

## 引文格式:

厉琨, 张蕾, 郭瑞, 等. 具有“芯-壳”及纳米畴结构的 X9R 型钛酸钡基陶瓷介电性能研究 [J]. 集成技术, 2022, 11(2): 79-88.

Li K, Zhang L, Guo R, et al. Design of high-performance BaTiO<sub>3</sub>-based X9R ceramics by forming a core-shell structure and nano-domains [J]. Journal of Integration Technology, 2022, 11(2): 79-88.

# 具有“芯-壳”及纳米畴结构的 X9R 型钛酸钡基陶瓷介电性能研究

厉 琛<sup>1,2</sup> 张 蕾<sup>1,3\*</sup> 郭 瑞<sup>3</sup> 于淑会<sup>1</sup> 曹秀华<sup>4</sup> 付振晓<sup>4\*</sup> 孙 蓉<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(中国科学院深圳先进技术研究院 深圳 518055)

<sup>2</sup>(中国科学院大学 北京 100049)

<sup>3</sup>(南方科技大学前沿与交叉科学研究院 深圳 518055)

<sup>4</sup>(广东风华高新科技股份有限公司 新型电子元器件关键材料与工艺国家重点实验室 肇庆 526060)

**摘要** 高容高温是下一代片式多层陶瓷电容器的重要发展方向, 因此, 开发具有高容高温特性的 X9R 型钛酸钡基介质材料, 对于促进高容高温多层陶瓷电容器的发展具有重要意义。该研究以钛酸钡(BaTiO<sub>3</sub>, BT)为原料, 利用传统固相反应烧结法, 并通过调节钛酸铋钠(Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub>, BNT)的基体固溶量和稀土元素铌(Nb)的掺杂量, 成功制备出具有较高室温介电常数和较宽容温特性的 Nb 掺杂 BT-BNT 介质体系。在此基础上, 对 X9R 型介质材料纳米畴及“芯-壳”结构与介温特性之间的关系进行了研究。实验结果表明, 当 BNT 固溶量为 10 mol%, BT-BNT 的居里温度为 190 °C, 晶粒具有典型的 90° 铁电畴; 在 0.9BT-0.1BNT 固溶体中掺杂 2.0 mol% 的 Nb 元素, 介电常数为 1 800, 损耗 <2.0%, 容温系数(-55~200 °C)≤15%, 晶粒形成明显的“芯-壳”结构, 其中“芯”部具有小尺寸的纳米尺度铁电纳米畴, “壳”部为 Nb 均匀分布的 BT-BNT 固溶体。因此, 0.9BT-0.1BNT-2.0Nb 陶瓷是一种极具前景的 X9R 型多层陶瓷电容器用电介质材料。

**关键词** BT-BNT; 介电性能; “芯-壳”结构; 纳米畴; X9R-MLCC 陶瓷

**中图分类号** TQ 174    **文献标志码** A    **doi:** 10.12146/j.issn.2095-3135.20211020001

收稿日期: 2021-10-20 修回日期: 2021-12-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(51802142); 新型电子元器件关键材料与工艺国家重点实验室项目(FHR-JS-202011012, FHR-JS-202011013, FHRJS-202011014); 先进电子元器件联合创新中心项目(FHR-JS-202103001)

作者简介: 厉琨, 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, E-mail: zhanglei@siat.ac.cn; 郭瑞, 硕士, 研究方向为多层陶瓷电容器; 于淑会, 研究员, 研究方向为电介质材料; 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(通讯作者), 教授级高级工程师, 研究方向为电子元器件用配套材料, E-mail: fuzx@china-fenghua.com; 孙蓉, 研究员, 研究方向为电子封装材料。

## Design of High-Performance BaTiO<sub>3</sub>-Based X9R Ceramics by Forming a Core-Shell Structure and Nano-Domains

LI Kun<sup>1,2</sup> ZHANG Lei<sup>1,3\*</sup> GUO Rui<sup>3</sup> YU Shuhui<sup>1</sup> CAO Xiuhua<sup>4</sup>  
FU Zhenxiao<sup>4\*</sup> SUN Rong<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(Shenzhen Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

<sup>2</sup>(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

<sup>3</sup>(Academy for Advanced Interdisciplinary Studies, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China)

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

\*Corresponding Authors: zhanglei@siat.ac.cn; fuzx@china-fenghua.com

**Abstract** As a key and foundational component for modern electronic devices, the multilayer ceramic capacitors with excellent temperature stability are desirable for the next generation of high-temperature capacitors. Herein, authors fabricated Nd-doped BaTiO<sub>3</sub>-(Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> dielectric ceramics with Electronic Industries Association specification of X9R by solid-state reaction process. It is shown that the 0.9BT-0.1BNT exhibits a homogeneous solid solution with the ferroelectric domain structure. With an increase in the Nd concentration and temperature, the tetragonality decreases while the peak of dielectric permittivity curve becomes more broaden and stable. In particular, Nb-doped 0.9BT-0.1BNT samples imply a typical core-shell structure with nano-sized domain in the core to increase the dielectric constant. In addition, 0.9BT-0.1BNT-2.0Nb ceramic demonstrates the dielectric constant of 1 800 and dielectric loss of 2.0% from -55 °C to 200 °C. This work not only provides a promising candidate material, but also provides an attractive method to design new family of high-performance dielectric ceramics for high temperature MLCCs applications.

**Keywords** BT-BNT; dielectric properties; core-shell structure; nano-domains; X9R-MLCC ceramics

**Funding** This work is supported by National Science Foundation of China (51802142), State Key Laboratory of Key Materials and Processes for New Electronic Components (FHR-JS-202011012, FHR-JS-202011013, FHR-JS-202011014), and Joint Innovation Centre for Advanced Electronic Components (FHR-JS-202103001)

### 1 引言

随着电子技术向集成化和小型化的方向发展，高容、高温、高压的超微型片式多层陶瓷电容器(Multilayer Ceramic Capacitor, MLCC)在移动消费类及新能源汽车所占的比例日益增加<sup>[1-2]</sup>。其中，新能源汽车及石油钻探、航空航天等特殊领域对容温系数(Temperature Coefficients of Capacitance, TCC)达到X9R( $TCC_{-55\sim200^\circ\text{C}} \leq 15\%$ )的MLCC提出了迫切需求<sup>[3-4]</sup>。作为MLCC最常用

的电介质材料，钛酸钡(BaTiO<sub>3</sub>, BT)在约130 °C的居里温度(The Curie Temperature,  $T_C$ )会发生立方相到四方相的相转变，导致介电常数突变，无法满足MLCC的使用需求<sup>[5]</sup>。通常采用掺杂等方式形成“芯-壳”结构来抑制这种相转变，但是由于居里温度的限制，传统的BT掺杂仅能满足X7R( $TCC_{-55\sim125^\circ\text{C}} \leq 15\%$ )以下的MLCC需求<sup>[6]</sup>。因此，开发满足高温(X9R)、高容需求的MLCC材料体系迫在眉睫。

通常改变BT基体以形成固溶体可以提

高基体材料的居里温度, 如  $x\text{BaTiO}_3-(1-x)-\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$  (BT-BNT)<sup>[7-11]</sup>、 $x\text{BaTiO}_3-(1-x)-\text{BiZn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$  (BT-BZT)<sup>[12-16]</sup>。其中, 钛酸钡-钛酸铋钠固溶体—— $\text{BaTiO}_3-(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$  (BT-BNT) 是一种具有高相变温度的铁电陶瓷<sup>[7,17]</sup>, 其居里温度在 190 ℃ 左右, 接近 X9R 的上限温度, 因此, BT-BNT 可作为高温电介质应用的基体材料。此外, 由于 BT 存在多个相变温度点, 需要引入适量的掺杂剂, 构建出具有铁电相的纯 BT “芯” 和具有非铁电相的固溶体 “壳”, 这种通过弥散相变得到的 “芯-壳” 非均匀结构有利于获得较小的容温系数。但是, BT-BNT 固溶体在室温下的介电常数远远低于纯 BT 的介电常数(约 2 000)<sup>[5]</sup>, 那么需要合理地控制 BNT 的固溶度, 在保证  $T_c$  较高的同时介电常数下降得较少, 使得 MLCC 能应用于更复杂的环境。畴结构对铁电材料的物理性质有重要的影响, 如介电性质<sup>[18-19]</sup>、铁电性质<sup>[20-21]</sup>和压电性质<sup>[22-24]</sup>。而纳米尺度的畴(纳米畴)由于其具有高密度的畴壁, 对电刺激的反应更加强烈<sup>[22]</sup>, 更有利于提高材料的介电常数。王晓慧课题组<sup>[9-10]</sup>通过向 BT-BNT 里引入适量掺杂元素后, 得到具有 “芯-壳” 结构的 X9R 介电陶瓷, 但该介电陶瓷的介电常数较低且畴尺寸较大。

基于上述分析, 本文首先对 BNT 的固溶度进行研究, 从而获得具有较高居里温度的 BT-BNT 基体材料, 在此基础上, 确定稀土元素铌(Nb)的最佳掺杂量, 以获得具有较高介电常数和较高容温特性的 X9R-MLCC 陶瓷介质材料。此外, 还通过透射电子显微镜等检测手段对 BT-BNT 内部纳米畴及 “芯-壳” 结构与介电特性之间的相关性进行探讨。

## 2 实验方法

本实验采用国药集团生产的  $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  为原料, 通过固相反应

合成法制备了  $z\text{BT}-(1-z)\text{BNT}$  和 0.9BT-0.1BNT- $x\text{Nb}$ , 其中,  $z=0.95$ 、 $0.90$ 、 $0.85$ 、 $0.80$ 、 $0.75$ (摩尔比),  $x=1.5$ 、 $2.0$ 、 $2.5$ (mol%)。

首先, 将  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  按照 1 : 1 : 4 的摩尔比调制成混合粉料装入球磨罐中, 并按照混合粉料、无水乙醇和氧化锆球的质量比为 1 : 2 : 3 加入无水乙醇和氧化锆球, 之后进行混合球磨 20 h, 其中, 氧化锆球的直径均为 5 mm。然后, 将球磨后的混合粉体进行干燥, 并在 900 ℃ 下煅烧 3 h, 合成所需的纯 BNT 粉体, 随后将纯 BNT 粉体与  $\text{BaTiO}_3$  粉体按照  $z:(1-z)$  的摩尔比进行混合, 放入球磨机球磨 20 h, 之后将得到的混合粉体进行干燥, 再在 1 000 ℃ 下煅烧 3 h, 合成  $z\text{BT}-(1-z)\text{BNT}$  粉体。对  $z\text{BT}-(1-z)\text{BNT}$  粉体的室温介电常数和居里温度的变化综合考虑, 确定当  $z=0.90$  时  $z\text{BT}-(1-z)\text{BNT}$  粉体具有良好性能后, 将 0.9BT-0.1BNT 粉体与不同比例的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  粉体球磨 20 h, 并将该混合粉体进行干燥和过筛, 得到 0.9BT-0.1BNT- $x\text{Nb}$  粉体。最后, 将所需样品粉体加入粘合剂聚乙烯醇溶液进行造粒, 压制成厚度 1 mm 的圆片, 同时将该圆片在 600 ℃ 下排胶后, 于 1 180 ℃ 烧结 2 h, 得到较高致密度的 0.9BT-0.1BNT- $x\text{Nb}$  陶瓷。

采用 X 射线衍射仪(型号为 Rigaku SmartLab, 产地日本)对样品在不同温度下的晶体结构进行测试, 温度范围为 -55~200 ℃, 扫描角度为 10°~120°, 扫描速率为 2°/min。为进行介电性能测试, 将样品双面稍加打磨后涂上银浆, 在 500 ℃ 下烧银 0.5 h, 得到覆满银电极的陶瓷片样品。使用宽频介电分析仪(型号为 Alpha-A, 生产厂家为 Novocontrol GmbH, 产地德国)对样品的介电常数和介电损耗随温度的变化进行测试, 温度范围为 -60~220 ℃, 测量频率分别设置为 1 kHz、10 kHz、100 kHz 和 1 MHz。利用透射电子显微镜(TEM, 型号为 FEITalosF200X, 工作

电压 200 kV, 产地美国)对样品的微观结构进行表征, 在高分辨透射模式下通过配备的能谱仪进行样品的元素分析。透射电子显微镜样品采用传统的机械抛光和离子减薄工艺进行制备。

### 3 结果与讨论

图 1(a)为 $z$ BT-(1- $z$ )BNT 粉体样品在室温下的 XRD 图谱。由图 1(a)可知, 所有样品均呈现出单一的钙钛矿相, 无第二相出现, 说明 BNT 已经完全固溶于 BT 基体中。所有样品在 45°附近都劈裂成两个峰(200)和(002), 表明 $z$ BT-(1- $z$ )BNT 具有良好的四方性。随着 BNT 固溶度的增加, 样品的衍射峰逐渐向高角度偏移, 这是由于 $\text{Bi}^{3+}$ (0.114 nm)和 $\text{Na}^+$ (0.094 nm)的离子半径小于 $\text{Ba}^{2+}$ 的离子半径(0.134 nm)<sup>[25]</sup>, 当引入 BNT 后,  $\text{Ba}^{2+}$ 被 $\text{Bi}^{3+}$ 和 $\text{Na}^+$ 取代, 引起了 BT 基体的晶格畸变, 从而导致晶胞体积收缩。

图 1(b)为 $z$ BT-(1- $z$ )BNT 陶瓷样品在 1 kHz 频率下测量的介电温谱。由图 1(b)可知, 所有样品在高温处都呈现出一个尖锐的介电突变峰<sup>[10-11,26]</sup>, 这个峰对应的是铁电固溶体系统中典型的一级相变。BNT 掺入引入的应力抑制了 BT 的正交-四方(O-T)相变, 使其四方结构的对称性得到了稳定, 所以在图 1(b)中并未看到 O-T 相变峰, 这与 Datta 等的实验结论一致<sup>[27]</sup>。随着 BNT 含量的增加,  $z$ BT-(1- $z$ )BNT 固溶体的居里温度逐渐升高, 而室温介电常数逐渐降低。常用来提高 BT 居里温度的离子有 $\text{Pb}^{2+}$ 和 $\text{Bi}^{3+}$ , 与 $\text{Pb}-\text{O}$ 键类似,  $\text{Bi}-\text{O}$ 键的强度小于 $\text{Ba}-\text{O}$ 键<sup>[28]</sup>, 当 $\text{Bi}^{3+}$ 取代 $\text{Ba}^{2+}$ 后, 削弱了 $\text{Ba}-\text{O}$ 键的强度,  $\text{Ti}-\text{O}$ 键得到加强, 所以需要更多能量使 $\text{TiO}_6$ 八面体中的 $\text{Ti}^{4+}$ 发生位移, 因此 BNT 的掺入提高了 BT 基陶瓷的居里温度<sup>[29]</sup>。也有理论认为 BT 居里温度的升高与 BT-BNT 中的 $\text{Ti}-\text{O}$ 键的缩短有关<sup>[30]</sup>。除此之外,  $\text{Bi}-\text{O}$ 键具有共价特性, 而 BT 中的

$\text{Ba}-\text{O}$ 是离子键, 在纯 BT 中掺入 BNT 会降低离子极化, 从而大大降低介电常数<sup>[31]</sup>。

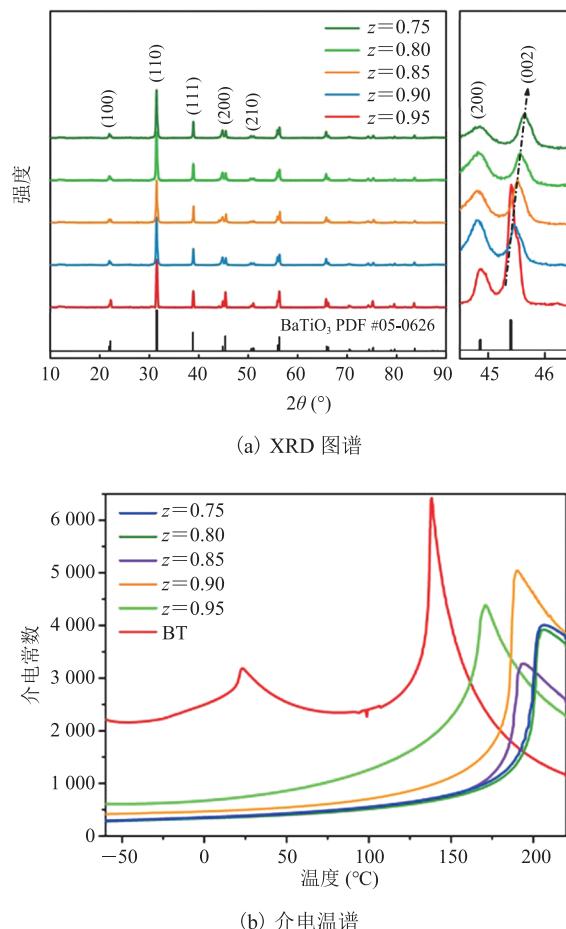


图 1  $z$ BT-(1- $z$ )BNT 粉体的 XRD 图谱与陶瓷的介电温谱

Fig. 1 XRD patterns and temperature dependences of dielectric permittivity of  $z$ BT-(1- $z$ )BNT

由表 1 可知, 当 BNT 的固溶量从 5 mol% 增加到 20 mol% 时, BT-BNT 的居里温度迅速从 171.0 °C 提升至 206.4 °C, 同时其室温介电常数

表 1  $z$ BT-(1- $z$ )BNT 陶瓷样品居里温度和室温介电常数

Table 1 Room temperature dielectric constant and Curie temperature of  $z$ BT-(1- $z$ )BNT specimens

$z$	室温介电常数	居里温度/°C
0.95	747.7	171.0
0.90	499.2	190.1
0.85	363.7	194.1
0.80	361.5	206.4
0.75	379.6	206.9

常数从 747.7 剧烈下降至 361.5。当 BNT 固溶量  $>20 \text{ mol\%}$  时, 其室温介电常数基本无变化, 这可能是由于球磨和烧结工艺的限制, 造成晶粒尺寸或致密度的差异引起的。综合考虑室温介电常数和居里温度的变化, 选取  $z=0.90$  的 0.9BT-0.1BNT 固溶体作为 X9R 的基体材料。

对 0.9BT-0.1BNT 陶瓷样品的微观形貌进一步观察。由图 2(a) 可知, 0.9BT-0.1BNT 晶粒内部呈现出典型的 90° 铁电畴结构<sup>[32-33]</sup>, 这表明 BT 和 BNT 形成固溶体后, 没有破坏晶体的钙钛矿结构, 陶瓷晶粒依然可以实现自发极化。选取一个晶粒(如图 2(b) 所示)进行 EDS 测试以确定元素分布, 测试结果如图 2(c)~(f) 所示。由于在 EDS 能谱中 Ba 的峰位(4.465 keV)和 Ti 的峰位(4.510 keV)十分接近, 难以分辨, 因此在元素

分析中给出 Ba+Ti 整体的相对含量。由图 2(c) 可知, 在整个线扫区域, Bi、Na、Ba+Ti 的浓度分布非常平稳, 未出现波动, 说明在该畴结构的晶粒中 Bi、Na、Ba+Ti 元素呈现均匀分布。Na 含量略高于 Bi 含量可能是 Na 峰和 Cu-L 峰二者重合导致的。通过观察 EDS 面扫结果(如图 2(d)~(f) 所示)可知, 这些元素均匀分布在晶粒内部和晶界处, 没有在晶界附近富集, 可以确定生成了 0.9BT-0.1BNT 固溶体。

图 3 是 0.9BT-0.1BNT- $x$ Nb 的介电常数随温度和频率的变化曲线。由图 3(a)~(c) 可知, 介电曲线在 20 °C 和 180 °C 有两个宽化的介电峰, 这是陶瓷中的“芯-壳”结构产生的典型介电变化, 两个峰分别对应壳层和芯部<sup>[10-12]</sup>。掺杂 Nb 陶瓷样品的居里温度在 180 °C 左右, 与未掺杂 Nb 的

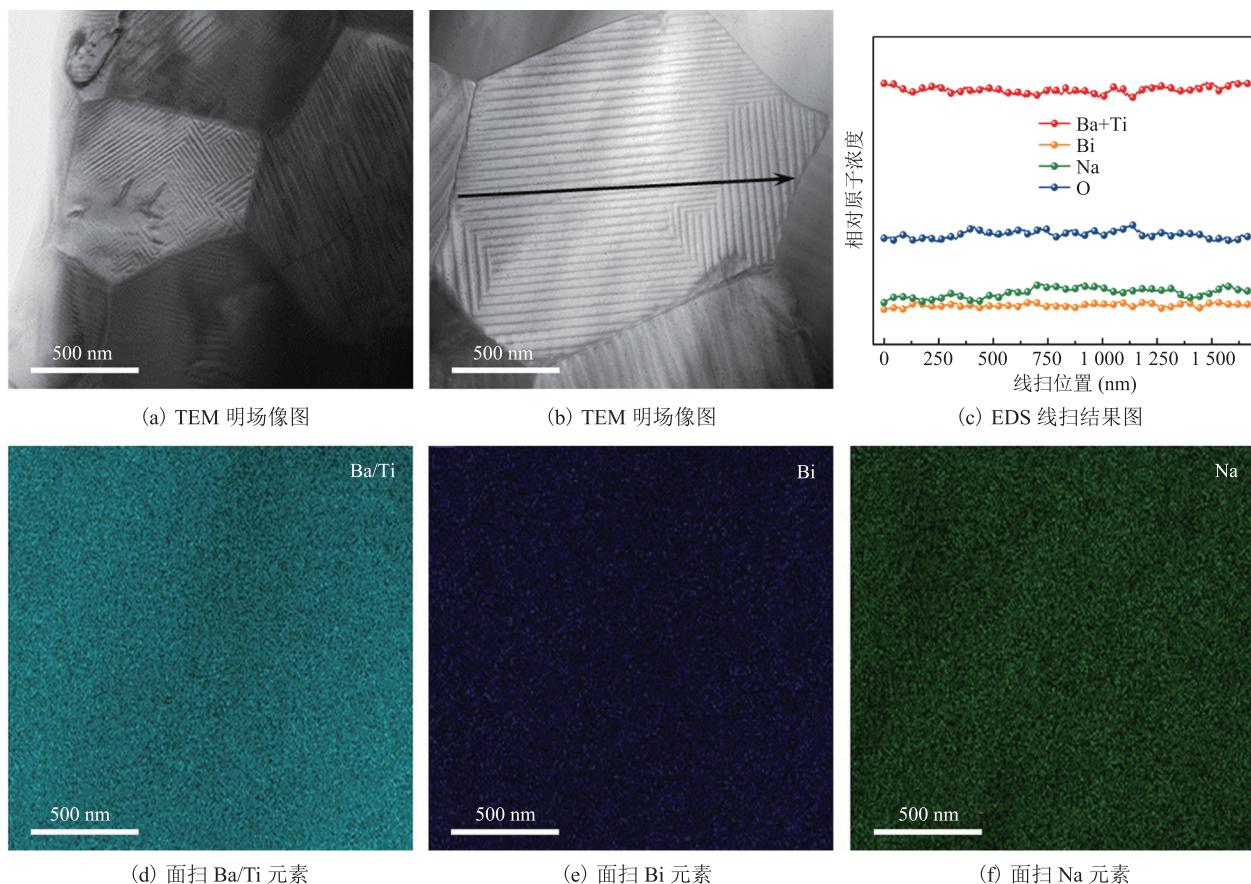


图 2 0.9BT-0.1BNT 陶瓷样品的 TEM 明场像图与 EDS 结果

Fig. 2 Bright field TEM imageand EDS results of 0.9BT-0.1BNT ceramics

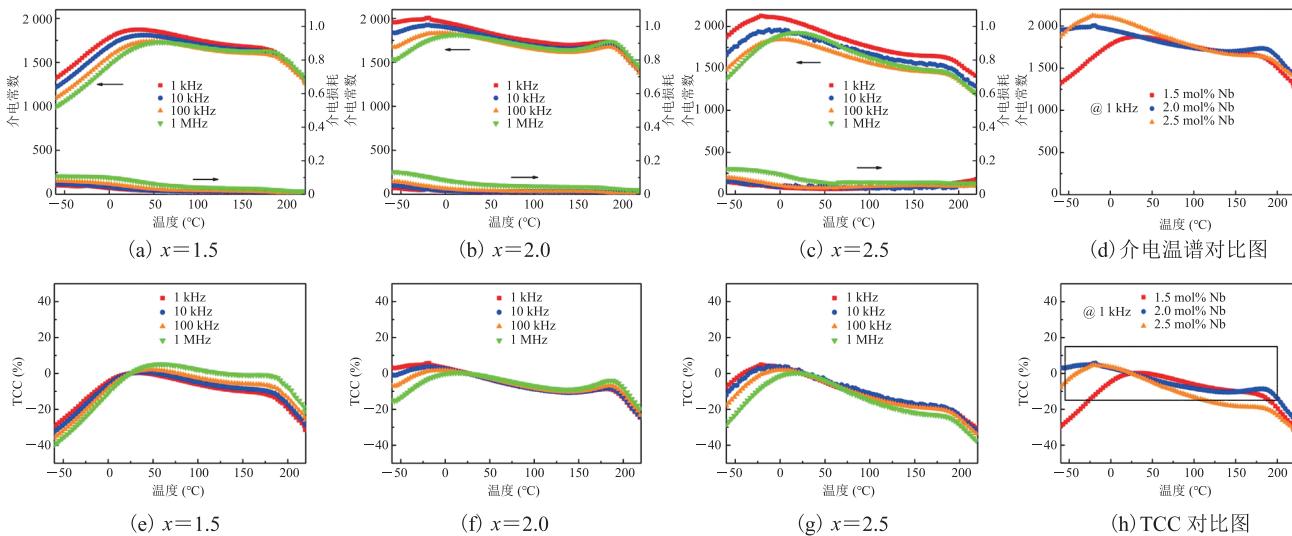


图 3 0.9BT-0.1BNT-xNb 在  $x=1.5, 2.0, 2.5$  的介电温谱图和 TCC 图, 以及各组分介电温谱和 TCC 对比图

**Fig. 3 Dielectric temperature spectrum and TCC diagram of 0.9BT-0.1BNT-xNb at  $x=1.5, 2.0, 2.5$ , as well as dielectric temperature spectrum and TCC comparison diagram of each component**

0.9BT-0.1BNT 陶瓷相比, 0.9BT-0.1BNT-xNb 低了 10 °C 左右, 这是由于  $\text{Nb}^{5+}$  离子半径 (0.069 nm) 与  $\text{Ti}^{4+}$  离子半径 (0.068 nm) 相近<sup>[9]</sup>, 当  $\text{Nb}^{5+}$  取代  $\text{Ti}^{4+}$  后产生了 Ti 空位, 从而使得样品的居里温度降低。随着测试频率的增加, 居里峰位置没有明显变化, 而“壳”对应介电峰和损耗峰的位置逐渐向高温偏移, 这表明其具有显著的电偶极子弛豫行为, 这种弛豫行为源自非极性壳层包裹极性纳米畴的“芯-壳”结构。在  $-55\sim200$  °C 的温度范围内, 随着 Nb 掺杂量的增加、芯部体积占比的减小和局部的成分起伏, 使得陶瓷样品的居里峰逐渐被压低和宽化<sup>[34]</sup>, 介电曲线逐渐平坦。且当测试温度在居里温度以上时, 频率色散会随着铁电-顺电相变而消失。然而, 当掺杂量  $x=2.5$  时, 即使测试温度超过了居里温度, 陶瓷的介电常数仍呈现出频率色散现象, 这是由于过量 Nb 掺杂产生了不均匀的 Nb 元素混合相, 使其在较高温度时还没有完全进入顺电相。

样品的 TCC 如图 3(e)~(g) 所示, 当引入 Nb 元素后, 样品的温度稳定性得到显著改善。为了测试 Nb 掺杂量的不同对陶瓷温度稳定性带

来的影响, 本实验选取测试频率为 1 kHz, 对该条件下各陶瓷样品的介电温谱以及容温变化率曲线进行了对比, 对比结果如图 3(d) 和 (h) 所示。由图 3(d) 和 (h) 可知, 随着 Nb 掺杂量的增加, 低温弥散相变峰逐渐向左移动, 且低温介电峰的数值随着掺杂量的增加而增大, 这表明增加 Nb 的掺杂量可以提高晶粒中“壳”的占比。观察图 3(h) 可以发现, 当  $x=2.0$  时, 0.9BT-0.1BNT-2.0Nb 的 TCC 在 15% 以内, 达到了 X9R 标准。

图 4(a) 为 0.9BT-0.1BNT 和 0.9BT-0.1BNT-xNb 陶瓷样品在室温下的 XRD 图谱。所有样品结晶良好, 均具有钙钛矿结构的主相。0.9BT-0.1BNT 在 45° 附近存在 (002) 和 (200) 衍射峰, 这表明晶体在室温下为四方对称结构。随着 Nb 掺杂浓度的增加, 不再出现清晰的分裂峰, (002) 和 (200) 峰逐渐靠近, 当掺杂浓度达到 2.0 mol% 时, (002) 和 (200) 峰重合为一个单峰, 这表明此时晶体已转变为赝立方结构<sup>[9,35-37]</sup>。为了更好地解释高温稳定性的机理, 在  $-80\sim220$  °C 的温度范围内对 0.9BT-0.1BNT-2.0Nb 陶瓷样品进行了 XRD 表征, 表征结果如图 4(b) 所示, 这

些温度在样品介电温谱上的位置如图 4(c)所示。在低温  $-80^{\circ}\text{C}$  时, 样品为四方相结构, 样品的 XRD 图谱与室温下 0.9BT-0.1BNT 的 XRD 图谱类似(图 1(a))。随着温度的升高, (002) 和 (200) 衍射峰仍然可见但逐渐靠近, 这表明晶体的四方畸变略有减小。当高于 0.9BT-0.1BNT 的居里温度时, 如温度为  $220^{\circ}\text{C}$  时, 未观察到(002)和(200)衍射峰的分裂, 且峰形不对称。这种不同相变温

度的存在表明, 所制备样品实际上是不均匀的混合相, 这种不均匀结构造成了材料的不同介电响应, 最终得到平稳的介电曲线。由于原位 XRD 设备的温控系统精准度与普通 XRD 不同, 所以图 4(a)和(b)中 0.9BT-0.1BNT-2.0Nb 陶瓷样品的 XRD 谱图略有不同。

图 5(a)是 0.9BT-0.1BNT-2.0Nb 样品的 TEM 明场像, 与未掺杂 Nb 的 0.9BT-0.1BNT 不同, 可

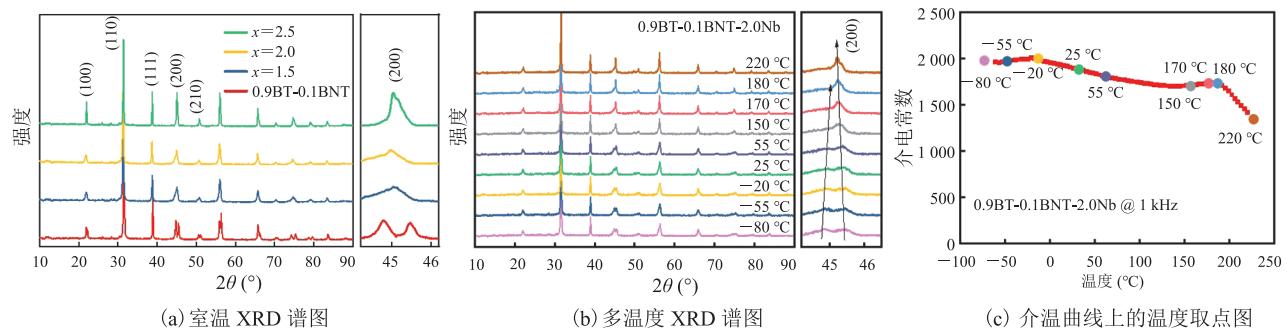


图 4 0.9BT-0.1BNT- $x$ Nb 陶瓷样品的室温 XRD 谱图和 0.9BT-0.1BNT-2.0Nb 陶瓷样品的变温 XRD 谱图及测试温度在介电温谱图上的位置

Fig. 4 XRD patterns of 0.9BT-0.1BNT- $x$ Nb at room temperature and the XRD patterns of 0.9BT-0.1BNT-2.0Nb at various temperatures on the dielectric temperature curve for 0.9BT-0.1BNT-2.0Nb

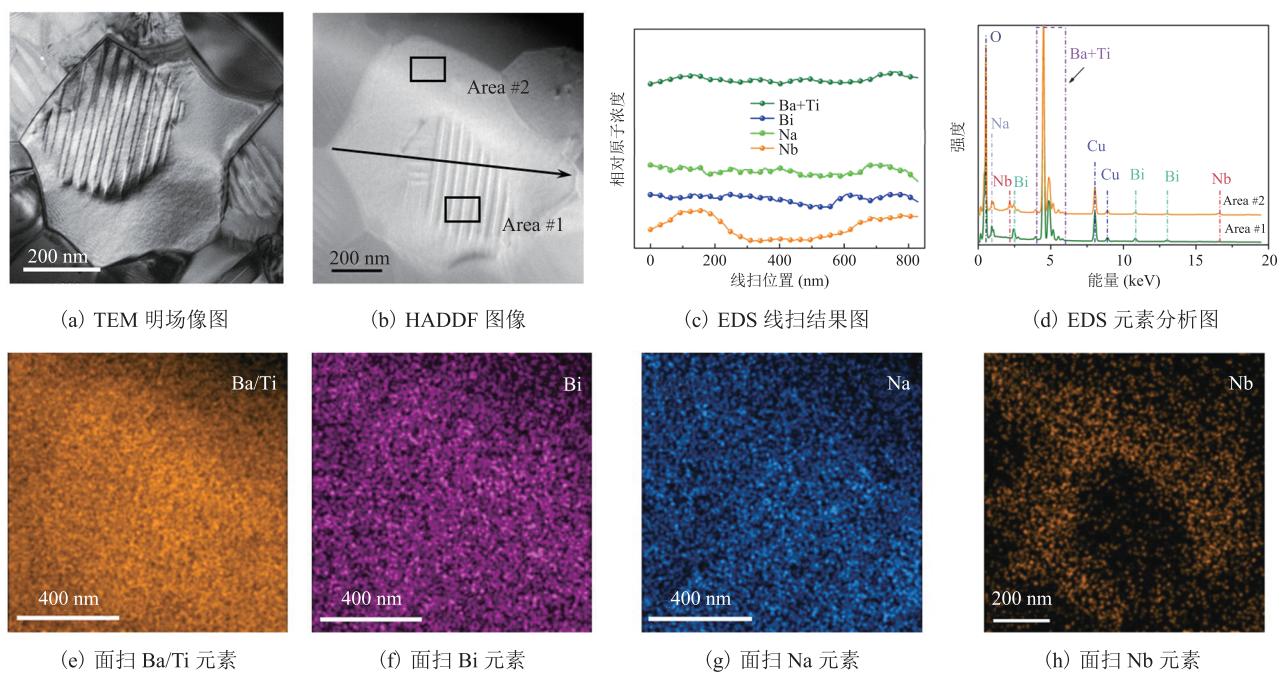


图 5 0.9BT-0.1BNT-2.0Nb 陶瓷中具有“芯-壳”结构的晶粒的 TEM 图像与 EDS 分析

Fig. 5 TEM images and EDS results of the grain with core-shell structure of 0.9BT-0.1BNT-2.0Nb ceramics

以观察到该晶粒中出现明显的“芯-壳”结构。与图 2(b)相比, 0.9BT-0.1BNT-2.0Nb 陶瓷样品的“芯”部可清晰地观察到尺寸更小的纳米畴, 畴大小均在 300 nm 以下, 这说明晶粒“芯”部依然是具有铁电性的四方相, 这种小尺寸的纳米畴极大地提高了陶瓷的介电常数<sup>[18-23]</sup>。

为了更好地说明“芯-壳”结构, 沿图 5(b)中的线进行 EDS 扫描, 结果如图 5(c)所示。固溶体中的 Ba+Ti、Bi、Na 元素的分布依旧均匀, 但 Nb 元素却呈现“U”型分布, 晶粒壳层 Nb 元素的含量高于晶粒芯部, 即芯部是“贫 Nb”区, 而壳层是“富 Nb”区。图 5(e)~(h)的晶粒 EDS 面扫图也证实了这一点。较大的 Nb<sup>5+</sup> 取代 Ti 位使 TiO<sub>6</sub> 八面体膨胀, 抑制了铁电畴的形成, 因此“富 Nb”壳层无法观测到铁电畴。Nb 元素在壳层中分布均匀, 而不是类似 Dy、Ho 元素在 BT 晶粒壳层上呈现浓度梯度分布<sup>[38-39]</sup>, 是因为这种“芯-壳”结构的形成不是单一的扩散机制, 而是依托于掺 Bi 体系的沉淀-溶解机制<sup>[10,40]</sup>。选取图 5(b)晶粒的两个区域进行能谱分析, 结果如图 5(d)所示。可以看出 Area #2 存在 Nb 元素的能谱特征峰, 而在 Area #1 的能谱分析图中没有发现该特征峰。因此, Nb 元素在晶粒内部的不均匀分布导致了“芯-壳”结构的形成, 而芯部的纳米畴由于畴壁的高迁移率, 对外部电场主动响应, 壳层由于掺杂而对外部电场响应相对滞后, 这是介电温谱中频率色散的根本原因。此外, 这种成分不均匀性造成铁电体各微区的  $T_c$  并不相同, 从而导致样品的介电居里峰被压低并且宽化。小尺寸纳米畴的形成也伴随着晶粒芯部的体积占比减小、壳层体积占比增加, 导致样品介电曲线中高温居里峰的降低和低温介电峰的升高, 使其 TCC 更好地满足 X9R 的要求。

本研究制备的 0.9BT-0.1BNT- $x$ Nb 陶瓷不仅表现出优异的温度稳定性, 而且在测量的频率范

围和温度范围内都具有较高的介电常数和低的介电损耗(<2.0%)。当 Nb 掺杂浓度为 2.0 mol% 时, 0.9BT-0.1BNT-2.0Nb 样品的介电常数可达到 1 800。这些结果均表明, 在 1 kHz~1 MHz 的工作范围内, 该陶瓷体系是高性能高温 MLCC 中极具前景的候选材料。

## 4 结 论

本研究以 BT 为原料, 利用固相反应烧结法, 通过调节 BNT 的基体固溶量和元素 Nb 的掺杂量, 成功制备出具有较高室温介电常数和较宽容温特性的 BT-BNT-Nb 介质体系。当 BNT 的固溶量为 10 mol%, BT-BNT 的居里温度点为 190 °C, 晶粒具有典型的 90° 铁电畴。在 0.9BT-0.1BNT 固溶体中掺杂 2.0 mol% 的 Nb 元素, 其介电常数为 1 800, 损耗<2.0%, TCC(-55~200 °C)≤15%, 能够很好地满足 X9R 要求。通过 TEM 表征发现, 晶粒形成明显的“芯-壳”结构, 其中“芯”部具有小尺寸纳米畴, 而“壳”部为 Nb 均匀分布的 BT-BNT 固溶体。这项工作为 MLCC 提供了一种极具前景的 X9R 型陶瓷材料。

## 参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] Zhao PY, Wang HX, Wu LW, et al. High-performance relaxor ferroelectric materials for energy storage applications [J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(17): 1803048.
- [3] Johnson RW, Evans JL, Jacobsen P, et al. The changing automotive environment: high-temperature electronics [J]. IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, 2004, 27(3): 164-176.

- [4] Werner MR, Fahrner WR. Review on materials, microsensors, systems and devices for high-temperature and harsh-environment applications [J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2001, 48(2): 249-257.
- [5] Jaffe H. Piezoelectric ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1958, 41(11): 494-498.
- [6] Pan MJ, Randall CA. A brief introduction to ceramic capacitors [J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2010, 26(3): 44-50.
- [7] Ma C, Tan XC, Dul'Kin E, et al. Domain structure-dielectric property relationship in lead-free  $(1-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$  ceramics [J]. Journal of Applied Physics, 2010, 108(10): 104105.
- [8] Shen ZB, Wang XH, Song DS, et al. Nb-doped  $\text{BaTiO}_3$ - $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  ceramics with core-shell structure for high-temperature dielectric applications [J]. Advances in Applied Ceramics, 2016, 115(7): 435-442.
- [9] Yao GF, Wang XH, Wu YY, et al. Nb-doped 0.9 $\text{BaTiO}_3$ -0.1( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$ ) $\text{TiO}_3$  ceramics with stable dielectric properties at high temperature [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(2): 614-618.
- [10] Chen LL, Wang HX, Zhao PY, et al. Effect of  $\text{MnO}_2$  on the dielectric properties of Nb-doped  $\text{BaTiO}_3$ - $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  ceramics for X9R MLCC applications [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 102(5): 2781-2790.
- [11] Chen LL, Wang HX, Zhao PY, et al. Multifunctional  $\text{BaTiO}_3$ - $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -based MLCC with high-energy storage properties and temperature stability [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 102(7): 4178-4187.
- [12] Huang CC, Cann DP. Phase transitions and dielectric properties in  $\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  perovskite solid solutions [J]. Journal of Applied Physics, 2008, 104(2): 024117.
- [13] Beuerlein MA, Kumar N, Usher TM, et al. Current understanding of structure-processing-property relationships in  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{Bi}(\text{M})\text{O}_3$  dielectrics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99(9): 2849-2870.
- [14] Kumar N, Patterson EA, Frömling T, et al. DC-bias dependent impedance spectroscopy of  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  ceramics [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(9): 1782-1786.
- [15] Jeon JH. Effect of  $\text{SrTiO}_3$  concentration and sintering temperature on microstructure and dielectric constant of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(6): 1045-1048.
- [16] Patru RE, Ganea CP, Stanciu CA, et al.  $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$  solid solutions sintered from sol-gel derived powders: an insight into the composition and temperature dependent dielectric behavior [J]. Ceramics International, 2020, 46(4): 4180-4190.
- [17] Zhang HB, Xu PW, Patterson E, et al. Preparation and enhanced electrical properties of grain-oriented  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based lead-free incipient piezoceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(9): 2501-2512.
- [18] Fancher CM, Brewer S, Chung CC, et al. The contribution of  $180^\circ$  domain wall motion to dielectric properties quantified from *in situ* X-ray diffraction [J]. Acta Materialia, 2017, 126: 36-43.
- [19] Liu ZH, Luo Z, Wang CY, et al. Micro-/nanodomains and their switching in a high Curie-temperature ferroelectric single crystal of  $\text{Bi}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  [J]. Ceramics International, 2018, 44: S189-S194.
- [20] Hsiang HI, Yen FS. Effect of crystallite size on the ferroelectric domain growth of ultrafine  $\text{BaTiO}_3$  powders [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1996, 79(4): 1053-1060.
- [21] Liu Z, Paterson AR, Wu H, et al. Synthesis, structure and piezo-/ferroelectric properties of a novel bismuth-containing ternary complex perovskite solid solution [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(16): 3916-3923.
- [22] Zheng P, Zhang JL, Tan YQ, et al. Grain-size effects on dielectric and piezoelectric properties of poled  $\text{BaTiO}_3$  ceramics [J]. Acta Materialia, 2012, 60(13-14): 5022-5030.
- [23] Zhang QM, Pan WY, Jang SJ, et al. Domain wall excitations and their contributions to the weak-

- signal response of doped lead zirconate titanate ceramics [J]. Journal of Applied Physics, 1988, 64(11): 6445-6451.
- [24] Liu ZH, Wu H, Ren W, et al. Complex morphotropic phase transformations and high piezoelectric properties in new ternary perovskite single crystals [J]. Acta Materialia, 2018, 149: 132-141.
- [25] Wang XX, Tang XG, Chan H. Electromechanical and ferroelectric properties of  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics [J]. Applied Physics Letters, 2004, 85(1): 91-93.
- [26] Yao GF, Wang XH, Zhang YC, et al. Nb-modified  $0.9\text{BaTiO}_3\text{-}0.1(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  ceramics for X9R high-temperature dielectrics application prepared by coating method [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(11): 3525-3531.
- [27] Datta K, Thomas PA, Roleder K. Anomalous phase transitions of lead-free piezoelectric  $x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}(1-x)\text{BaTiO}_3$  solid solutions with enhanced phase transition temperatures [J]. Physical Review B, 2010, 82(22): 224105.
- [28] Wang S, Su H, Chen LY, et al. Effect of  $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$  on the dielectric properties of high dielectric constant X8R  $\text{BaTiO}_3$ -based ceramics [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2010, 21(11): 1159-1163.
- [29] Sun Y, Liu HX, Hao H, et al. Effect of  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  on dielectric properties of  $\text{BaTiO}_3$  based ceramics [J]. Ceramics International, 2012, 38: S41-S44.
- [30] Datta K, Roleder K, Thomas PA. Enhanced tetragonality in lead-free piezoelectric  $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$  solid solutions where  $x=0.05\text{-}0.40$  [J]. Journal of Applied Physics, 2009, 106(12): 123512.
- [31] Tsurumi T, Li J, Hoshina T, et al. Ultrawide range dielectric spectroscopy of  $\text{BaTiO}_3$ -based perovskite dielectrics [J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(18): 182905.
- [32] Liu ZH, Wu H, Paterson A, et al. High Curie-temperature ( $T_C$ ) piezo-/ferroelectric single crystals with bismuth-based complex perovskites: growth, structures and properties [J]. Acta Materialia, 2017, 136: 32-38.
- [33] Ye ZG, Dong M. Morphotropic domain structures and phase transitions in relaxor-based piezo-/ferroelectric  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$  single crystals [J]. Journal of Applied Physics, 2000, 87(5): 2312-2319.
- [34] Shvartsman VV, Lupascu DC. Lead-free relaxor ferroelectrics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(1): 1-26.
- [35] Bokov AA, Ye ZG. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure [J]. Journal of Materials Science, 2006, 41(1): 31-52.
- [36] Bokov AA, Ye ZG. Dielectric relaxation in relaxor ferroelectrics [J]. Journal of Advanced Dielectrics, 2012, 2(2): 1241010.
- [37] Yang GY, Dickey EC, Randall CA, et al. Modulated and ordered defect structures in electrically degraded Ni- $\text{BaTiO}_3$  multilayer ceramic capacitors [J]. Journal of Applied Physics, 2003, 94(9): 5990-5996.
- [38] Liu G, Wang XH, Lin Y, et al. Growth kinetics of core-shell-structured grains and dielectric constant in rare-earth-doped  $\text{BaTiO}_3$  ceramics [J]. Journal of Applied Physics, 2005, 98(4): 044105.
- [39] Gong HL, Wang XH, Zhang SP, et al. Synergistic effect of rare-earth elements on the dielectric properties and reliability of  $\text{BaTiO}_3$ -based ceramics for multilayer ceramic capacitors [J]. Materials Research Bulletin, 2016, 73: 233-239.
- [40] Kim JS, Kang SJL. Formation of core-shell structure in the  $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$  system [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(4): 1085-1088.