2 比例增加, 陶瓷样品介电常数先增后减, 这与之前测试介电温谱结果相一致, 即对应于可逆畴密度也是先增大后略微减小。如图 4(e)所示, 综合陶瓷样品介电常数变化率峰值高低及所受电场值大小的影响, 可得随着 H_2/N_2 比例增加, 介电常数变化率峰值增大且对应电场逐渐减小, 即可对应于陶瓷样品的不可逆畴密度变化趋势趋于平稳。这可能是由于 H_2/N_2 比例增加导致陶瓷样品内部自由电子和氧空位等缺陷对畴的“钉扎”作用趋于稳定状态, 导致可逆畴含量减少, 不可逆畴含量增多, 因而受低场影响小, 高场影响大。如图 4(f)所示是不同还原气氛下烧结陶瓷样品在室温, 电场 $2.5 V/\mu m$ 条件下进行的 $P-E$ 测试。从图中可以看出, 随着 H_2/N_2 比例增加, 陶瓷样品电滞回线的最大极化强度 P_{max} 先增后减, 即 $S3 < S1 < S2$, 其变化趋势和介电常数结果相一致。而三个样品的矫顽场 E_c 基本一致, 可能的原因是三款样品缺陷偶极子含量过高。

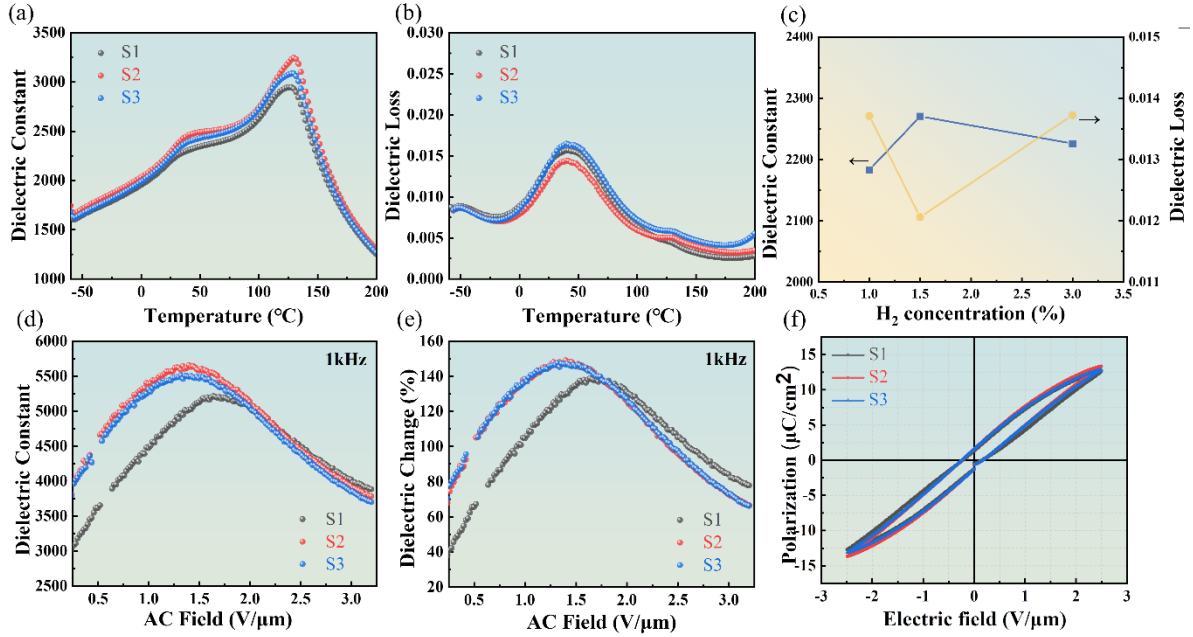


图 4 三款样品的介电性能和铁电性能：(a)-(b)介电常数和损耗随温度的变化；(c)介电常数和损耗的比较；(d)-(e)介电常数和介电常数变化率对交流电场的依赖性；(f)电滞回线

Fig. 4 The dielectric properties and Ferroelectric properties of three samples: (a) - (b) Changes in dielectric constant and loss with temperature; (c) Comparison of dielectric constant and loss; (d) - (e) The dependence of dielectric constants and dielectric constant change rate on AC electric field; (f) Hysteresis loops of all samples (P - E)

表 1 样品在 25°C,1kHz 的介电常数和介电损耗

Table 1 Dielectric constant and loss of S1-S4 at 25 °C and 1kHz

样品编号	介电常数	介电损耗
S1	2183	0.01371
S2	2270	0.01206
S3	2226	0.01372

如图 5(a)-(c)所示为 450 °C-650 °C 温度范围内三种样品的复阻抗图谱。如图 5(d)所示，根据阻抗数据拟合了晶粒晶界氧空位迁移激活能大小。如图 5(e)所示为绝缘电阻率随 H₂/N₂ 比例增加变化的曲线。当 H₂/N₂ 比例增加时，S2 样品中 E_a 显著增加，表明晶界对缺陷载流子长程跃迁起到了更好的抑制作用。因此，S2 内部氧空位的短程跳跃极化占主导地位，这是高介电常数的主要来源。Wang 等人^[31]在 Mn 掺杂钛酸钡陶瓷的研究中指出，陶瓷内部的缺陷偶极子会抑制载流子的长程跃迁，导致陶瓷具有高绝缘性能。因此，与 S1 相比，S2 晶界处的绝缘电阻率增加，这是因为长程跃迁减弱而氧空位短程跳跃极化增强，从而导致可靠性增强。在当 H₂/N₂

比例更高时，S3 样品中的晶界处氧空位激活能 E_a 下降，促进了载流子的迁移，使得自由电子和氧空位缺陷在晶界的长程跃迁更加显著，会导致介电常数的增加，但同时载流子的自由迁移会导致材料的导电性增强，降低绝缘电阻。晶粒晶界氧空位迁移激活能大小可以通过 Arrhenius 公式(5)来计算^[33]：

$$R=R_0 \exp \frac{E_a}{kT} \quad (5)$$

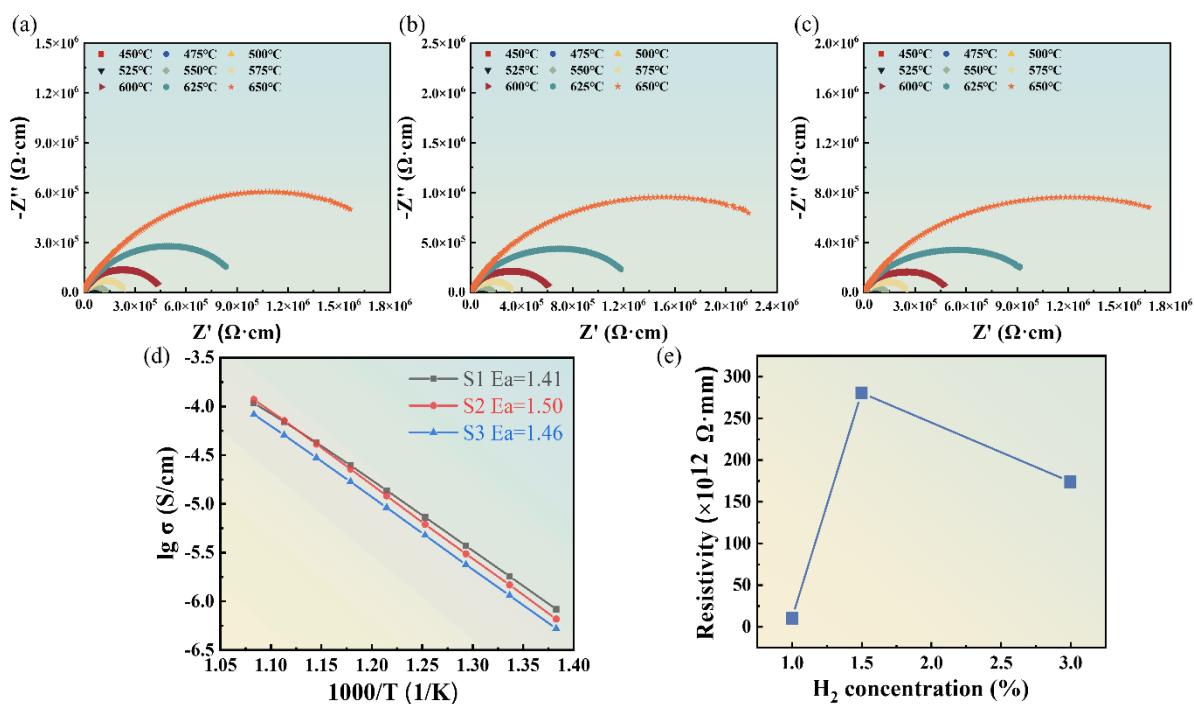


图 5 所有样品在不同温度下的复阻抗谱：(a)S1 (b)S2 (c)S3；(d)样品在 1kHz 下 $\lg \sigma$ 和 $1000/T$ 在不同温度下的关系；(e)样品的绝缘电阻率

Fig. 5 Complex impedance spectra of all samples at different temperatures: (a) S1 (b) S2 (c) S3; (d) The relationship between $\lg \sigma$ and $1000/T$ at different temperatures for all samples at 1kHz; (e) The curves of the insulation resistivity of all samples

在上述讨论中，在 1.5% H_2 /98.5% N_2 的还原气氛下烧结的 S2 样品表现出较好的综合性能。因此，如图 6(a)所示为在 1.5% H_2 /98.5% N_2 的还原气氛下制备的 0603DS226M4R0 型多层陶瓷电容器(MLCCs)样品，其介质层厚为 0.9 μm 。图 6(b)-(c)显示了该型号 MLCCs 器件具有较为致密的内部结构，其电极层具有良好的连续性。如图 6(d)所示，器件的容温系数 (TCC) 符合 X6S 标准，即在 -55~105 $^\circ\text{C}$ 温度范围内，其电容相对于室温的变化率在 $\pm 20\%$ 以内。此外，图 6(e)展示了器件的介电常数随不同频率和温度变化的情况，可以看到低温区域介电常数表现出对频率的依赖性，频率越高介电常数越小，说明该样品属于弛豫铁电体，该现象被称为频率色散效应。图 6(f)显示了器件在不同温度和 120 Hz 频率下的直流偏置特性。随着温度逐渐趋于居里温度，介质层 BT 越来越趋于顺电相，介电常数的下降明显减小，并且器件的偏置特性较好，即随着偏置电场增加，介电常数下降较为缓慢，这主要是由其较小的晶粒尺寸导致的。如图 6(g)-(h)为 MLCCs 器件在 260-400 $^\circ\text{C}$ 范围

内的高温阻抗谱测试结果,并对器件进行高加速寿命测试(HALT)后发现,在加压时间为1h左右,绝缘电阻显著下降。器件的老化特性与堆叠层数和电极粗糙度有关。通过 Weibull 分布拟合得到的器件的击穿电压,如图 6(i)所示,击穿电压高达 $49.32 \text{ kV}/\mu\text{m}$ 。总体而言,在 $1.5\% \text{H}_2/98.5\% \text{N}_2$ 的还原气氛下烧结的 MLCCs 器件性能较好,为后续 MLCCs 的性能提升提供了重要的参考依据。

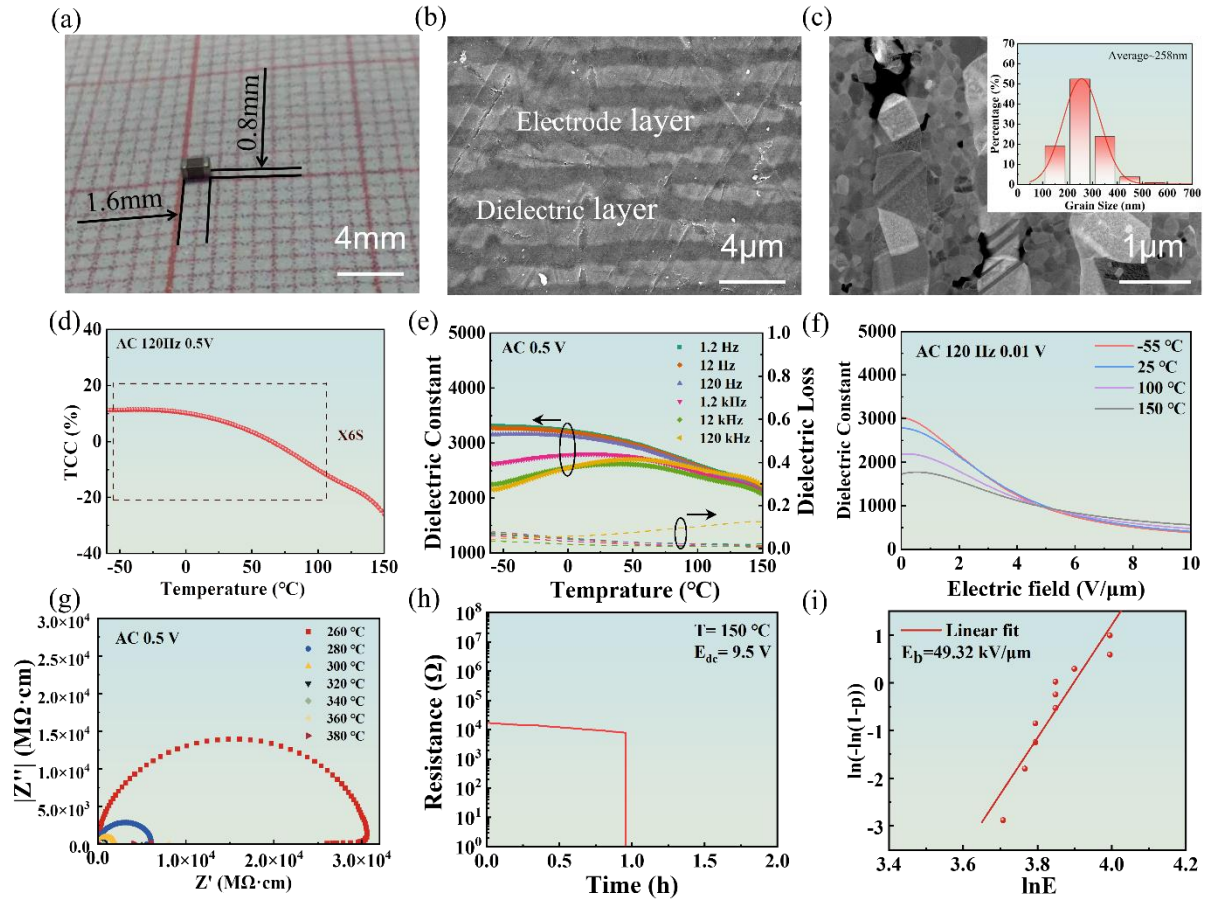


图 6 (a) 0603DS226M4R0 型 MLCCs 器件外观; (b) SEM 图像; (c) TEM 图像和晶粒尺寸分布图; (d)TCC; (e)不同频率下器件的介电常数温度特性曲线; (f)不同温度下器件的直流偏置特性曲线; (g)高温阻抗谱; (h) HALT 曲线; (i)击穿特性曲线

Fig. 6 (a) Appearance of MLCCs device with model 0603DS226M4R0; (b) SEM images; (c) TEM images and grain distribution maps; (d)TCC; (e) Temperature dependent dielectric temperature spectra of MLCCs devices at different frequencies; (f) DC bias characteristics curves of MLCCs devices at different temperatures; (g) High temperature impedance diagram; (h) HALT curve; (i) Breakdown characteristics curve

4 结论

综上所述,本文通过在不同还原气氛($1.0\% \text{H}_2/99.0\% \text{N}_2$ 、 $1.5\% \text{H}_2/98.5\% \text{N}_2$ 、 $3.0\% \text{H}_2/97.0\% \text{N}_2$)烧结制备了 $0.3 \text{ mol}\% \text{MnO}_2$ 掺杂的 BaTiO_3 陶瓷。研究了 H_2/N_2 不同比例的还原气氛烧结对陶瓷样品介电性能和可靠性的影响。结果显示:在不同还原气氛烧结样品都

表现出单一的钙钛矿结构。此外，随着 H₂/N₂ 比例增加，四方性逐渐降低且 H₂/N₂ 比例与晶粒尺寸成正比关系。通过缺陷载流子分析不同还原气氛烧结样品的极化机制时发现，随着 H₂/N₂ 比例增加，样品内部的极化机制会从缺陷载流子的短程跃迁极化机制突破晶界势垒发展成为缺陷载流子长程跃迁极化机制。当晶粒内部出现短程跃迁极化机制时，产生的缺陷载流子可以更好的抑制自由电子和氧空位等缺陷进行长程跃迁，可靠性能较佳。因此，在 1.5 %H₂/98.5 %N₂ 的还原气氛下烧结的 S2 样品表现出较好的综合性能，即较高的介电常数 ($\epsilon_r=2270$)、较小的介电损耗 ($\tan\delta=0.01206$) 和较大的绝缘电阻率 ($\rho_v=2.81\times 10^{14} \Omega\cdot\text{mm}$)。此外，成功制备出满足 X6S 标准的 BaTiO₃ 基 MLCCs 器件。该研究对进一步提升 BME-MLCCs 的性能具有重要科学意义。

参 考 文 献

- [1] Zhang W, Yang J, Wang F, et al. Enhanced dielectric properties of La-doped_{0.75}BaTiO_{3-0.25}Bi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O₃ ceramics for X9R-MLCC application - ScienceDirect[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(4):4486-4492.
- [2] Randall C A, Yousefian P. Fundamentals and practical dielectric implications of stoichiometry and chemical design in a high-performance ferroelectric oxide: BaTiO₃[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(4): 1445-1473.
- [3] Cai Z, Cheng L, Huang X, et al. Thermal stability of dielectric properties of Dy-doped BaTiO₃ for application in the ultra-thin multilayer ceramic capacitors[J]. *Ceramics International*, 2024.
- [4] Salimkhani H, Fulanović L, Widenmeyer M, et al. Ag-only inner electrode Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-based X9R MLCC: achieving high performance and cost efficiency[J]. *Journal of Materials Science*, 2024: 1-11.
- [5] Yoon S H, Kim M Y, Kim D. Correlation between tetragonality (c/a) and direct current (dc) bias characteristics of BaTiO₃-based multi-layer ceramic capacitors (MLCC)[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(27): 9373-9381.
- [6] Tan J, Wang P, Huang R, et al. Stability and reliability of BaTiO₃-based MLCCs with high dielectric by rare-earth doping: an insight from domain-engineering[J]. *Applied Physics A*, 2024, 130(8): 1-11.
- [7] Xiao M, Zhen Y, Zhu C, et al. Effect of Ho-Dy co-doping on the electrical properties and reliability of BaTiO₃-based nanoceramics for Base Metal Electrode Multilayer Ceramic Capacitor[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, 106(10): 5898-5906.
- [8] Xiong H, Pengfei W, Lei Z, et al. Enhanced reliability of ultra-thin multilayer ceramic capacitors (MLCCs) based on re-oxidation process[J]. *Journal of Materials Science. Materials in Electronics*, 2023, 34(19): 1463.
- [9] Zhang F, Tan J, Wang P, et al. Defect dipole engineering enhanced the dielectric performance and reliability of Mn-doped BaTiO₃-based multilayer ceramic capacitor[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(20): 38263-38273.
- [10] Luo Z, Hao H, Chen C, et al. Dielectric and anti-reduction properties of (1-x)BaTiO_{3-x}Bi(Zn_{0.5}Y_{0.5})O_{2.75} ceramics for BME-MLCC application[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2019, 794: 358-364.
- [11] Hennings D F K. Dielectric materials for sintering in reducing atmospheres[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21(10-11):1637-1642.
- [12] Wu S P. Preparation of Ultra Fine Nickel-Copper Bimetallic Powder for BME-MLCC[J]. *Microelectron. J*, 2007, 38(1): 41-46.

-
- [13] Gong H, Wang X, Zhang S, et al. Grain size effect on electrical and reliability characteristics of modified fine-grained BaTiO₃ ceramics for MLCCs[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34(7):1733-1739.
- [14] Liu D, Sampson M J. Some aspects of the failure mechanisms in BaTiO₃-based multilayer ceramic capacitors[J]. *Ceramics Proceedings*, 2012.
- [15] Zhang H, Deng H, Chen C, et al. Chemical nature of giant strain in Mn-doped 0.94(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-0.06BaTiO₃ lead-free ferroelectric single crystals[J]. *Scripta Materialia*, 2014, 75:50-53.
- [16] Chen L, Fan H, Zhang S. Investigation of MnO₂-doped (Ba, Ca)TiO₃ lead-free ceramics for high power piezoelectric applications[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, 100(8): 3568-3576.
- [17] Huang Y H, Liu B, Liu J W Y J. Defect dipoles induced high-energy storage density in Mn-doped BST ceramics prepared by spark plasma sintering[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(4):1904-1911.
- [18] Zhang X, Qi J, Liu Y, et al. Medium temperature sintered BaTiO₃-based ceramics for X8R capacitors[J]. *Journal of Materiomics*, 2024, 11(1): 100845.
- [19] Desu S B, Subbarao E C. Effect of oxidation states of Mn on the phase stability of Mn-doped BaTiO₃[J]. *Ferroelectrics*, 1981, 37(1):665-668.
- [20] Yu Y, Wang L D, Li W L, et al. Room temperature ferroelectricity in donor-acceptor co-doped TiO₂ ceramics using doping-engineering[J]. *Acta Materialia*, 2018, 150:173-181.
- [21] Huang Y H, Liu B, Liu X Q, et al. Defect dipoles induced high-energy storage density in Mn-doped BST ceramics prepared by spark plasma sintering [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(4): 1904-1911.
- [22] Tkach A, Vilarinho P M, Kholkin A L. Dependence of dielectric properties of manganese-doped strontium titanate ceramics on sintering atmosphere[J]. *Acta materialia*, 2006, 54(20): 5385-5391.
- [23] Zhang L, Wang Z, Yao Z, et al. From structure to conduction mechanism: investigating the effect of sintering atmosphere and the role of Mn in Ca_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ ceramics[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(15): 22088-22095.
- [24] Kim D, Lee M H, Song T K. Comparison of multi-valent manganese oxides (Mn⁴⁺, Mn³⁺, and Mn²⁺) doping in BiFeO₃-BaTiO₃ piezoelectric ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(15): 4697-4704.
- [25] Chen L, Fan H, Zhang S. Investigation of MnO₂-doped (Ba, Ca)TiO₃ lead-free ceramics for high power piezoelectric applications[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, 100(8): 3568-3576.
- [26] Peng W, Li L, Yu S, et al. Dielectric properties, microstructure and charge compensation of MnO₂-doped BaTiO₃-based ceramics in a reducing atmosphere[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(20): 29191-29196.
- [27] Lu D Y, Cheng W, Sun X Y, et al. Abnormal Raman spectra in Er-doped BaTiO₃ ceramics[J]. 2014, 45(10): 963-970.
- [28] Pal V, Thakur O P, Dwivedi R K. Structural investigation of Ca/Zr co-substituted BaTiO₃ through XRD and Raman spectroscopy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 741: 707-714.
- [29] Veerapandiyan V K, Khosravi H S, Canu G, et al. B-site vacancy induced Raman scattering in BaTiO₃-based ferroelectric ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(13): 4684-4688.
- [30] Heo Y H, Jeon S-C, Fisher J G, et al. Effect of step free energy on delayed abnormal grain growth in a liquid

-
- phase-sintered BaTiO₃ model system [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31(5): 755-762.
- [31] Wang M, Xue K, Zhang K. Dielectric properties of BaTiO₃-based ceramics are tuned by defect dipoles and oxygen vacancies under a reducing atmosphere[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(15): 22212-22220.
- [32] Homes C, Vogt T, Shapiro S, et al. Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide [J]. *science*, 2001, 293(5530): 673-676.
- [33] Wang W, Li L, Lu T, et al. Colossal permittivity in BaTiO₃-0.5wt%Na_{0.5}Ba_{0.5}TiO₃ ceramics with high insulation resistivity induced by reducing atmosphere[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(14):4168-4

