

# 摘要

BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷是 ABO<sub>3</sub> 型化合物，具有典型的钙钛矿型结构，是最重要的铁电材料之一。由于 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷具有优异的介电性能和良好的温度稳定性，以它为基的 X7R、X8R 多层陶瓷电容器已广泛应用于移动通讯、汽车电子系统中。本论文以 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷为基础，重点研究了添加剂在低温烧结过程中的作用，以及对烧结特性、介电性能的影响。

在系统中掺入添加剂 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 BaF<sub>2</sub>，烧结过程中能够与 BaTiO<sub>3</sub> 反应生成低温活性液相，有效地降低陶瓷的烧结温度和烧结时间，实现 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的低温快速烧结。低价的 Li<sup>+</sup> 取代 BaTiO<sub>3</sub> 晶格中 Ti<sup>4+</sup> 的位置，产生了晶格空位，也能够促进烧结的固相传质过程，从而缩短烧结时间。

低温烧结的 BaTiO<sub>3</sub> 基陶瓷，能够抑制晶粒的异常长大，形成细晶效应，提高了陶瓷的介电性能。适量 BaF<sub>2</sub> 的引入，改变了 BaTiO<sub>3</sub> 的化学计量 Ba/Ti 比，形成富 Ba 相 Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>，极大地改善了 BaTiO<sub>3</sub> 基陶瓷的低温烧结性能。

选择合适的添加剂含量，并综合考虑陶瓷的性能指标，制备出了低温烧结的 BaTiO<sub>3</sub> 基 X8R 陶瓷，性能参数如下：

烧结温度：850℃

介电常数： $\epsilon \geq 2000$

损耗因子： $\text{tg } \delta \leq 1.5\%$

TC 特性： $\Delta \epsilon / \epsilon \leq \pm 15\%$  (-55℃~155℃)

绝缘电阻率： $\rho_v \geq 1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$

**关键词：** BaTiO<sub>3</sub>；低温烧结；介电性能；X8R

# ABSTRACT

As one of the most important ferroelectric materials, BaTiO<sub>3</sub> ceramics is the ABO<sub>3</sub> compound with a typical perovskite structure. Due to its excellent dielectric performances and high temperature-stability, BaTiO<sub>3</sub>-based X7R and X8R MLCC have been extensively used in the fields of mobile communication and electronic system of automobile. This paper focuses on the study of effects of additives on the process of low temperature sintering, sintering characteristics, and dielectric performances based on BaTiO<sub>3</sub> ceramics.

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and BaF<sub>2</sub> are doped into BaTiO<sub>3</sub> system as additives, reacting with BaTiO<sub>3</sub> during the process of sintering. Low temperature reactive liquid-phase is generated in this process, and has the abilities to lower sintering temperature and reduce sintering time effectively. Then BaTiO<sub>3</sub> ceramics is fast-sintered at low temperature. Lattice vacancies are generated when Li<sup>+</sup> substitutes the Ti<sup>4+</sup> site of BaTiO<sub>3</sub>. Because of its effect on accelerating the mass-transport process, the presence of vacancies in BaTiO<sub>3</sub> lattice is able to decrease sintering time.

The process of sintering at low temperature inhibits the abnormal grain growth of BaTiO<sub>3</sub> ceramics, and leads to the microstructure of fined-grain. This helps improve dielectric performances of ceramics. The sintering characteristics at low temperature is improved significantly by the addition of BaF<sub>2</sub>, that changes the stoichiometry of Ba/Ti, and forms a Ba-riched phase Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>.

By adjusting the contents of additives and considering performances parameters of ceramics comprehensively, we have finally prepared BaTiO<sub>3</sub>-based X8R ceramics sintered at low temperature. Its main parameters were as follow:

Sintering temperature: 850°C

Dielectric constant:  $\epsilon \geq 2000$

Dissipation factor:  $\text{tg}\delta \leq 1.5\%$

TC characteristic:  $\Delta\epsilon/\epsilon \leq \pm 15\%$  (-55°C~155°C)

Insulation resistivity:  $\rho_v \geq 1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$

**KEY WORDS:** BaTiO<sub>3</sub>; low temperature sintering; dielectric performances; X8R

## 独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果，除了文中特别加以标注和致谢之处外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得天津大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名：李艺峰 签字日期：2007年6月15日

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 天津大学 有关保留、使用学位论文的规定。特授权 天津大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

(保密的学位论文在解密后适用本授权说明)

学位论文作者签名：李艺峰

导师签名：吴顺华

签字日期：2007年6月15日

签字日期：07年6月15日

## 第一章 绪论

### 1.1 表面组装技术

#### 1.1.1 SMT 发展概述

表面组装技术(Surface Mounting Technique, 简称 SMT)自 20 世纪 60 年代问世以来,经过 40 多年的发展,已进入完全成熟的阶段,是现代电子先进制造技术的重要组成部分。SMT 的迅速发展和普及,变革了传统电子电路组装的概念,为电子产品的微型化、轻量化、高性能及高可靠性发展创造了基础条件。

SMT 发展至今,已经历了几个阶段<sup>[1-2]</sup>。第一阶段(1970 年~1975 年)以小型化作为主要目标,此时的表面组装元器件(SMC/SMD)主要用于混合集成电路中,如石英表和计算器等。从这个角度来说,SMT 对集成电路制造工艺和技术的发展做出了重大的贡献。第二阶段(1976 年~1980 年)的主要目标是减小电子产品的单位体积,提高电路功能,产品主要用于摄像机、录像机、电子照相机等。在这段时期内,对表面组装技术进行了大量的研究工作,元器件、组装工艺以及支撑材料渐臻成熟,为 SMT 的大发展奠定了基础。第三阶段(1980 年~1995 年)的主要目标是降低成本,大力发展组装设备,表面组装元器件进一步微型化,提高了电子产品的性能/价格比。当前,SMT 已进入微组装、高密度组装和立体组装技术阶段,以及多芯片组(MCM)、球型栅格阵列(BGA)、芯片尺寸封装(CSP)等新型表面组装元器件的快速发展和大量应用阶段。

美国是世界上最早应用 SMT 的国家,并且一直重视在投资类电子产品和军事装备领域发挥 SMT 高组装密度和高可靠性方面的优势。日本在 20 世纪 70 年代从美国引进 SMT 技术并将之应用在消费类电子产品领域,并投入巨资大力加强基础材料、基础技术和推广应用方面的开发研究工作。从 20 世纪 80 年代中后期起,日本加速了 SMT 在产业电子设备领域中的全面推广应用,仅用四年时间,便使 SMT 在计算机和通信设备中的应用数量增长了近 30%,使日本很快超过了美国,在 SMT 方面处于世界领先地位。到目前为止,日、美等国已有 80%以上的电子产品采用了 SMT。欧洲各国 SMT 的起步较晚,但他们重视 SMT 的发展并有较好的工业基础,发展速度也很快,其发展水平仅次于日本和美国。20 世纪 80 年代以来,新加坡、韩国和我国香港、台湾地区也不惜投入巨资,纷纷引进先进技术,使 SMT 获得较快发展。

我国 SMT 的应用起步于 20 世纪 80 年代初期，最初从美、日等国成套引进了 SMT 生产线用于彩电调谐器生产。随后应用于录像机、摄像机及袖珍式高档多波段收音机、随身听等生产中，近几年在计算机、通信设备、航空航天电子产品中也逐渐得到应用。据 2000 年不完全统计，我国约有 40 多家企业从事表面组装元器件的生产，全国约有 300 多家企业引进了 SMT 生产线，不同程度地采用了 SMT 技术，全国已引进 7000 余台贴装机。随着改革开放的深入以及加入 WTO，近年来美、日、新加坡的一些厂商已将 SMT 加工厂搬到了中国，仅 2001~2002 一年就引进了 4000 余台贴装机。经过 20 年持续增长，尤其是 2000 年到 2004 年连续 5 年的超高速增长，中国已经成为世界第一的 SMT 产业大国。从 2005 年起，中国的 SMT 产业进入调整转型期，这个调整转型期是中国走向 SMT 强国的关键。因此，我国 SMT 的发展前景是非常广阔的。

### 1.1.2 SMT 基本组成

SMT 是一项复杂的系统工程，如图 1-1 所示，它主要包含表面组装元器件、基板、材料、组装工艺、检测技术、组装和检测设备、控制和管理等技术<sup>[1]</sup>。

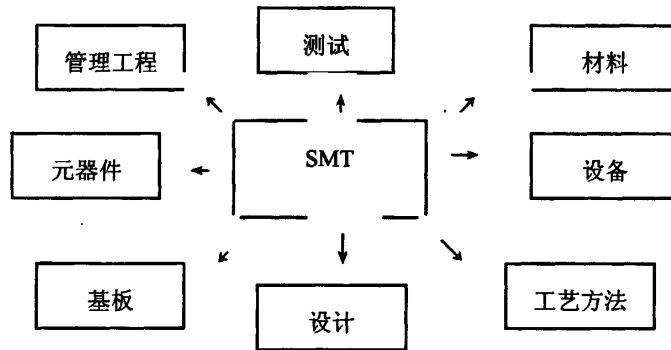


图 1-1 SMT 基本组成

SMT 主要包括以下几个组成部分：

#### 1. 表面组装元器件 (SMC/SMD)

- (1) 设计：结构尺寸、端子形式、耐焊接热等。
- (2) 制造：各种元器件的制造技术。
- (3) 包装：编带式、棒式、散装等。

#### 2. 电路基板

包括单层 / 多层 PCB、陶瓷、瓷釉金属板等。

#### 3. 组装设计

包括电设计、热设计、元器件布局、基板图形布线设计等。

#### 4. 组装工艺

- (1) 组装材料：粘接剂、焊料、焊剂、清洗剂等。
- (2) 组装技术：涂敷技术、贴装技术、焊接技术、清洗技术、检测技术等。
- (3) 组装设备：涂敷设备、贴装机、焊接机、清洗机、测试设备等。

### 1.1.3 SMT 的特点

通孔插装技术亦称通孔组装技术，是一种将元器件的引脚插入印制电路板的通孔中，然后在电路板的引脚伸出面上进行焊接的组装技术。通孔插装技术是传统的电子元器件组装方式，具有连接焊点牢固，工艺简单并可手工操作，产品体积大、重量大，难以实现双面组装等特点。随着表面组装元器件和表面组装技术的迅速发展，单纯通孔插装形式已经逐渐减少，目前取而代之的主要是插贴混合组装。

与通孔插装技术比较，SMT 有以下特点：

#### 1. 组装密度高，体积小，重量轻

由于 SMC/SMD 的体积、重量只有传统插装元器件的 1/10 左右，而且贴装时不受引线间距、通孔间距的限制，并可在基板的两面进行贴装或与有引线元器件混合组装，从而可以大大提高电子产品的组装密度。

#### 2. 电性能优异

由于 SMC/SMD 采用无引线或短引线的元器件，减少了引线分布特性的影响，而且在 PCB 表面贴焊牢固，因此大大降低了寄生电容和引线间的寄生电感，并在很大程度上减少了电磁干扰和射频干扰，改善了高频性能。另外，由于 SMC/SMD 的自身噪音小、去耦效果好、信号传输延时小，故在高频、高性能电子产品应用中发挥良好的作用。

#### 3. 可靠性高，抗振性能强

由于 SMC/SMD 小而轻，其端电极直接贴在印制板上，消除了元器件与印制板之间的二次互连，从而减少了因连接而引起的故障。直接贴装由于具有良好的耐机械冲击和耐振动能力，一般 SMT 的焊点缺陷率要比传统通孔插装技术至少低一个数量级。

#### 4. 生产率高，易于实现自动化

SMT 利用一台取放机上配置不同的上料架和取放头，就基本上可以安装大多数类型的 SMC/SMD，大大减少了调整准备时间和维修工作量。而且，由于 SMC/SMD 外形规则，小而轻，既可提高组装密度，又易于实现自动化。

#### 5. 成本降低

由于 SMT 可以使 PCB 的布线密度增加、钻孔数目减少、孔径变细、PCB 面积缩小、同功能的 PCB 层数减少，这就使制造 PCB 的成本降低；无引线或短引线的 SMC/SMD 则可节省引线材料；SMT 的自动化则减少了设备、人力的费用；电子产品微型化，则降低了整机成本。因此，当采用 SMT 后，可使产品总成本降低 30% 以上。

## 1.2 多层陶瓷电容器

### 1.2.1 MLC 简介

#### 1. MLC 的结构

表面组装技术的发展，推动了表面组装元器件的不断改进、提高。表面组装用电容器简称片式电容器，从目前使用情况来看，多层陶瓷电容器（Multi-Layer Ceramic Capacitor，简称 MLCC）是片式电容器中用量最大、发展最为迅速的一个品种。由于 MLCC 的陶瓷介质与内电极同时烧成，形成一个整体，因此 MLCC 又称独石电容器（Mono-Lithic Capacitor，简称 MLC），其结构如图 1-2 所示，图 1-3 是 MLC 的电极结构<sup>[3]</sup>。

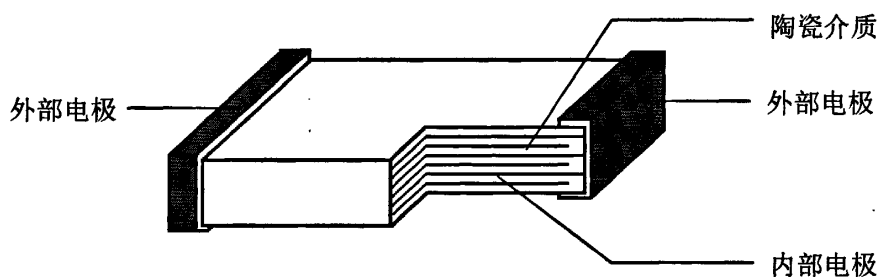


图 1-2 多层陶瓷电容器的结构示意图

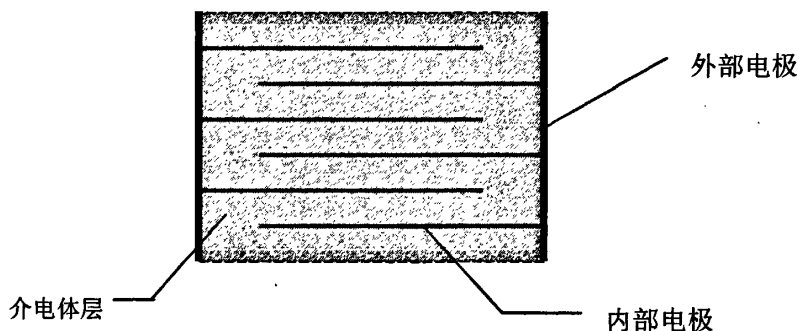


图 1-3 MLC 的电极结构

从图 1-3 中可以看出：电极位于内部且与陶瓷介质交错放置，在 MLC 两端，内电极以并联的方式与相应端面的外电极相连接，因此，MLC 实际上可看成是由许多单个的薄层陶瓷电容器并联而成的，MLC 的总电容量是诸多单个薄层电容器容量的总和。

## 2. MLC 的特点

MLC 根据用途可分为 I 类和 II 类。I 类为热稳定和温度补偿类电容器，主要特点是低损耗，电容量稳定性高，适用于谐振回路、耦合回路和需要补偿温度系数的电路中。II 类为高介电常数类，主要是体积小，容量大，适用于旁路、滤波或对损耗、容量稳定性要求不太高的鉴频电路中。

与其它种类电容器相比，MLC 具有如下特点<sup>[2]</sup>：

(1) MLC 的结构独特，它是由多个并联在一起的小薄层电容器构成的。每个小电容器的介质非常薄，只有几十微米，所以每个小薄层电容器具有相对较大的电容量；小薄层电容器之间并联结构使整个电容量呈一种加和的关系，这就使得 MLC 的比容大，体积小，重量轻。

(2) 根据选择的介质材料的差异和叠合层数的不同，MLC 的电容量跨度范围非常大，从小于 1pF 直至 100 $\mu$ F 均已实现商品化，甚至可以取代小型铝电解电容器。

(3) 鉴于 MLC 的电介质是无机陶瓷瓷料，制造过程中经高温烧制而成，其外电极金属材料，经过烧渗工艺，外电极与陶瓷体有极强的附着力，因而 MLC 不易受环境条件的影响，长期使用较其它片式电容器更为可靠。

(4) MLC 产品小而轻，且在高温下烧结成为一个整体的独石结构，这就提高了产品的耐冲击和耐振动能力。

(5) MLC 的电性能主要由 MLC 介质材料的介电性能决定，因此可实现性能系列化的高性能 MLC。

(6) 由于 MLC 为多层并联结构，等效串联电阻低，电路损耗小。再加上 MLC 无引线或短引线，减少了寄生电感和电容，有利于提高使用频率和电路速度。

(7) MLC 内部电感小，若无外接引线则整体电感也较小，可大大提高使用频率，高频性能理想，电路噪声小。

(8) 内电极与陶瓷介质在高温下同时烧结，烧结后成为一个整体，结构牢固，不易受环境条件影响。电极被埋藏在介质中，不与空气接触，不易被氧化，可靠性高。

(9) 采用自动化流水方式生产，生产效率高，产品一致性、重复性好。

(10) MLC 产品的尺寸和形状标准化，可进行自动贴装，有利于实现规模

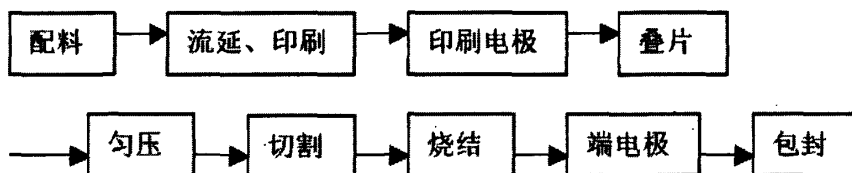


生产，降低成本，提高经济效益。

### 3. MLC 制造工序

对于 MLC 陶瓷材料，国内外进行了广泛的研究。在 MLC 生产初期，各国均采用高温烧结的陶瓷材料。由于此类陶瓷材料烧成温度较高，MLC 的内电极材料不得不采用熔点较高的贵金属材料，如铂 (Pt)、钯 (Pd) 及金 (Au) 等，使得 MLC 的材料成本居高不下，限制了 MLC 的发展和应用。为降低成本，近 20 多年来各国投入了大量的人力、物力进行新瓷料的开发研究。目前已大量生产中温 (1100℃ 左右) 或低温 (<1000℃) 烧成的陶瓷材料，前者采用的内电极为 30%Pd-70%Ag，后者则采用 (5~15)%Pd-(95~85)%Ag 或纯 Ag 电极材料。近年来已研制出以贱金属为内电极材料，常用的有镍 (Ni)、铁 (Fe)、铜 (Cu) 等。

进行新瓷料研制的同时，在瓷料制备工艺上也进行了大量的工作。目前常用的 MLC 制造工艺如下：



### 1.2.2 高介 MLC

电子工业协会(EIA)为电容器规定了许多规范<sup>[4-5]</sup>。高介电常数型电容器主要包括 X7R、X8R、X9R、Z5U、Y5V 等：

#### 1、X7R、X8R、X9R

X7R、X8R、X9R 具体含义如下：“X”表示温度为“-55℃”，“7”表示温度为“+125℃”，“8”表示温度为“+150℃”，“9”表示温度为“+200℃”，“R”代表在工作温区内，所有温度点的电容量相对于室温 25℃ 时的变化率的绝对值小于或等于 15%，具体为  $|(C-C_{25})/C_{25}| \leq 15\%$  (C 为 -55℃ ~ +125℃ 范围内的某个温度点的电容量)。

X7R 陶瓷电容器介电常数中等，其电容量与温度、电阻及频率间的关系为非线性。X7R 陶瓷粉体的主要优点为介电特性较为稳定：在 -55℃ ~ +125℃ 的温度范围内，电容量的变化绝对值不大于 15%。并且电容量也会随所使用的电流类别不同而有所变化，当施加直流电时其电容量会减低，但若施加交流电时电容量会增。此外，X7R 系列产品的制造较为困难，这是因为在产品制造过程中一些加在钛酸钡内的溶剂会溶解到电极中。目前，贱金属电极的 X7R 多层陶瓷电容器

虽然在温度特性及其它电性能方面仍然劣于片式钽电解电容器。但由于差距不大，有逐渐取代钽电解电容器的趋势。

近年来，国内外对X7R陶瓷电容器介质材料系统的进行了广泛的研究，比较常见的有铅基弛豫铁电体系统、钨青铜矿结构系统、钛酸钡基铁电系统，其中，铅基铁电体系统虽然烧结温度低，但系统中含有大量的铅，会对人体和环境产生很大的危害；钨青铜矿结构系统介质损耗大且介电性能不稳定；而钛酸钡基铁电系统的介电性能优异且温度稳定性较好，因此应用也最为广泛。

## 2、Z5U

Z5U具体含义如下：“Z”表示温度为“+10℃”，“5”表示温度为“+85℃”，“U”代表在工作温区内，所有温度点(+10℃~+85℃范围内)的电容量相对于室温25℃时的变化率满足 $-56\% \leq (C-C_{25})/C_{25} \leq +22\%$  (C为+10℃~+85℃范围内的某个温度点的电容量)。

Z5U陶瓷电容器则属于高介电常数产品，而其电容量与温度、电压及频率的关系也是非线性的，在稳定性及性能方面稍差于X7R陶瓷。常用于电路中需要旁通、反耦合及滤波的场合。

## 3、Y5V

Y5V具体含义如下：“Y”表示温度为“-30℃”，“5”表示温度为“+85℃”，“V”代表在工作温区内，所有温度点(-30℃~+85℃范围内)的电容量相对于室温25℃时的变化率满足 $-82\% \leq (C-C_{25})/C_{25} \leq +22\%$  (C为-30℃~+85℃范围内的某个温度点的电容量)。

Y5V陶瓷电容器在性能Z5U相当接近，不过其温度系数及损耗因子则较高于Z5U产品。以美国为例，Y5V在其国内消费比例相当低，只有4%。但是与其它类别的多层陶瓷电容器相比。Y5V多层陶瓷电容器具有较高的电容量，可叠层最多，因而发展潜力也最大。

### 1.3 选题内容和依据

X7R 多层陶瓷电容器由于其良好的温度稳定性 (-55~125℃,  $\Delta C/C \leq \pm 15\%$ ) 已经得到了广泛的应用<sup>[6-7]</sup>。目前 X7R MLC 已经应用于汽车配套的电子系统的微型化中。然而，车载用电子系统如 ABB (防抱死系统)、ECU (电控单元)、PGMFI (燃料喷射程序控制模块) 等的工作条件相当苛刻，要求系统中元器件的工作温度上限提升到 150℃，目前应用的 X7R MLC 满足不了这方面的要求。因此，为了适应汽车电子产品的开发与应用，近几年来对满足 EIA X8R 特性 (-55~150℃,  $\Delta C/C \leq \pm 15\%$ ,  $\tan \delta_{25^\circ\text{C}} \leq 0.025$ ) 的 MLC 材料展开了大量的

研究工作<sup>[8-10]</sup>。

几类含 Pb 的体系可用于制备温度稳定型的电容器,但 Pb 元素具有较大的毒性,因此这类体系的陶瓷材料难以满足环境保护的需要。另一方面,基于  $(\text{Sr,Ca})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  或  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Co}_3\text{O}_4$  等的陶瓷材料对环境友好并具有很高的温度稳定性,但介电常数太小,难以用于制备大容量的 MLC。因此,目前对 X8R 陶瓷材料的研究重点集中在  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷上。然而,  $\text{BaTiO}_3$  本身的居里温度在  $125^\circ\text{C}$  左右,在此温度以上的陶瓷材料要满足 R 特性 ( $\Delta C/C \leq \pm 15^\circ\text{C}$ ) 非常困难,如何提高  $\text{BaTiO}_3$  的居里温度以制备出符合应用要求的 X8R 已成为当前的研究难点。

在  $\text{BaTiO}_3$  基陶瓷中,  $\text{BaTiO}_3\text{-Nb}_2\text{bO}_5\text{-Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$  以及  $\text{BaTiO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$  等系统受到了广泛的关注。 $\text{BaTiO}_3\text{-Nb}_2\text{bO}_5\text{-Co}_2\text{O}_3$  系统可以达到很高的介电常数(4600 以上),该系统的温度稳定性源于其细晶结构和化学非均匀性掺杂。在  $\text{BaTiO}_3\text{-Nb}_2\text{bO}_5\text{-Co}_2\text{O}_3$  系统中加入少量  $\text{SrZrO}_3$  或  $\text{BaZrO}_3$  而形成的瓷料,电容量温度特性可以满足 X8R 的要求,但损耗偏大,烧成温度窄,工艺适应性差。在  $\text{BaTiO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$  和  $\text{BaTiO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$  等系统中加入  $\text{CaZrO}_3$ 、 $\text{SrZrO}_3$  或  $\text{BaZrO}_3$  等同样获得了满足 X8R 特性的材料,但存在绝缘电阻偏低、损耗偏大等问题。在  $\text{BaTiO}_3\text{-MgO-MnO}_2\text{-Re}_2\text{O}_3$  (Re 代表小离子半径的稀土元素)系统中也可以获得满足 X8R 特性的材料,并且陶瓷材料可以在还原性气氛中烧结,因而适宜制备贱金属电极 MLC。这类陶瓷材料的缺陷在于介电常数偏低,烧结工艺控制复杂。

目前对  $\text{BaTiO}_3$  基陶瓷的研究主要集中在中高温烧结上。Co、Zn、Mn、Ni、Nb 等元素对  $\text{BaTiO}_3$  掺杂改性后也只适用于中高温烧结。而对  $\text{BaTiO}_3$  基陶瓷的低温烧结方面的研究却不多。为降低生产成本、减少能耗,且能够与廉价的高导电率金属电极材料(如银、铜、镍等)实现低温共烧,本论文将以  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷为基础,通过引入各种添加剂,来研究  $\text{BaTiO}_3$  基陶瓷在低温烧结下的烧结机理与改性机理,最终制备出满足应用要求的 X8R 陶瓷。

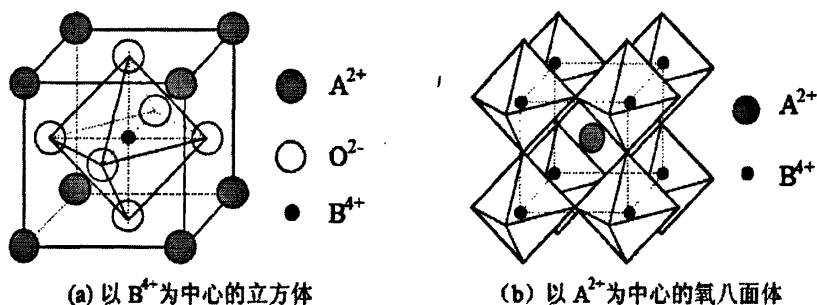
第二章 BaTiO<sub>3</sub> 基陶瓷的微观结构及改性机理

铁电陶瓷是指具有自发极化，且晶粒都具有压电特性，为外电场所转向的一类陶瓷。其介电常数高达  $10^3 \sim 10^4$ ，故又称之为强介瓷。这类陶瓷如果制备得当，可使其介电常数的温度系数  $\alpha_\epsilon$  不至于过大，损耗  $\tan\delta$  也足够低，抗电强度足够高，适合于制作小体积、大容量的多层陶瓷电容器。目前已经广泛使用的这类陶瓷材料，主要是以钛酸钡 (BaTiO<sub>3</sub>) 为基本成分、具有钙钛矿型结构的多种固溶体陶瓷。本论文重点研究 BaTiO<sub>3</sub> 基 X8R 陶瓷，因此有必要对 BaTiO<sub>3</sub> 的微观结构以及 BaTiO<sub>3</sub> 基陶瓷的改性机理做一个简要的讨论。

2.1 BaTiO<sub>3</sub> 的微观结构与介电特性2.1.1 BaTiO<sub>3</sub> 的晶体结构与自发极化

BaTiO<sub>3</sub> 具有两种基本结构，在 1460℃ 之上具有六方晶型；1460℃ 以下为立方钙钛矿型。不过在室温下仍可能保持亚稳态的六方晶型，而六方晶型的 BaTiO<sub>3</sub> 是没有铁电性的，故在 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的烧制过程中，应该力戒超过 1460℃。

1460℃ 以下，BaTiO<sub>3</sub> 具有所谓的 ABO<sub>3</sub> 型钙钛矿立方或假立方结构。在 1460~130℃ 之间，BaTiO<sub>3</sub> 转变为立方钙钛矿型结构<sup>[12]</sup>，如图 2-1(a) 所示。图中，A 位为 Ba<sup>2+</sup>，即处于立方晶胞的 8 个顶角；B 位为 Ti<sup>4+</sup>，即处于立方体的体心位置；而 O<sup>2-</sup> 处于立方体的 6 个面心。BaTiO<sub>3</sub> 的晶格亦可以看成是由氧八面体堆积而成的，如图 2-1(b) 所示。此时钛离子亦处于氧八面体的体心位置，当原胞构成整个晶体时，所有氧八面体均以顶角相联，构成了三维的氧八面体族。

图 2-1 ABO<sub>3</sub> 型钙钛矿结构示意图

由于氧八面体中的空隙比  $Ti^{4+}$  的体积大得多，所以处于氧八面体空隙中的  $Ti^{4+}$  可以偏离氧八面体的体心位置，在一定的范围内振动。当温度高于  $130^{\circ}C$  时， $Ti^{4+}$  的热动能很高。振动时，其偏离或靠近周围六个  $O^{2-}$  的几率是均等的，即  $Ti^{4+}$  对氧八面体体心位置的平均偏离为零，此时，无偶极矩产生，晶体无铁电性，属于顺电相。这种立方  $BaTiO_3$  具有高度的对称性，属于  $m3m$  点群，晶格参数  $a=b=c$ ， $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$ <sup>[11]</sup>。

随着温度的下降，晶体的对称性下降。在  $130^{\circ}C \sim 5^{\circ}C$  的温区内， $BaTiO_3$  为四方晶系  $4mm$  点群，具有显著的铁电性。实验测量表明， $c$  轴略有伸长， $a$ 、 $b$  轴略有缩短， $a=b$ ， $c/a \approx 1.011$ ，晶体具有沿  $c$  轴自发极化的铁电性。这主要是由于在钛氧八面体中，正负电荷的作用中心产生位移，出现电偶极矩，按氧八面体三维方向相互传递、耦合的结果。在一定的空间范围内，这些偶极子都按统一方向排列，形成所谓的自发极化电畴。

当温度下降到  $5^{\circ}C$  以下，在  $5 \sim -90^{\circ}C$  温区内， $BaTiO_3$  晶体转变为正交晶系  $mm2$  点群，正交晶胞参数  $a \neq b \neq c$ ， $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$ 。此时晶体亦具有铁电性。当温度继续下降到  $-90^{\circ}C$  以下时，晶体由正交晶系转变为三方晶型  $3m$  点群，此时晶体仍具有铁电性。

总而言之， $BaTiO_3$  晶体在  $T_c=130^{\circ}C$  以上时为顺电相，在  $T_c$  以下具有三个铁电相。一般把顺电相与铁电相之间的转变点称为居里点，该点的温度称为居里温度  $T_c$ 。

### 2.1.2 BaTiO<sub>3</sub> 的电畴结构

$BaTiO_3$  晶体是由无数个  $BaTiO_3$  晶胞组成的。当立方  $BaTiO_3$  晶体冷却至居里温度  $T_c$  以下时，将开始产生自发极化，并同时进行着立方相向四方相的转变。自发极化可以沿任何一晶轴进行。事实上，当立方  $BaTiO_3$  晶体的温度下降至  $T_c$  以下，转变为四方  $BaTiO_3$  时，一部分相互邻近的晶胞沿着原来的某一晶轴方向产生自发极化，而另一部分相邻的晶胞沿着另外的晶轴方向产生自发极化。

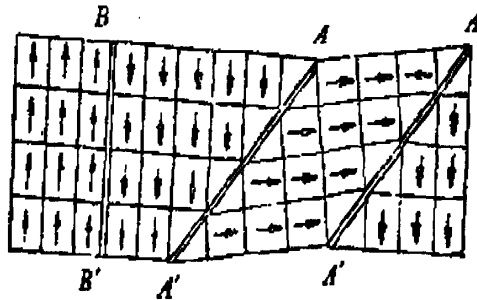


图2-2 四方  $BaTiO_3$  中的电畴结构示意图

电畴是指自发极化方向一致的区域，也就是指顶角相联的三维八面体族，由于八面体内离子位移形成的电偶极子，彼此传递、耦合、相互制约而形成的自发极化方向统一的空间区域。这样，BaTiO<sub>3</sub>转变成四方相以后，晶体中就出现了许多的电畴。不同极化方向的相邻电畴的交界处，可以形象地称之为畴壁。电畴结构示意图如图2-2所示<sup>[12]</sup>。电畴的类型以及电畴的取向，在满足晶体结构对称性要求的同时，还必须满足以下两个条件<sup>[11]</sup>：

1. 晶格形变的连续性：电畴形成的结果，使得沿畴壁而切割晶体所产生的两表面上的晶格连续并相匹配。

2. 自发极化分量的连续性：两相邻电畴的自发极化强度在垂直于畴壁方向上的分量相等。

如果不满足条件1，则电畴结构将会在晶体中引起很大的弹性应变，使得弹性性能增加，系统将处于不稳定状态；若不满足条件2，则畴壁上会出现表面电荷，在畴壁上产生电荷积累，从而增大晶体的静电能，使系统不稳定。

因此，为使系统处于稳定状态，在四方BaTiO<sub>3</sub>晶体中，相邻电畴的自发极化方向只能交成90°或180°（事实上，在室温下测得的90°畴之间的交角实际为88°30′）。并且，为使体系的自由能降至最低，和不致使畴壁间出现空间电荷积累，90°畴壁两侧之自发极化方向都是“首尾相接”的。

当外加电场足够强时，将可使电畴方向反转，并尽可能地统一到和外电场一致的方向上来。不论180°畴或90°畴的反转过程，都必须经历新畴的成核和成长阶段。180°畴的反转过程中，首先边沿或缺陷处出现许多新畴，即所谓成核过程，然后这些劈尖状的新畴迅速向前端发展。畴壁两旁则扩展得很慢，这种畴壁的侧向移动速度，要比劈尖状新畴的向前移动速度慢好几个数量级。

由于180°畴壁两侧的自发极化方向是反平行的，故其晶体的形变方向可以认为是同一维的，所以在180°畴壁的运动过程中，晶体内部一般都不会产生应力。不过90°畴壁的运动情况则不同，畴壁两侧自发极化方向接近正交晶系，晶轴的胀、缩方向不一致，必然使90°畴壁近邻的晶胞承受应力。反之，在外施应力的夹持之下，也会使90°畴的运动受到影响。90°畴的反转过程和180°畴也是相似的，所不同之处是新旧畴之间的自发极化方向相差90°，而新畴的发展，主要靠外场推动90°畴壁的侧向运动，且侧向运动与劈尖前移的速度比较接近。但由于90°畴壁的移动，使晶体内部出现应力，故当外场撤销后的一定时间内，由于应力的作用，新畴仍有再度缩小的趋势。

在实际的铁电体中，必然是90°畴壁运动和180°畴壁运动同时存在的<sup>[13]</sup>。但不论180°畴或90°畴，其新畴的成核几乎都与外加电场和环境温度的高低有关，电场强度大，温度靠近居里点则有利于成核。

2.1.3 BaTiO<sub>3</sub> 的介电特性

铁电体的介电常数  $\epsilon$  主要来源于自发极化强度  $P_s$  的贡献<sup>[11]</sup>。 $\epsilon$  的大小主要与  $P_s$  的大小和  $P_s$  沿外电场  $E$  方向取向的难易程度有关。因此，计算铁电体中  $\epsilon$  的大小时，可以简约地认为： $\epsilon$  正比于能为单位电场所反转（或所定向）的自发极化矢量，即  $\epsilon = 1 + 4\pi P_s/E$ 。 $P_s$  越大，沿  $E$  方向取向越容易，则  $\epsilon$  越大。

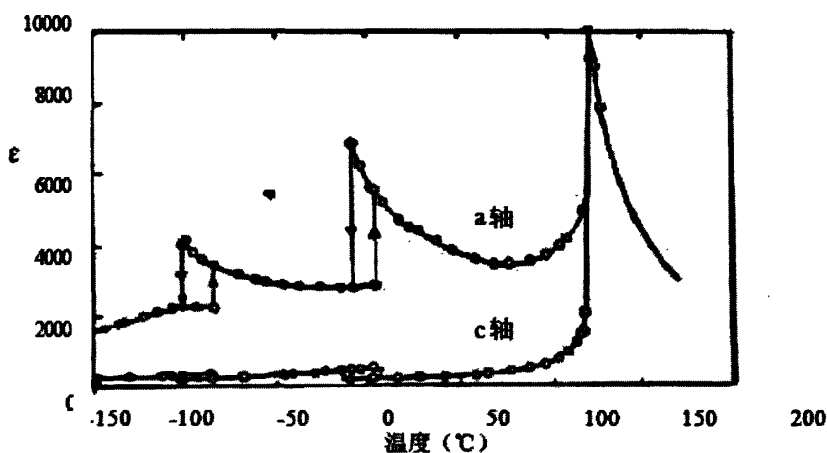


图 2-3 BaTiO<sub>3</sub> 单晶的介电常数与温度的关系

单晶是有明显方向性的，故在不同轴向测量介电常数时，可得到不同的  $\epsilon$  值。从图 2-3 可以得到下列三个判断<sup>[12]</sup>：

1. a 轴测得的  $\epsilon$  值比 c 轴的大，说明 90°畴壁比 180°畴壁更能为一般外电场所运动，或者说和  $P_s$  正交的电场，易于使  $P_s$  转向；和  $P_s$  反平行的电场，难以使  $P_s$  反转。

2. 在 0°C 和 -90°C 处及其附近，出现  $\epsilon$  的峰值，这说明其时的  $P_s$  定向激活能或畴壁运动激活能最小；0~120°C 之间  $\epsilon$  出现下陷，这是由于结构相对稳定，畴壁难于运动之故。

3. 温度越低， $P_s$  越难定向或畴壁愈难运动。

我们知道，BaTiO<sub>3</sub> 系统陶瓷的介电常数介乎单晶的 a 轴和 c 轴的数值之间，这是和陶瓷的多晶多畴结构与晶粒随机取向分不开的。至于在转变点处陶瓷的  $\epsilon$  峰值不如单晶中那么尖锐，主要是由于在陶瓷中的结构、缺陷、应力等关系都比在单晶中复杂之故。

从 BaTiO<sub>3</sub> 的  $\epsilon$ -T 曲线可以看出：BaTiO<sub>3</sub> 单晶的介电常数随温度的变化非常剧烈，在相转变点处  $\epsilon$  变化可高达数千，而室温下的  $\epsilon$  值则很小。因此，未经掺杂改性的 BaTiO<sub>3</sub> 瓷料并不能用于 MLC 的生产，无法满足 X8R 的特性要求。

## 2.2 BaTiO<sub>3</sub> 系统陶瓷的改性机理

从上述讨论中我们知道, BaTiO<sub>3</sub> 单晶的介电常数随温度的变化非常剧烈, 不能满足 EIA X8R 的特性要求 ( $-55\sim 150^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta C/C \leq \pm 15\%$ ,  $\tan \delta_{25^{\circ}\text{C}} \leq 0.025$ )。为使 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的介电系数随温度的变化在所需的工作温区内变得平缓一些, 需要引入一些添加剂对 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷系统进行改性。因此, 有必要对铁电陶瓷的改性机理做简单的讨论, 其中包括细晶理论、居里区与相变扩散、居里峰的展宽效应和移动效应等理论<sup>[12]</sup>。

### 2.2.1 细晶陶瓷高介高稳定理论

当 BaTiO<sub>3</sub> 晶体冷却至相变温度以下时, 它从立方相转变至四方铁电相, 四方铁电相的极化轴可沿原立方相的任一轴向形成。在理想化的单畴晶体中, 若晶体表面不受束缚, 应变可自由形成, 晶体将处于不受应力的状态。当晶体表面受到束缚时, 要保持晶体内部结构的完整, 晶体内部就产生了内应力, 所形成应力的的大小取决于外部束缚力的大小。若 BaTiO<sub>3</sub> 晶体的表面处于束缚状态, 晶体恰好处于相变过程中, 90° 畴的反复孪生可使晶体空间大小的改变减小, 从而使内应力趋向最小<sup>[14]</sup>。

在较高温度下由立方相烧结而成的陶瓷, 每个晶粒周围有许多随意取向的晶粒, 这些晶粒在晶界处处于紧密粘附状态。当陶瓷冷却至居里温度以下时, 晶粒及其周围的晶粒要转变至四方相, 陶瓷晶粒处于相当复杂的应力系统中。若陶瓷晶粒尺寸的变化最小, 那么陶瓷的整体应力最小。粗晶 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷 (粒径 10 至 50 微米) 即属于这种情况, 其内部晶粒可通过 90° 畴的反复孪生, 使内应力减至最小。而在细晶 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷中, 90° 孪生畴出现的几率大幅度降低了, 细晶钛酸钡晶粒上所受的应力要远远大于粗晶钛酸钡晶粒<sup>[15-16]</sup>。

随着 BaTiO<sub>3</sub> 晶粒所受内应力的增大, 室温下的介电系数迅速增加。晶粒越小, 90° 畴出现的几率越小, 应力越高。但晶粒也不是越细越好, 因为细晶的目的只是限制 90° 畴的出现。当 90° 畴的出现几率已很低时, 进一步降低晶粒的尺寸, 促使陶瓷中的晶界成分增加。晶界处, 晶体内的周期性结构突然中断, 晶格场和晶格作用力出现巨大的变化, 处于不同程度的无定形状态, 晶界处的晶胞丧失自发极化的能力, 这相当在陶瓷中引入了大量的非铁电相, 从而使整个陶瓷系统的介电系数下降<sup>[17-18]</sup>。

对于 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷来说, 使晶粒大小均匀并保持在 1 微米以下, 限制晶粒中 90° 孪生畴的出现几率。这样晶粒处于高应力状态下, 从而使居里点以下各温度点的介电常数上升。这种通过细晶实现介电常数升高的效应我们称之为细晶效



应。这种效应用于改善BaTiO<sub>3</sub>陶瓷的容量温度特性有重要的作用。

### 2.2.2 居里区与相变扩散

对于“理想”的、“软”的（即矫顽电场极小）一级相变铁电体，在居里点前后的  $\epsilon$  与温度  $T$  的关系如图 2-4 所示<sup>[12]</sup>。

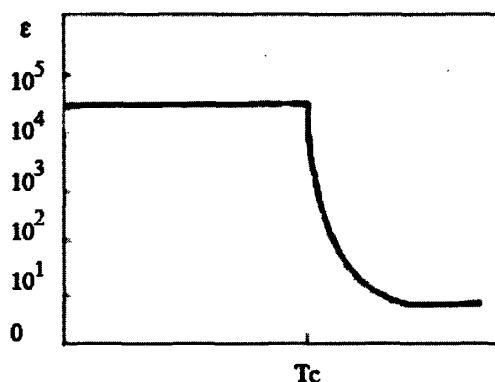


图 2-4 “理想的”、“软的”铁电体居里点前后  $\epsilon$  与温度的关系

当  $T > T_c$  时,  $\epsilon = \epsilon_0$ , 具有顺电介质的介电系数值;  $T < T_c$  时,  $\epsilon = \epsilon_m$ , 具有铁电介质之最大值, 在  $T_c$  处  $\epsilon$  发生突变。通常将在  $T_c$  处  $\epsilon$  出现的最大值称为居里峰, 居里峰两侧一定高度所覆盖的温度区间称之为居里区。  $\epsilon$  按居里区展开的现象称为相变扩散, 或称为扩散相变现象。对于居里峰的形成, 一般的解释为: 在  $T_c$  处  $\epsilon$  之所以会出现峰值, 主要是由于  $T_c$  处电畴的定向激活能趋于零, 微弱的外加电场也足以使电畴发生定向, 此时介电常数  $\epsilon$  出现最大值; 当温度略低于  $T_c$  时, 电畴定向的激活能迅速增加, 外加测试电场难于使电畴发生沿电场方向的定向, 介电常数迅速下降。

要使介电常数发生相变扩散, 即电畴的定向激活能在较宽范围内保持较小数值。相变扩散的原因可用“异相共存”的理论来解释, 即在居里区温度范围内, 不同温度下有不同比例的铁电相和非铁电相共存; 或者说, 整个铁电体各部分的  $T_c$  并不集中于同一值, 不同的微区有不同的  $T_c$ 。产生这种异相共存的原因是相当复杂的, 大致可分为热起伏、应力起伏、成分起伏、结构起伏等, 下面分别加以简单介绍<sup>[12]</sup>。

#### 1. 热起伏相变扩散

根据统计物理学的基本观点, 热是分子运动的表现, 而物质的冷热程度, 则用温度的数值来表示。所谓某一物体处于某一温度之下, 只不过是其微观质点运动状态的统计平均表现。而实际上, 物体的任一部分的温度都是在平均温度上下

有不同程度地偏离,这种现象被称为热起伏。在相转变点附近很窄的温度范围内,由于热起伏造成分隔的自发极化与非自发极化的许多微小区域,当热起伏使某一小区温度偏低时,自发极化现象将同时出现在该小区内,小区处于铁电相;当热起伏使小区的温度偏高时,此小区的自发极化将同时消失,小区处于顺电相。

虽然自发极化是跳跃式产生的,但由于热起伏的原因,在整个晶体中相转变不是突然形成的,存在着一定宽度的温度区间,即所谓的居里区。但这个温度范围是有限的,一般不会超过几度,故热起伏引起的相变扩散是极不明显的。

## 2. 应力起伏相变扩散

对钛酸钡晶体施加机械力,会使晶体的相转变温度发生变化。比如,施加等静压的压缩力,有利于使晶体保持较小的体积,这将使体积膨胀型的相转变要克服外界束缚做更多的功,从而使定向激活能为零的温度点推向高温侧,即使居里温度升高。在钛酸钡单晶中,施加等静压将使 $-90^{\circ}\text{C}$ 附近的三方相向正交相的膨胀转变温度升高;而使 $130^{\circ}\text{C}$ 附近四方相朝立方相的收缩转变温度降低。陶瓷中晶粒的取向是随机的,陶瓷施加等静压后情况变得十分复杂。每一晶粒所承受的应力的大小与方向是完全不同的,所以等静压除使居里峰向低温方向平移外,还可能出现向两侧的扩散。在高压强的情况下,居里峰两侧都较平坦,至于居里峰的下降,显然是由于高压强的存在,使得这种体积膨胀的形变受到约束,弱外加电场难以使电畴运动。实际上陶瓷若不受外加应力作用,其内部也是存在应力的。这种内应力的来源是多方面的,与陶瓷的结构和工艺等许多因素密切相关,不同晶粒以及同一晶粒的不同部位,将受到不同程度的各种形式的内应力。由于这些复杂的内应力作用,铁电陶瓷的 $T_c$ 出现应力起伏扩散现象。

## 4. 成分起伏相变扩散

不同的铁电材料存在着不同的居里温度点。多种铁电材料形成的固溶体或化合物中,同类离子位置上安置着不同类型的离子。从宏观上看两种离子的分布是均匀的,但从微观上看,固溶体各小区中两种离子的分布是随机的、不均匀的,存在着成分起伏。微区之间的成分偏离和分布,将引起微区之间转变温度的不同及小区分布情况的不同。

互溶物质中一种为铁电体,而另一种为非铁电体时,由于非铁电体的隔离作用,使铁电相的相互作用削弱,整个铁电体的铁电性削弱。非铁电体的成分起伏很大时,将引起相变区的高度扩散。

## 3. 结构起伏相变扩散

许多复合钙钛矿铁电体具有固定不变的成分,它们的A位和B位分别被两种或两种以上不同电价的离子所占据,这些不同电价离子分布是无序的。如

Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 的原胞结构应为 Pb(MgNb<sub>2</sub>)O<sub>9</sub>, 即每三个氧八面体的间隙, 必有一个为 Mg<sup>2+</sup> 所占有, 两个为 Nb<sup>5+</sup> 所占有。但实际上从整个顶角相连的三维氧八面体族来看, 一部分中心为 Mg<sup>2+</sup> 所占, 而另一部分为 Nb<sup>5+</sup> 所占, 这种占有是无序的, 任意的。Mg<sup>2+</sup> 和 Nb<sup>5+</sup> 的分布方式, 决定着晶格场的形式, 即决定着原子振动的恢复力与阻尼, 以及原子振动的频率特性和振幅大小。就整个晶体来看, 这种结构的无序, 将引起各小区居里点的不同, 从而引起居里区的相变扩散。

### 2.2.3 居里峰的展宽效应

展宽效应<sup>[12]</sup>, 亦称压降效应, 主要是指使铁电陶瓷的  $\epsilon$  与温度关系中的峰值, 扩展得尽可能宽旷、平坦, 既要把居里峰降低, 又使峰值两侧的肩部上举, 从而使材料具有较小的温度系数  $\alpha_\epsilon$  和较大的  $\epsilon$  数值。

#### 1. 相变扩散型展宽效应

引起 BaTiO<sub>3</sub> 铁电晶体相变扩散的原因很多。若晶粒不至于太小, 则起主要作用的是成分起伏和结构起伏的扩散。就作用机理而论, 主要是在铁电晶体内部分成了许多转变温度不同的自发极化微区, 各微区的转变点差异是由于成分起伏所致, 而在烧结良好的陶瓷中, 这种成分起伏是极其有限的。因此, 不应该指望铁电微区的成分偏离来获得大幅度的展宽。至于结构起伏引起的展宽效应, 虽可达几百摄氏度之多, 但这类材料的  $\epsilon$  仅为 1000~2000 左右。要想居里峰能大幅度地展宽, 又能具有较大的  $\epsilon$  数值, 还必须考虑其它效应。

#### 2. 固溶缓冲型展宽效应

已经发现有一些物质, 将它们引入到 BaTiO<sub>3</sub> 或者以 BaTiO<sub>3</sub> 为基的固溶体中, 能使 BaTiO<sub>3</sub> 或其铁电固溶体的居里峰显著展宽。这种能使居里峰展宽的添加物称为展宽剂。常见的展宽剂如 CaTiO<sub>3</sub>、MgTiO<sub>3</sub>、Bi<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>、CaZrO<sub>3</sub> 等。这些展宽剂固溶于 BaTiO<sub>3</sub> 中, 将作 A 位或 B 位取代, 溶质中的 A 位、B 位离子将统计均匀地分布于基质的相应晶格位置之中, 起到展宽作用的。

各类展宽剂的作用效能, 及其在 BaTiO<sub>3</sub> 中存在的结构形式如下:

(1) 所有能起展宽作用的 A 位取代离子, 其离子半径都比 Ba<sup>2+</sup> 小, 致使其临近八面体的间隙缩小, 使 Ti<sup>4+</sup> 的移动发生困难而失去铁电性。

(2) 所有能起展宽作用的 B 位取代离子的半径都比 Ti<sup>4+</sup> 的半径大, 致使与其共角的八面体的间隙缩小, 而失去铁电性。

(3) 由于上述两种情况, 可能使展宽离子附近的八面体中心之 Ti<sup>4+</sup> 离子, 不能或难以参与自发极化定向, 因而使局部出现非铁电微区。

由于整个晶粒中非铁电成分的增加, 使总自发极化电矩减少, 故  $\epsilon$  峰值下降

是很自然的。但是在峰值两侧的  $\epsilon$  数值不仅不下降,在一定温度区段内还可能有所上升,其原因之一是由于成分起伏引起的扩散相变,以及由于单元自发极化微区变小引起的成分起伏加大而强化扩散相变。另一个很主要的原因是铁电相的出现,使自发电矩减小,故介电系数峰值下降;另一方面非铁电区的出现,使自发极化伴随出现的几何形变和机械应力在一定程度上得到缓冲,使居里区之外原来被束缚、被制约的,微弱电场难于使其定向的那部分“可极化性”,得到了解放,因而在居里峰两侧的介电系数上升,整个铁电区内的介电系数变得平缓。

### 3. 粒界缓冲型展宽效应

铁电陶瓷多晶结构的微晶化,能起到明显的展宽效应。当铁电体的平均晶粒直径在  $15\mu\text{m}$  至零点几微米之间时,常温介电系数将随粒径的下降而增加,在  $T < T_c$  温度区段有明显的展宽效应和  $\epsilon$  的提高。微粒化过程的展宽作用机理如下:

任何晶粒的表面或断面,由于其体内周期性结构在该处突然中断,表面或断层处晶格场及作用力出现巨大变化,原子排列失去固有的规律性,处于不同程度的无定形态,从而丧失自发极化的能力。即在晶粒间界的一定厚度内,存在着一个非铁电层,使晶粒在自发极化过程中反复出现的体积效应及机械应力得到了缓冲,使温度低于  $T_c$  时,电畴仍能作较充分的定向。

综观上述三种展宽效应的机理,可以认为在铁电陶瓷中  $\epsilon$  的温度特性变得平坦,且又能在宽广温区内保持较高的数值,主要应该归功于:适量的、合理分散的非铁电区之存在,使得自发极化过程中产生的几何形变及机械应力得到了有效的缓冲,电畴运动能在宽广的温区内较顺利地进行。几乎没有例外的是,当  $\epsilon$  出现展宽特性的同时,损耗  $\tan\delta$  也具有特别小的数值,这主要是由于非铁电区的缓冲作用,使自发极化的矫顽电场降低了,因而使其电滞回线变窄、变斜,使介质中铁电相的损耗大大减小了。

## 2.2.4 居里峰的移动效应

所谓移动效应,是指铁电体的居里点及其它转变点,随着组成成分或所含杂质的变化,而作有规律地移动的现象。移动效应的主要标志是  $\epsilon$  温度关系中的最大值,即居里峰的移动<sup>[12]</sup>。

在铁电体中引入某些杂质组分而引起居里峰的移动,其主要原因是杂质的引入将作 A 位或 B 位取代,使 B 位离子所处的势阱发生变化,即 B 位离子的自由能状态发生变化。比如杂质 A 位离子半径较大,则引起铁电体中氧 8 面体间隙较宽, B 位离子偏离中心后,和靠近的氧离子之间具有较大的相互作用能,只有在较高的温度下才能使其回到中心位置,即居里点升高;反之亦然。

另一种解释移动效应的原因是根据软模理论关于铁电体的描述。对于具有一级相变的钙钛矿型晶体，当温度自高温降低时，对称晶格中有一特殊的振动模（这里主要指 Ti<sup>4+</sup>在八面体间隙中与之振动相联系的横向光学模），其频率将逐步降低。愈靠近临界点时则振动愈缓慢（变软）。当 T=T<sub>c</sub>时，振动频率为零，即回复力消失了，Ti<sup>4+</sup>离子不能再回复到它原来的平衡位置上，产生了统一的偏离，晶体将出现位移相变。用来直接探测软模特性的散射实验指出，当温度快到临界值的时候，八面体间隙中 Ti<sup>4+</sup>的振动，不仅从时间上慢下来，而且从空间上看，Ti<sup>4+</sup>具有彼此同相振动的原胞数越来越多，而在相变时则从微观尺寸增长到宏观尺寸。在取代型固溶体中，由于第二组分的引入，使不同原胞中 Ti<sup>4+</sup>的自由能不尽相同，但作为统一的振动模，其振动频率、振幅，关键是起决定作用的回复力（刚性），将具有一种协同、折中的特性，因为各单元之间都是相互制约的。如其中某一组分的浓度特别大，则此振动模的软化特性将特别接近该组分的原有特性。或者说，取代型固溶体软模的特性将按两组分的浓度而作线性变化。这就是固溶型铁电体中，居里点随着组分不同而作线性移动的原因。

### 第三章 实验样品的制备与测试

#### 3.1 陶瓷制备工艺

##### 3.1.1 工艺流程

实验陶瓷样片的制备，采用传统的 MLC 陶瓷制备工艺，具体工艺流程如下：

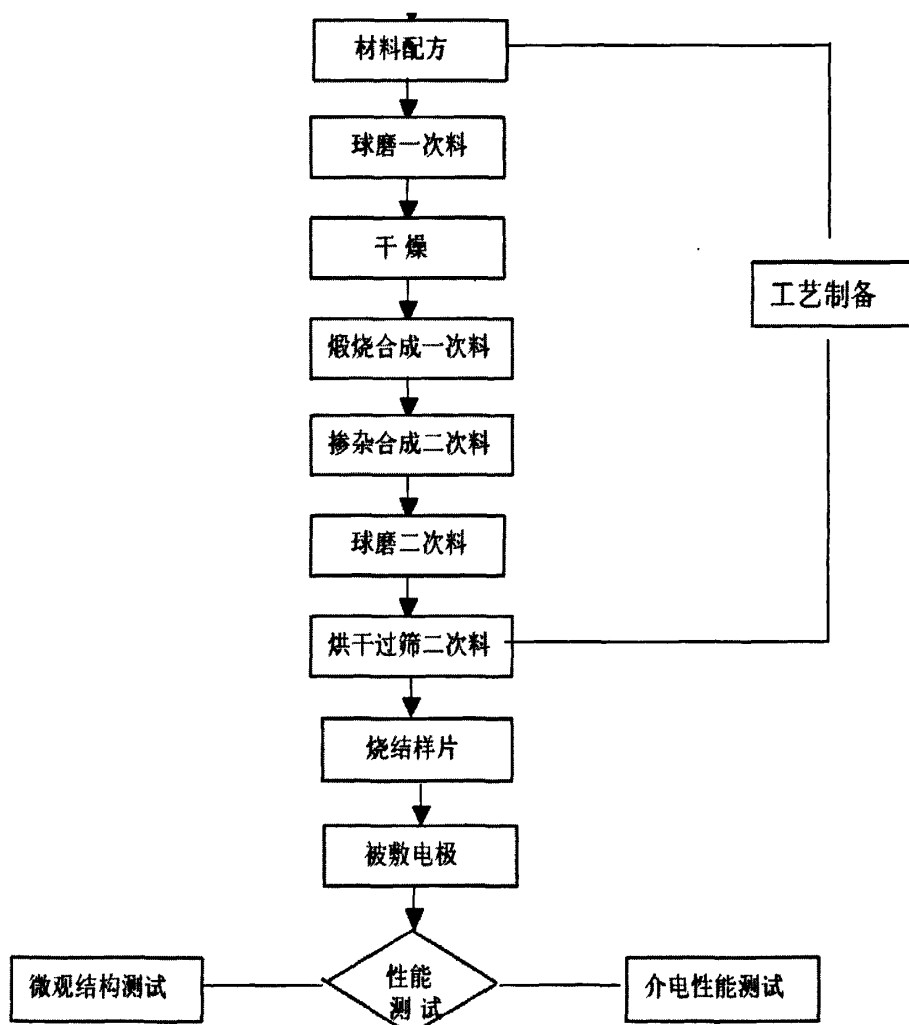


图 3-1 陶瓷制备工艺流程

### 3.1.2 固相反应法

现代陶瓷的制备工艺过程主要由粉体制备、成型和烧结等三个主要环节组成。这三者之间，粉体制备是基础，若基础的粉体质量不高，即使在成型和烧结时付出再大的代价，也难获得理想的显微结构，以及高质量的现代陶瓷产品。粉体的主要制备技术包括固相法、液相法以及气相法。现代陶瓷粉体应具备如下的一些特性：化学组成精确，化学组成均匀性好，纯度高，适当小的颗粒尺寸，球状颗粒且尺寸均匀，分散性好，无团聚等等。

固相反应法是从固相原料出发，通过一定的物理与化学过程而制得陶瓷粉体的一种粉体制备方法。图 3-2 为固相法陶瓷粉体制备的基本流程图。

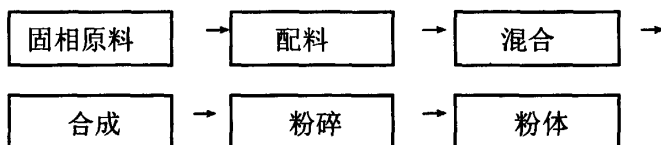


图 3-2 固相法陶瓷粉体制备的基本流程图

固相反应是陶瓷材料科学的基本手段，粉体间的反应相当复杂，反应虽然从固相间的接触部分通过离子扩散来进行，但接触状态和各种原料颗粒的分布情况显著地受各颗粒的性质（粒径、颗粒形状和表面状态等）和粉体处理方法（团聚状态和填充状态等）的影响。

固相反应法是一种设备和工艺简单、便于工业化生产的粉体制备方法，也是目前在科研和工业化生产中采用的最主要的一种现代陶瓷粉体制备方法。因此，为了适应工业化生产的要求，本课题研究亦采用固相反应法合成陶瓷粉体。

## 3.2 陶瓷材料的性能参数及其测试

### 3.2.1 主要性能参数

#### 1. 介电常数

设想在平行板电容器的两板上，充以一定的电荷，当两板间存在电介质时，两板的电位差总是比没有电介质存在(真空)时低，在介质表面上会出现感应电荷，如图 3-3 所示<sup>[46]</sup>。这些感应电荷部分地屏蔽了板上自由电荷所产生的静电场。这种感应电荷不能自由迁移，称为束缚电荷。电介质在电场作用下产生感应电荷的现象，称为电极化。

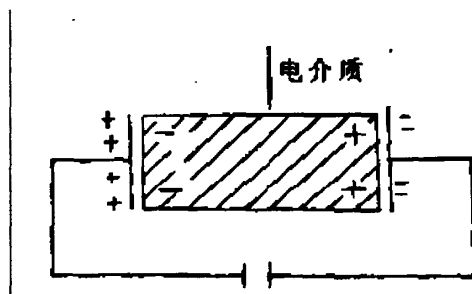


图 3-3 电介质极化示意图

在电场作用下,电介质是以正、负电荷重心不重合的电极化方式来传递并记录电的影响的。从微观上看,电极化是由于组成介质的原子(或离子)中的电子壳层在电场作用下发生畸变,以及由于正、负离子的相对位移而出现感应电矩。此外还可能由于分子(或原胞)个的不对称性所引起的固有电矩,在外电场作用下,趋于转向和电场平行的方向而发生的。电极化是电介质最基本和最主要的性质,介电常数是综合反映介质内部电极化行为的一个主要的宏观物理量。

我们知道,对极板面积为  $S$ , 两极板内表面距离为  $d$ , 极板间真空的平行板电容器的电容为:

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{d} \quad (3-1)$$

式中,  $\varepsilon_0$  为真空中的介电常数。

当两极板间放入电介质时,电容器的电容增加。实验表明,两极板间充满均匀电介质时的电容  $C$  与两极板间为真空时的电容  $C_0$  的比值为:

$$\varepsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad (3-2)$$

$\varepsilon_r$  叫作介质的相对介电常数。

由式(3-1)及(3-2)可得:

$$C = \varepsilon_r C_0 = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{S}{d} = \varepsilon \frac{S}{d} \quad (3-4)$$

式中,  $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ ,  $\varepsilon$  即为电介质的介电常数。

由于实验样片为薄圆片,且测量仪器所测参数为电容量,因此,实验样片的介电常数可由下式得出:

$$\varepsilon = \frac{14.4 \times C \times d}{D^2} \quad (3-5)$$

其中,  $C$  为电容量,以 pF 为单位;  $d$ 、 $D$  分别为实验样片的厚度、直径,单位为 cm。



## 2. 介质损耗

任何电介质在电场作用下,总是或多或少地把部分电能转变成热能而使介质发热。在单位时间内因发热而消耗的能量称为电介质的损耗功率或简称为介质损耗,常用  $\tan \delta$  来表示,其值越大,能量损耗也越大。 $\delta$  称为介质损耗角,其物理意义是指在交变电场下电介质的电位移  $D$  与电场强度  $E$  的相位差。

实际上,电介质的电阻不可能无穷大,在外电场作用下,总有一些带电质点会发生移动而引起漏导电流。漏导电流流经介质时使介质发热而损耗了电能,这种因电导引起的介质损耗称为漏导损耗。同时,一切介质在电场中均会呈现出极化现象,除电子、离子的弹性位移极化基本上不消耗能量外,其他缓慢极化(例如松弛极化、空间电荷极化等)在极化缓慢建立的工程中都会因克服阻力而引起能量的损耗,这种介质损耗一般称为极化损耗。

介质损耗是所有应用于交变电场中电介质的重要的品质指标之一。介质损耗不但消耗了电能,而且由于温度上升可能影响元器件的正常工作。介质损耗严重时,甚至会导致介质过热而破坏绝缘。从这种意义上说,介质损耗越小越好。

由于  $\tan \delta$  的数值可以直接用实验测定而和样片的大小与形状无关,因此  $\tan \delta$  是介电材料在交变电场作用下最方便也是最重要的参数之一。 $\tan \delta$  的倒数  $Q$  称为介电陶瓷材料的电学品质因数,也是重要的特征值之一。

## 3. 介电常数的温度系数

介电常数的温度系数  $\alpha_\epsilon$  表示温度每变化  $1^\circ\text{C}$  时,介电常数  $\epsilon$  的相对变化率,可用下式表示:

$$\alpha_\epsilon = \frac{1}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{dT} \quad (3-6)$$

## 4. 绝缘电阻率

测试仪器测出样片的绝缘电阻  $R$  后,并自动换算成体电阻率  $\rho_v$ :

$$\rho_v = \frac{\pi D^2 R}{4d} \quad (3-7)$$

其中  $R$  以  $\Omega$  为单位,  $d$  以  $\text{cm}$  为单位,  $D$  也以  $\text{cm}$  为单位;  $\rho_v$  以  $\Omega \cdot \text{cm}$  为单位。

### 3.2.2 实验及测试分析仪器

#### 1. 岛津精密电子天平

量程120g,称量精度0.1mg,用于精确称量配方原材料。

#### 2. 数字显示电子千分尺

量程25mm,测量精度0.001mm,用于测量实验样片的厚度和直径,以便计算样片的介电常数及收缩率。

3. GZ-ESPEC MC-710F型高低温箱(温度控制精度为 $0.1^{\circ}\text{C}$ )

用于实验样片的烧结。

4. Agilent 4285A LCR Meter

测试频率范围75kHz-30MHz, 测量电容值及损耗, 测试 $\tan\delta$ 的灵敏度为 $10^{-6}$ 。

5. HM27002型电容器C-TN 特性专用测试仪

用于测量陶瓷样片的温度特性。

6. Agilent 4339B超高电阻测试仪

测量样片的电阻率, 灵敏度为 $10^{-4}$ 。

7. Philips XL30 ESEM环境扫描电子显微镜

观察样片的微观表面形貌。

8. 日本理学2038 X射线衍射仪(XRD)

通过衍射峰谱分析样片的化学成分。

## 第四章 低温烧结的理论分析

### 4.1 低温烧结简介

近年来从全球范围看,微电子工业得到了飞速的发展,已经成为现代工业的基础。微波介质陶瓷材料对发展介质谐振器、滤波器等极为重要。随着现代通讯技术的不断发展,尤其是移动通讯向着高可靠、小尺寸方向发展对材料的要求越来越高,微波介质陶瓷的研究和开发仍将是我国乃至世界材料行业发展的方向之一。一个国家的微电子技术的发展速度对该国的整体经济的发展速度也有着举足轻重的作用。而微电子系统必然向高密度、良好温度特性及小尺寸的新型电子系统发展。如手机、笔记本电脑等高性能电子产品在越来越普及的同时也向着“短、小、轻、薄”的方向发展。MCM(多芯片组件)等先进技术的出现,对基板技术提出了更高的要求。而要想使MCM技术得到广泛的应用就必须使用高密度多层互连基板的制造技术,这样才能在很大程度上改善MCM的体积、重量、性能和可靠性。在多层互连基板的制造技术中,陶瓷低温共烧技术是最成熟、最有前途的一种,而低温共烧陶瓷已成为微波MCM的理想材料。

低温共烧陶瓷<sup>[19-21]</sup>(Low Temperature Co-fired Ceramics,简称LTCC)是陶瓷领域的一个分支,它最初是1982年由休斯公司开发的新型材料技术,它采用厚膜材料,根据共烧陶瓷设计的结构制造,主要用于实现高集成度、高性能电子封装的技术方面,在设计的灵活性、布线密度和可靠性方面提供了巨大的潜能。低温共烧陶瓷是与高温共烧陶瓷(High Temperature Co-fired Ceramics,简称HTCC)相对而言的。高温共烧陶瓷是用钨、锰、钼等高熔点、低电导率的金属作为导电介质的,而LTCC的导电介质是熔点低、电导率高的银、铜等。HTCC要在1600℃左右的高温下对低电导率布线金属进行处理是非常困难的,而银、铜电介质的熔点分别只有961℃和1083℃,在价格上与钨、锰、钼相比也便宜了很多。LTCC的另一个优于HTCC的优点是当采用银元素(铜除外)布线时,在烧结过程中不会被氧化,因此无需电镀保护;另外陶瓷基片的组成成分可变,可生成具有不同电气性能和其他物理性能的介质材料,如介电常数、热膨胀系数等参量在一定范围内可以调整。因此,研究能与银或铜低温共烧且适合于高频使用的微波介质陶瓷材料是今后的发展方向之一。

传统的固相烧结法一般温度较高,难以与高电导率的金属电极(Ag、Cu等)布线共烧,为了解决这一难题,广大科研工作者付出了辛勤的努力。目前能实现材

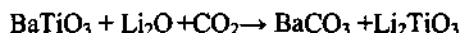
料与银或铜低温共烧的方法主要有种：①掺入适量烧结助剂与低熔点氧化物或低熔点玻璃，进行液相活性烧结；②采用化学法制取表面活性高的粉体；③尽可能采用颗粒度细、主晶相合成温度低的材料；④新型的固有烧结温度低的材料。采用化学法制取表面活性高的粉体的方法虽然可以制备出理想的可低温烧结的玻璃陶瓷材料，但起始成本较高，而且需要长时间的热处理；采用细粒径粉料的方法，往往要通过高能球磨来细化粉粒，粉磨时间长，可能带入杂质，而且要抽真空，对工艺要求比较高；采用传统的合成温度低的体系会对材料的性能带来不同程度的损坏。

## 4.2 BaTiO<sub>3</sub> 系统陶瓷的低温烧结机理

许多研究表明<sup>[22-31]</sup>，通过掺入锂盐、氟化物等有助于降低 BaTiO<sub>3</sub> 基陶瓷的烧结温度，并保持了良好的介电性能。而通过改变 BaTiO<sub>3</sub> 的化学计量比<sup>[32-35]</sup>（即 Ti、Ba 之间不同的分子比例），不仅能够降低烧结温度，改善陶瓷的烧结特性，还能极大地提高 BaTiO<sub>3</sub> 基陶瓷的介电性能。对 BaTiO<sub>3</sub> 基陶瓷的低温烧结行为机理的研究则表明，在烧结过程中，能够反应生成活性液相是实现低温烧结、加速烧结进程的关键所在。

### 4.2.1 低温烧结中活性液相的作用

Matjaz Valant 等人对低温烧结中活性液相（reactive liquid-phase）的作用做过详细的研究<sup>[36,43]</sup>。实验以 BaTiO<sub>3</sub> 为基体，掺入助烧剂 Li<sub>2</sub>O 进行烧结。烧结过程中，掺杂剂将与主晶相发生反应。Li<sub>2</sub>O 和 BaTiO<sub>3</sub> 的第一个反应发生在预反应阶段，在 600℃ 时，发生如下反应：



将预反应粉料研磨、制样片，并在 820℃ 的低温下烧结，保温 15 分钟。对烧结样片的微观结构进行分析，可知在陶瓷晶体中存在两种少量的第二相：Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> 和 Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>，如图 4-1 所示。图 A 为样片的反散射电子图像（BSE），其中黑色区域的晶相为 Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>，灰色区域的晶相为 Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>；图 B 为样片晶界的透射电子显微镜图像（TEM）。为了证实活性液相在低温烧结过程的促进烧结的作用，对 750℃ 下烧结的样品的作 XRD 分析，图谱如图 4-2 所示。其中，BT 是 BaTiO<sub>3</sub>，LT 是 Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>，B2T 是 Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>，BC 则为 BaCO<sub>3</sub>。

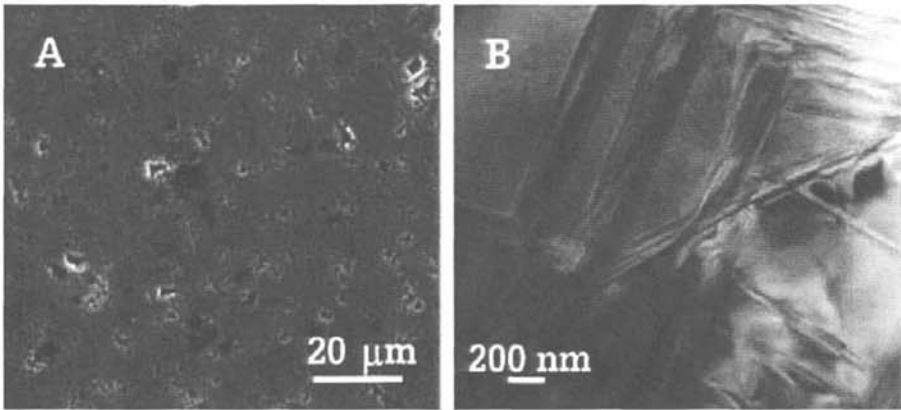


图 4-1 掺 0.3wt.%Li<sub>2</sub>O 的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷样片的微观形貌，820℃烧结

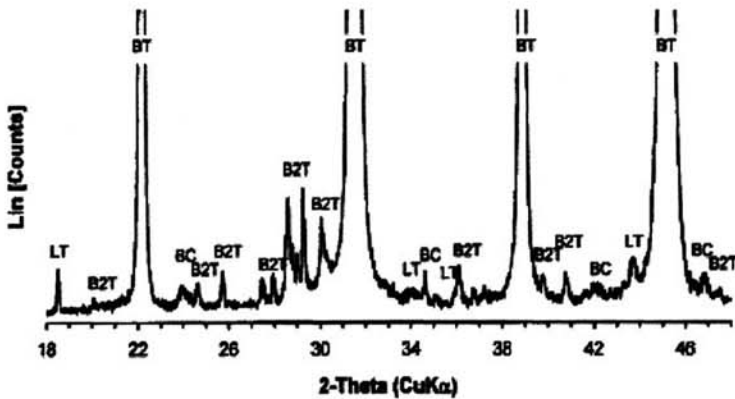
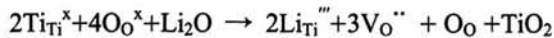


图 4-2 掺 0.3wt.%Li<sub>2</sub>O 的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷样片的 XRD 图谱，820℃烧结

通过以上的分析，我们可以知道在低温烧结过程中将发生如下反应<sup>[27,28,37]</sup>：

1. 在预反应阶段生成的 BaCO<sub>3</sub> 将会变成熔融状态 (BaCO<sub>3</sub> 的熔点为 811℃)；
2. 液相状态的 BaCO<sub>3</sub> 与 Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> 反应生成 Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>，并释放出 Li<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub>；
3. Li<sub>2</sub>O 将并入到 BaTiO<sub>3</sub> 晶格中，取代 Ti<sup>4+</sup> 的位置：



4.  $2\text{BaCO}_3 (\text{液}) + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ba}_2\text{TiO}_4 + \text{CO}_2$ ；

5. 在烧结助动力作用下烧结过程将很快完成。在烧结反应阶段，连续液相被反应消耗完，因此在烧成样片中不存在晶界相。

实现低温烧结或者说活性液相烧结的基本条件,是在烧结过程中出现低温液相,且低温液相能够直接或间接地加速与主晶相的反应。下面这个关系式描述了反应物之间的转化速率<sup>[38]</sup>:

$$\frac{dG}{dt} = KC_1C_2F,$$

其中,  $G$  为转化程度,  $t$  为时间,  $C_1$ 、 $C_2$  为反应物的浓度。如果假定反应热力条件与受限反应过程相同,系数  $K$ , 即固相反应扩散速率, 大约与两固相或者固液相之间的反应速率相等。反应速率主要取决于表面接触面积  $F$ , 在固相与液相反应的情况下表面接触面积是相当大的。因此, 如果保证反应的热动力过程, 当反应物之一变成熔融状态时, 反应速率将会极大地提高。

存在液相能提高反应速率的第二个原因在于出现新的质量传输机制。当反应物溶于液相, 并产生沉淀物时, 会促进反应的进程。

活性液相烧结的第三个重要要素在于与主晶相反应的本质。活性液相反应至少能将质量传输过程提高三分之一以上, 这在烧结系统中将起到决定性作用。最直接的方法是提高离子的晶格扩散系数。晶格扩散系数与晶体中空位浓度成比例, 因此, 如果在与主晶相的反应过程中产生结构空位, 反应速度将会提高。这个过程称为液相(协助)烧结。在这个过程中, 质量传输通过液相的溶解促进作用来完成, 加速了烧结过程。在反应期间或反应之后, 主晶相溶解度的提高将进一步加速液相烧结进程。

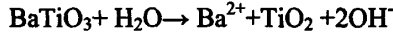
因此, 掺入助烧剂  $\text{Li}_2\text{O}$  的  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷将分两个阶段进行。第一阶段, 在低温时发生活性液相烧结, 正如上面所阐述的一样。在这个阶段中, 主晶相产生晶格空位, 同时  $\text{BaCO}_3$  与  $\text{TiO}_2$  反应而被消耗完。当所有液相被反应消耗完时, 通过液相进行的质量传输将终止, 烧结速率变慢。然而, 由于在主晶相中产生了氧空位, 晶格扩散系数要高于没有掺杂的  $\text{BaTiO}_3$ , 在烧结的第二阶段, 烧结温度仍然低于没有掺杂的  $\text{BaTiO}_3$ 。

#### 4.2.2 化学计量比对 $\text{BaTiO}_3$ 系统陶瓷的影响

$\text{BaTiO}_3$  陶瓷具有典型的  $\text{ABO}_3$  型结构, 作为使用最广泛的介质和压电材料之一, 其优异的性能源自于  $\text{BaTiO}_3$  的微观结构。微观结构的任何细微变化都会对  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的性能产生影响, 当化学计量比  $A/B$  改变时, 微观结构随之发生变化,  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的烧结温度、介电性能等都会随之发生变化。因此,  $\text{BaTiO}_3$  的化学计量比对  $\text{BaTiO}_3$  系统陶瓷的性能有重要影响。

对于化学计量比的变化对  $\text{BaTiO}_3$  系统陶瓷的影响, 前人做了许多有意义的研

究。U. Paik等人的研究认为<sup>[39]</sup>，在水热合成中，由于BaTiO<sub>3</sub>中Ba<sup>2+</sup>、Ti<sup>4+</sup>离子的不一致分解，使得Ba/Ti不等1，导致BaTiO<sub>3</sub>具有很差的热力学稳定性。B. Rand等人指出BaTiO<sub>3</sub>与水接触时，表面的BaTiO<sub>3</sub>将会发生如下分解<sup>[40]</sup>：



因此，形成了表面缺 Ba（即富 Ti）的 BaTiO<sub>3</sub> 颗粒。Sangkyu Lee 等人研究了化学计量比对 BaTiO<sub>3</sub> 壳芯结构的影响<sup>[32]</sup>，如图 4-3 所示。图 A 表示在初始状态下未改变 Ba、Ti 比例时的情况；图 B 则表示富 Ti（Ba/Ti<1）情况下，在 BaTiO<sub>3</sub> 核的外面还包裹着一层 TiO<sub>2</sub>；而图 C 表示的是在 Ba/Ti>1 的情况下，所形成的壳层结构更为复杂，最里面仍为 BaTiO<sub>3</sub> 核，最外面包裹着一层沉淀的富 Ba 相，在 BaTiO<sub>3</sub> 核与富 Ba 相之间是 TiO<sub>2</sub> 薄层。并指出在 Ba/Ti 比率从小于 1 到大于 1 的变化中，会产生晶粒异常生长现象，同时伴随着介电常数降低。

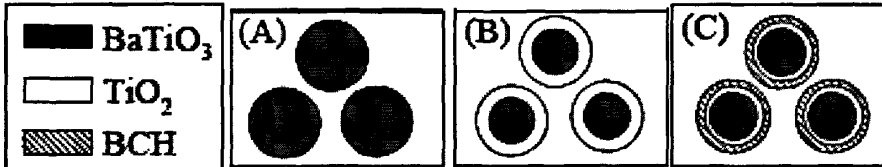


图 4-3 BaTiO<sub>3</sub> 壳芯结构随化学计量比变化情况

D. F. K. Hennings 等人的研究则表明<sup>[41]</sup>，在 BaTiO<sub>3</sub> 基陶瓷中，富含少量的 TiO<sub>2</sub>（即 Ba/Ti<1）可作为一种助烧剂，且过量 TiO<sub>2</sub> 的在 1320℃ 下可以形成共溶液相，有助于降低烧结温度。共溶液相的存在不仅可以促进烧结陶瓷的致密化，还在 BaTiO<sub>3</sub> 的晶相中产生显著的不连续晶粒生长。在共溶温度以下，晶粒生长缓慢，但在一旦温度超过共溶温度，由于存在富 Ti 液相，将使得晶粒出现异常长大。Liliana Mitoseriu 等人观察到在 Ba/Ti>1 时，介电常数的居里峰移动了 16℃~19℃<sup>[42]</sup>。

综上所述，BaTiO<sub>3</sub> 基陶瓷 A 位与 B 位的化学计量比改变时，将可能产生以下结果：

1. 富 Ti 相或富 Ba 作为一种烧结助剂，降低烧结温度。
2. 晶粒异常长大，同时伴随着介电常数降低。
3. 介电常数的居里峰发生移动。

### 4.3 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作为助烧剂的初步研究

锆钛酸钡（BTZ）、锡钛酸钡（BTS）由于具有很高的介电常数和很低的介质

损耗而受到人们的青睐，是一种优良的铁电材料。

实验配取  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3$  和  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Sn}_{0.15})\text{O}_3$ ，分别在  $1300^\circ\text{C}$  和  $1200^\circ\text{C}$  下进行预烧溶块，然后分成两组实验：

1. 不掺任何其它添加剂。
2. 添加 1wt.%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 。

对于实验 1，发现 BTZ 和 BTS 分别在  $1350^\circ\text{C}$  和  $1310^\circ\text{C}$  下烧结时，其室温下的介电性能最佳。BTZ 的介电常数和损耗分别为 14234 和 0.0032，BTS 的介电常数和损耗分别为 5210 和 0.0007。

对于实验 2，掺入 1wt.%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  之后，BTZ 和 BTS 分别在  $1160^\circ\text{C}$  和  $1140^\circ\text{C}$  下烧结时，其室温介电性能最佳。BTZ 的介电常数降为 4692，损耗稍有增大，为 0.007；而 BTS 的介电常数则降为 2886，损耗增大一个数量级，为 0.0051。

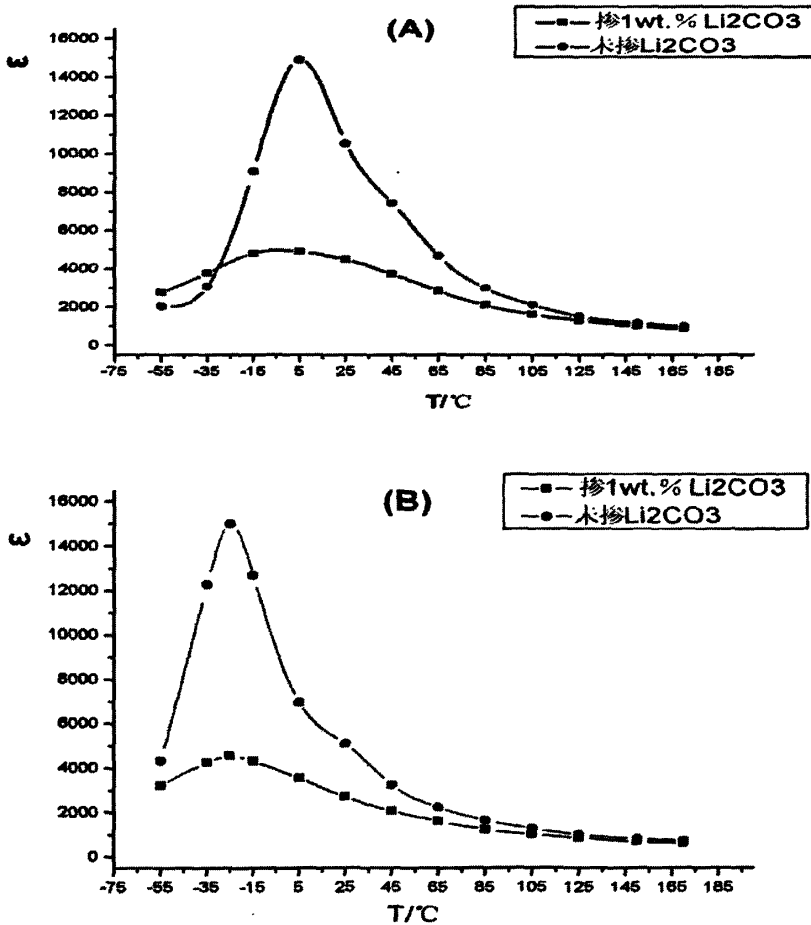


图 4-4 掺  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  前后介电常数随温度的变化关系  
(A)  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3$ ; (B)  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Sn}_{0.15})\text{O}_3$



介电常数随温度的变化关系如图 4-4 所示。从图中可以看出，未掺  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  之前，BTZ 和 BTS 的  $\epsilon$  随温度的变化规律大致相同， $\epsilon$  先是随温度的升高而增加，在各自的居里点  $T_C$  处出现峰值，当温度超过  $T_C$  时， $\epsilon$  随温度的升高而下降。可以看到， $\epsilon$  的居里峰非常陡峭、尖锐。当温度接近  $T_C$  时， $\epsilon$  的变化非常剧烈，温度的细微变化都会导致  $\epsilon$  的剧烈响应。 $\epsilon$  随温度的剧烈变化，使得介质陶瓷不能符合实际应用的要求。

掺入后  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  后，室温下 BTZ 和 BTS 的介电性能都有所下降。但从介电常数随温度的变化趋势来看， $\text{Li}_2\text{CO}_3$  的引入，使得居里峰被压低了，而且居里峰扩展得很宽旷、平坦，使介电常数的变化趋势更加平缓。并且，随着 1wt.% $\text{Li}_2\text{CO}_3$  的引入，BTZ 的最佳烧结温度从  $1350^\circ\text{C}$  下降到了  $1160^\circ\text{C}$ ，BTS 的最佳烧结温度则从  $1310^\circ\text{C}$  下降到  $1140^\circ\text{C}$ 。BTZ 和 BTS 的烧结温度都降低了将近  $200^\circ\text{C}$ 。

因此， $\text{Li}_2\text{CO}_3$  不仅作为烧结助剂出现，降低了烧结温度；而且还起到展宽剂的作用，使居里峰扩展得很宽旷平坦，介电常数随温度的变化更加平缓，改善了 BTZ 和 BTS 的应用性能。

第五章 BaTiO<sub>3</sub> 基 X8R 陶瓷低温烧结系统研究

在第二章中，我们从 BaTiO<sub>3</sub> 的微观结构出发，较为详细的介绍了 BaTiO<sub>3</sub> 基陶瓷的改性机理，包括细晶效应，居里区与相变扩散、居里峰的展宽效应和移动效应。第四章中，讨论了 BaTiO<sub>3</sub> 基陶瓷的低温烧结机理，包括烧结过程中活性液相的产生及其对烧结的加速作用，化学计量比对 BaTiO<sub>3</sub> 基陶瓷的烧结特性和介电性能的影响。在本章中，将充分运用上述理论对 BaTiO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O-BaF<sub>2</sub> 系统的低温烧结行为及介电特性进行研究。

## 5.1 实验系统的确定

通过研究 BaTiO<sub>3</sub> 系统陶瓷低温烧结的机理，并对 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的助烧作用做了初步研究，证实了通过引入 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 来降低陶瓷烧结温度的可行性。为达到实验课题的目标，即低温烧结 BaTiO<sub>3</sub> 基 X8R 陶瓷，将通过引入助烧剂以及改变 BaTiO<sub>3</sub> 的化学计量比的方式进行更深入的研究。

实验中采用 BaTiO<sub>3</sub> 为主成分，在 1200℃ 下进行预烧熔块。得到 BaTiO<sub>3</sub> 预烧熔块粉料后，掺入添加剂 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 BaF<sub>2</sub>。各成分的配比如下表：

表 5-1 BaTiO<sub>3</sub> 基陶瓷的成分比

成分编号	BaTiO <sub>3</sub> 预烧熔块料	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	BaF <sub>2</sub>
A	98.8wt. %	0.2wt. %	1wt. %
B	98.5wt. %	0.5wt. %	1wt. %
C	98.2wt. %	0.8wt. %	1wt. %
D	99wt. %	0.5wt. %	0.5wt. %
E	98wt. %	0.5wt. %	1.5wt. %
F	97.5wt. %	0.5wt. %	2wt. %

每一组各成分按比例混和，湿法球磨 8 小时后烘干，造粒，并添加粘合剂（石蜡），干压成型得到陶瓷坯体。

5.2 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 对 BaTiO<sub>3</sub> 基陶瓷介电性能的影响

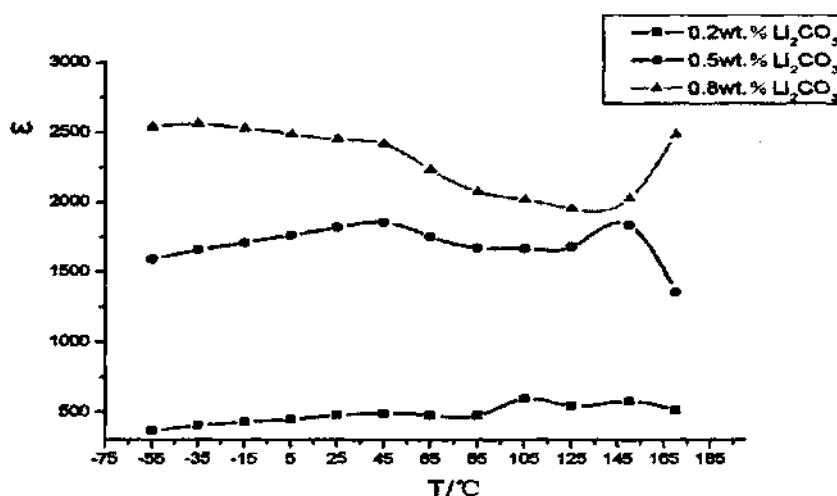
在保持 BaF<sub>2</sub> 相对含量不变的前提下, 只改变 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的含量, 研究系统的介电性能随 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 含量变化的情况。样片在 850℃ 下烧结, 保温 1 小时, 测得的介电性能参数如下表 5-2:

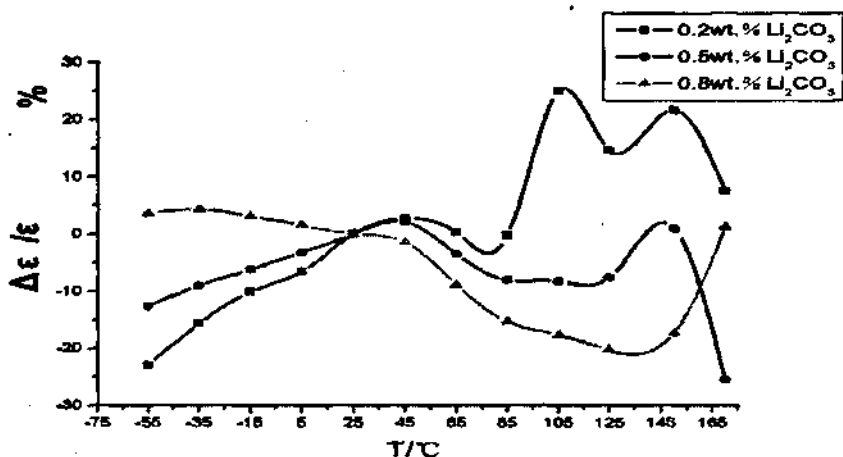
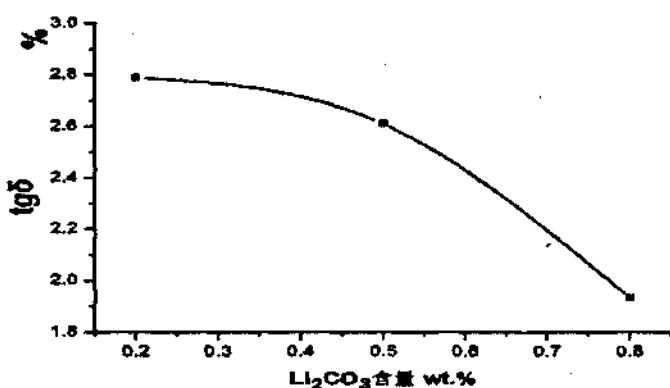
表 5-2 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 含量变化对系统介电性能的影响 (室温下)

Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 含量	介电常数 $\epsilon$	损耗 $\text{tg } \delta$ %	绝缘电阻率 $\Omega \cdot \text{cm}$	$\epsilon$ 变化率 $\Delta \epsilon / \epsilon_{25^\circ\text{C}}$ (%)	
				-55℃~155℃	
				负向最大	正向最大
0.2wt.%	440	2.7	$6.1883 \times 10^7$	-22.9	25.0
0.5wt.%	1790	2.6	$8.6423 \times 10^8$	-12.5	2.0
0.8wt.%	2419	1.9	$5.004 \times 10^9$	-20.2	4.4

从上表数据可以看出, 随着系统中 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 含量的增多, 其介电常数和绝缘电阻率是随之提高的, 而损耗呈下降的趋势。因此, 在 850℃ 低温烧结时, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作为一种助烧剂而出现, 随着其含量的增加, 有助于改善陶瓷的烧结性能。

当系统中 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 含量为 0.5wt.% 时, 介电常数随温度的变化最为平缓, 在 -55℃~155℃ 温区内, 最大负向变化率为 -12.5%, 正向变化率最大值为 2.0%, 满足 X8R 指标要求。但此时的绝缘电阻率仅为  $8.6423 \times 10^8$ , 因此仍需要进一步对系统进行改性。

图 5-1 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 含量变化对系统介电常数的影响

图 5-2 不同 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 含量对介电常数变化率的影响图 5-3 不同 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 含量对损耗的影响

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 含量不同,系统的介电常数以及介电常数变化率随温度的变化关系如图 5-1 和 5-2 所示,图 5-3 为损耗的变化趋势。可以看出,系统中引入 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 后,不仅改善了烧结性能,也使得纯 BaTiO<sub>3</sub> 的尖锐的居里峰得到了很好的展宽,介电常数的变化平缓了。

究其原因,一方面,由于 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 进入到 BaTiO<sub>3</sub> 固溶体中, Li<sup>+</sup> 进行 B 位取代,即取代固溶体中 Ti<sup>4+</sup> 格点位置,由第二章讨论的展宽剂作用效能的微观机理可以知道,所有能起到加强展宽作用的 B 位离子取代,其半径都比 Ti<sup>4+</sup> 的大,致使与它共角的八面体的间隙缩小。而 Li<sup>+</sup> 的离子半径为 74pm, Ti<sup>4+</sup> 的离子半径为 61pm, Li<sup>+</sup> 取代 Ti<sup>4+</sup> 后,使得 Li<sup>+</sup> 与八面体之间的间隙变小,从而起到展宽作用。同时由于引入了低价的 Li<sup>+</sup> 离子,在主晶相中可能出现氧离子缺位,从第四章的

讨论中, 我们知道, 在烧结过程中, 氧离子空位的出现会加速烧结过程, 有利于实现陶瓷的低温烧结。

另一方面, 铁电陶瓷的微粒化, 也能起到明显的展宽效应。当平均晶粒直径大于  $20\ \mu\text{m}$  以上时, 介电常数  $\epsilon$  与温度的关系和晶粒的粗细没有多大的关系; 当晶粒平均直径在  $1520\ \mu\text{m}$  至零点几个微米之间时, 常温下  $\epsilon$  将随粒径的下降而增加, 出现明显的展宽效应。图 5-4 为添加  $0.5\text{wt.}\%\text{Li}_2\text{CO}_3$  的  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷在  $850^\circ\text{C}$  下烧结样片的 SEM 照片。可以看出, 在添加  $0.5\text{wt.}\%\text{Li}_2\text{CO}_3$  后,  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷晶体的平均粒径为  $1\ \mu\text{m}$  左右。晶粒平均半径的微小化, 有利于压低  $\text{BaTiO}_3$  的居里峰, 并抬高居里峰两侧的介电常数, 使得介电常数随温度的变化更加平缓。

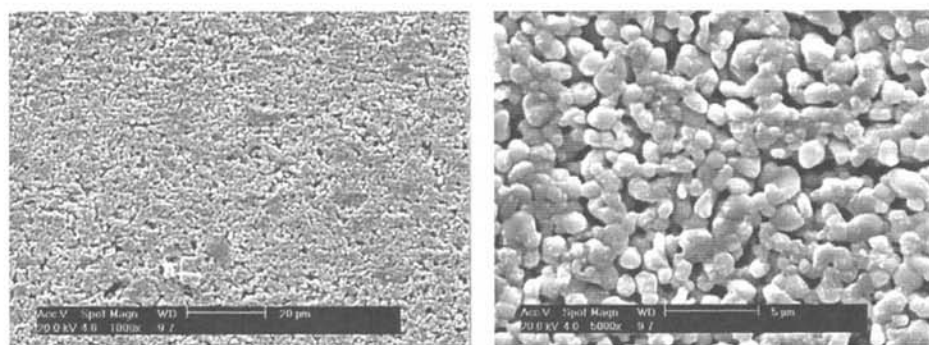


图 5-4 添加  $0.5\text{wt.}\%\text{Li}_2\text{CO}_3$  的  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的 SEM 照片,  $850^\circ\text{C}$  烧结

### 5.3 $\text{BaF}_2$ 对 $\text{BaTiO}_3$ 基陶瓷介电性能的影响

保持  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  相对含量不变, 研究  $\text{BaF}_2$  含量的变化对系统介电性能的影响。实验样片同样在  $850^\circ\text{C}$  下烧结, 保温 1 小时。样片的介电性能参数如表 5-3:

表 5-3  $\text{BaF}_2$  含量变化对系统介电性能的影响 (室温下)

BaF <sub>2</sub> 含量	介电常数 $\epsilon$	损耗 $\text{tg } \delta$ %	绝缘电阻率 $\Omega \cdot \text{cm}$	$\epsilon$ 变化率 $\Delta \epsilon / \epsilon_{25^\circ\text{C}} (\%)$ -55°C~155°C	
				负向最大	正向最大
0.5wt.%	1439	3.1	$1.4384 \times 10^7$	-33.7	10.2
1wt.%	1790	2.6	$8.6423 \times 10^8$	-12.5	2.0
1.5wt.%	2008	1.3	$5.3675 \times 10^{11}$	-11.4	0.9
2wt.%	1065	2.1	$6.0046 \times 10^{11}$	-13.2	16.8

从表 5-3 可以看到,随着系统中 BaF<sub>2</sub> 含量的增多,其介电常数先增大后减小,损耗则有相反的变化趋势,先减小后增大,系统的介电性能在 BaF<sub>2</sub> 含量为 1.5wt.% 时达到最佳,此时  $\epsilon$  和  $\text{tg } \delta$  分别为 2008 和 1.3%,介电常数随温度的变化率也保持在 -11.4%~0.9% 之间,满足 X8R 指标的要求。而绝缘电阻率是随 BaF<sub>2</sub> 含量增加而提高的, BaF<sub>2</sub> 含量为 1.5wt.% 时,系统的绝缘电阻率为  $5.3675 \times 10^{11}$ 。

图 5-5~图 5-7 分别是系统中 BaF<sub>2</sub> 含量不同对介电常数、介电常数变化率以及损耗的影响。

F<sup>-</sup> 离子半径为 133pm, O<sup>2-</sup> 为 132pm, 在 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷结构中 F<sup>-</sup> 将取代 O<sup>2-</sup>。由于 F<sup>-</sup> 离子是一价的,故过量 F<sup>-</sup> 离子的引入,必将出现正缺位,因而有利于 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷居里峰的展宽。

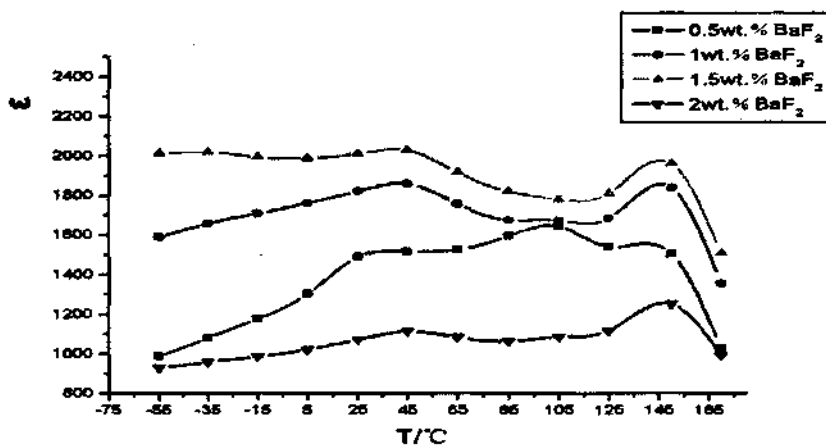


图 5-5 BaF<sub>2</sub> 含量变化对系统介电常数的影响

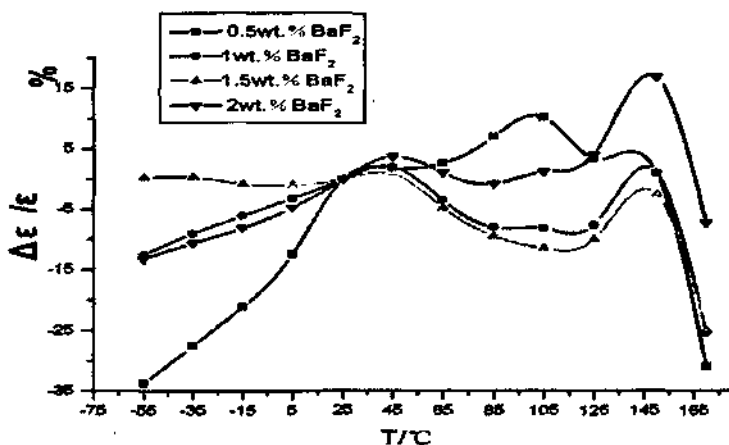


图 5-6 BaF<sub>2</sub> 含量变化对系统介电常数变化率的影响

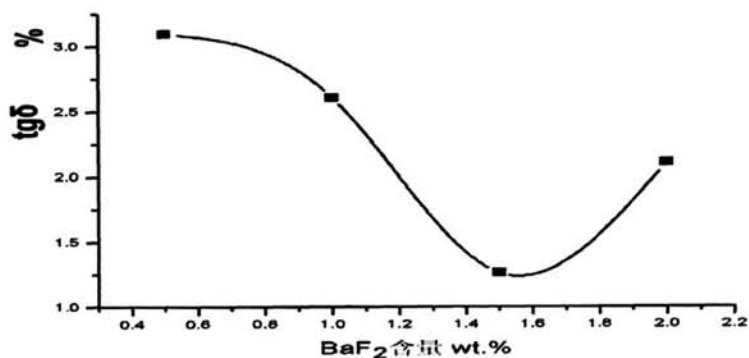
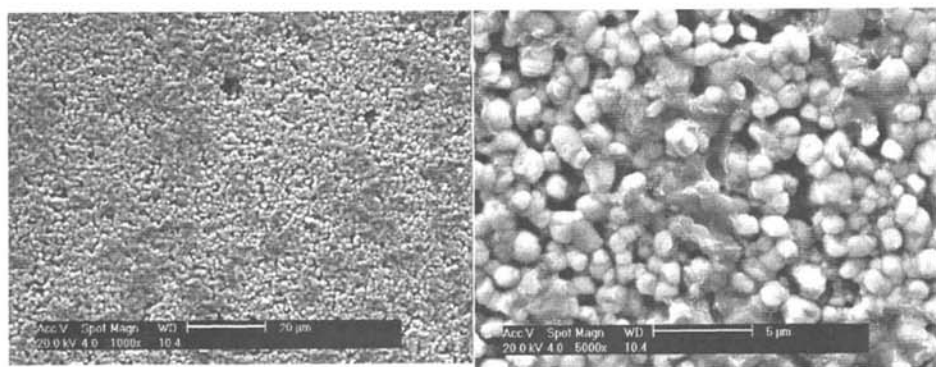
图 5-7 BaF<sub>2</sub> 含量变化对系统损耗的影响

图 5-8 为 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷表面形貌的 SEM 照片。晶粒的平均粒径在 1 μm 左右，根据细晶效应，晶粒大小均匀并保持在 1 微米左右时，能够限制晶粒中 90° 孪生畴的出现几率。这样晶粒处于高应力状态下，从而使居里点以下各温度点的介电常数上升。

图 5-8 掺 0.5wt.%Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、1.5wt.%BaF<sub>2</sub> 时 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的表面形貌

由第四章的讨论可知，BaF<sub>2</sub> 的引入，使得陶瓷晶相中出现富 Ba 相，形成如图 5-9 所示的 BaTiO<sub>3</sub> 壳芯结构<sup>[32]</sup>。处于壳芯结构中心位置的 BaTiO<sub>3</sub> 是铁电相，位于夹层的 TiO<sub>2</sub> 薄层和外层的富 Ba 相属于非铁电相。随着 BaF<sub>2</sub> 含量的增加，使系统的总自发极化电矩减少，故出现介电常数的居里峰下降。但由于存在一定量的非铁电相，使得在自发极化发生时伴随的几何形变和机械应力，在一定程度上得到了缓解，使居里区之外原来被束缚、被约制、难以为弱电场所定向的那部分“可极化性”得到了“解放”，因而使整个铁电区的介电性能随着 BaF<sub>2</sub> 含量的

增加而提高了。当绝大部分“可极化性”得到了解放之后，再增加 BaF<sub>2</sub> 含量，介电性能将出现下降的趋势。

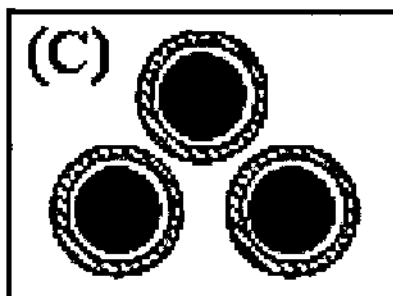


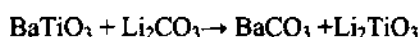
图 5-9 富含 Ba 相的 BaTiO<sub>3</sub> 壳芯结构

#### 5.4 BaTiO<sub>3</sub> 基陶瓷的低温烧结分析

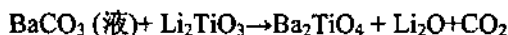
从第四章对低温烧结机理的讨论中可以知道，在烧结过程中，对烧结起加速作用并能大幅度降低烧结温度的关键是能够出现低温活性液相。为了实现 BaTiO<sub>3</sub> 基陶瓷的低温烧结，我们掺入了添加剂 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 BaF<sub>2</sub>，并借助 XRD、SEM 等现代分析手段来具体分析该系统的低温烧结过程。

##### 1. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 BaTiO<sub>3</sub> 的反应过程

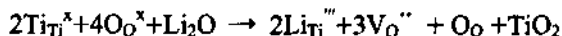
在烧结过程中，Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和BaTiO<sub>3</sub>的第一个反应发生在600℃左右，此时发生如下反应：



生成的 BaCO<sub>3</sub> 在 811℃ 时会变成熔融状态，液相状态的 BaCO<sub>3</sub> 与 Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> 反应生成 Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>：



在此反应阶段释放出的 Li<sub>2</sub>O，被 BaTiO<sub>3</sub> 晶格吸收，Li 将取代晶格中 Ti 的位置，发生如下置换反应：

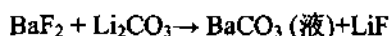


生成的 TiO<sub>2</sub> 遇到熔融状态的 BaCO<sub>3</sub>，又可以发生如下反应：



##### 2. BaF<sub>2</sub> 和 BaTiO<sub>3</sub> 的反应过程

BaF<sub>2</sub> 与系统的反应比较复杂，烧结过程中，BaF<sub>2</sub> 直接或间接参与如下反应：



LiF 被 BaTiO<sub>3</sub> 吸收，Li 取代晶格中 Ti 的位置，F 将取代晶格中 O 的位置，生成



固溶体  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ ，在氧气气氛中烧结，有如下反应：



在烧结助动力作用下，有活性液相  $\text{BaCO}_3$  参与的烧结过程将很快完成。从上述的反应过程可以预料，在烧成的实验样片中，将会出现富含 Ba 相  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ ，为此，对实验样片做 XRD 分析。图 5-10 为添加 0.5wt.%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、1.5wt.%  $\text{BaF}_2$  的  $\text{BaTiO}_3$  在  $850^\circ\text{C}$  下烧结的样片的 XRD 图谱。

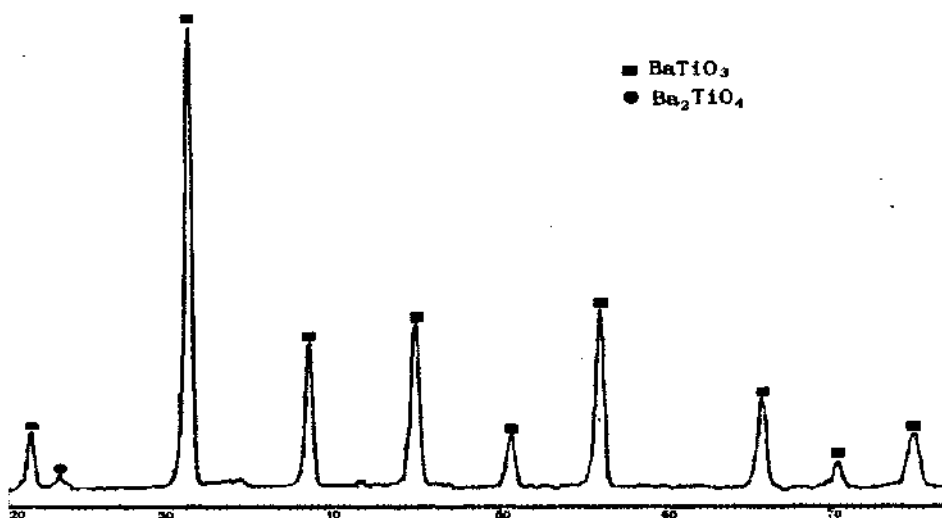


图 5-10 添加  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  与  $\text{BaF}_2$  的  $\text{BaTiO}_3$  样片 XRD 图谱

XRD 分析结果表明，烧结后的样片中确实存在  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ 。但 XRD 分析结果中却没有显示 Li 的存在，我们推测是因为在化学计量比 Ba/Ti 大于 1 时  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷所形成的壳芯结构中， $\text{TiO}_2$  处于壳层结构中的夹层位置，在 Li 取代 Ti 的格点位置后，有可能进入到夹层中，而不容易被检测到。

图 5-11 至 5-13 为  $850^\circ\text{C}$  下烧结的实验样片（保温 1 小时）表面形貌的 SEM 照片，放大倍数分别为 1000 倍和 5000 倍。

分析这些 SEM 照片可以知道，在  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  与  $\text{BaF}_2$  含量较低（分别为 0.2wt.% 和 1wt.%）的  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷样片中（图 5-10），表面显微结构组织疏松，存在很明显的气孔，且晶粒大小不均。样片中气孔率偏高，主要是因为是在烧结过程中产生了气体的缘故。增加系统中的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  含量，可以看到陶瓷表面的显微结构发生明显的变化，晶粒结合较为紧密，气孔明显减少，且晶粒大小也变得较为均匀了，如图 5-11。同样，增加  $\text{BaF}_2$  的含量也可以产生同样的变化趋势。如图 5-12 所示，除了晶粒结合更为紧密、气孔变得更少外，晶粒有较为明显的生长，且粒界清晰

可见。因此，随着 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 与 BaF<sub>2</sub> 含量的提高，有助于改善 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷在低温的烧结特性。

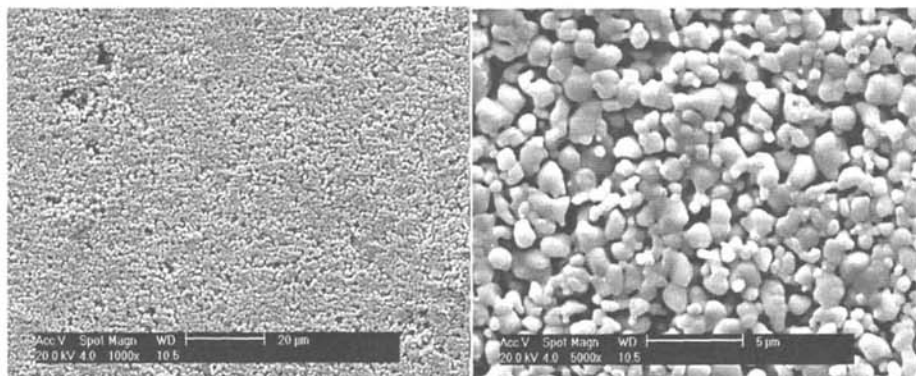


图 5-11 掺 0.2wt.%Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、1wt.%BaF<sub>2</sub>，850℃

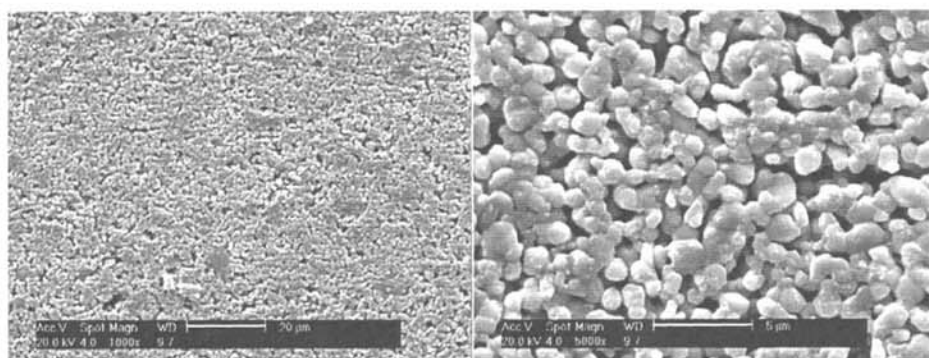


图 5-12 掺 0.5wt.%Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、1wt.%BaF<sub>2</sub>，850℃

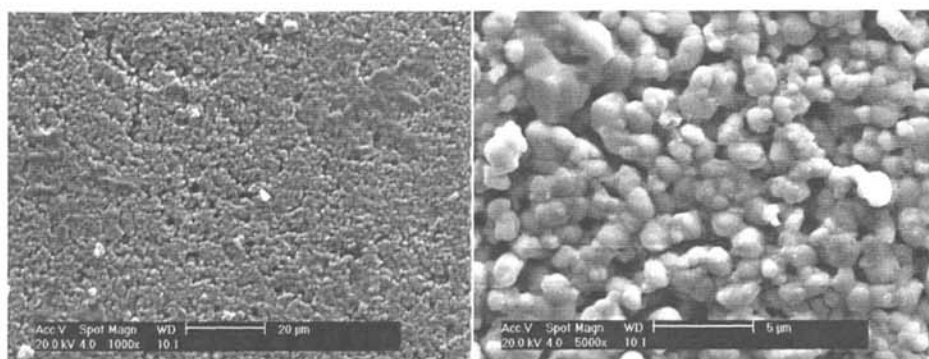


图 5-13 掺 0.5wt.%Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、2wt.%BaF<sub>2</sub>，850℃

为进一步证实 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 与 BaF<sub>2</sub> 在 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷低温烧结中的作用，提高烧结温度，观察陶瓷样片的低温烧结表面形貌，如图 5-14、5-15 所示。

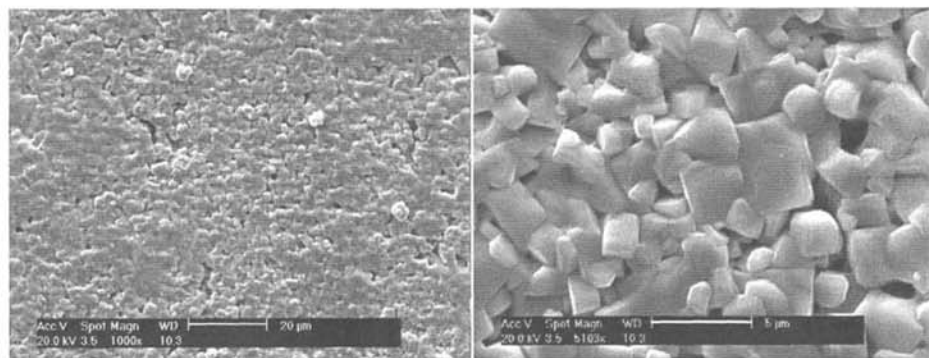


图 5-14 掺 0.5wt.%Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、2wt.%BaF<sub>2</sub>，950℃

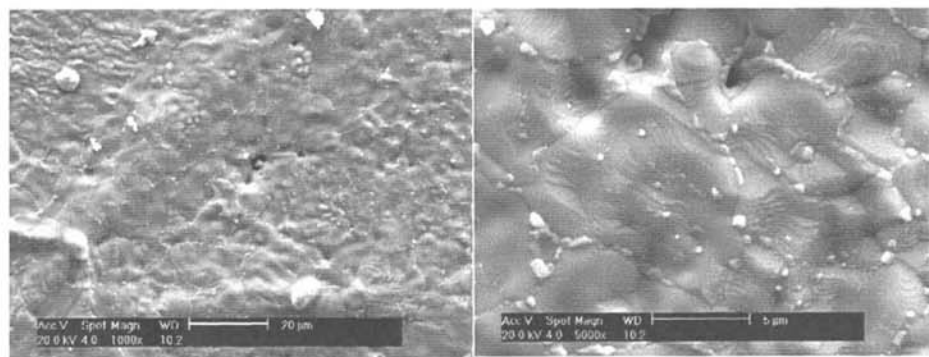


图 5-15 掺 0.5wt.%Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、2wt.%BaF<sub>2</sub>，1000℃

与 850℃下烧结的样片相比，950℃下烧结的样片其晶粒已经出现很明显的长大，有的晶粒已经出现异常长大。而在 1000℃下烧结时，BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷已经过烧，各晶粒之间连通成片，看不出晶界存在。

因此，在 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷中引入适量的 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 与 BaF<sub>2</sub>，烧结过程中由于出现低温的活性液相，从而促进并加速烧结进程，能够很好地降低烧结温度。在低温下形成晶粒结合紧密、气孔率低、粒径均匀分布的细晶 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷结构，很好地实现了 BaTiO<sub>3</sub> 基 X8R 陶瓷的低温烧结 (<1000℃)，介电性能也很好的满足 X8R 指标要求 (ε 和 tg δ 分别为 2008 和 1.3%，Δε/ε 保持在 -11.4%~0.9%)。

第六章 工艺条件对 BaTiO<sub>3</sub> 系统介电性能的影响

对于低温烧结的 BaTiO<sub>3</sub> 基 X8R 陶瓷, 制备工艺对其介电性能会产生很大的影响。制备工艺上的差异, 最终会体现在陶瓷烧结样片的性能上。本章将从预烧温度、烧结温度以及保温时间等方面对 BaTiO<sub>3</sub> 低温烧结系统的介电性能的影响做一个综合的分析。

## 6.1 预烧熔块对系统介电性能的影响

制备 BaTiO<sub>3</sub> 基 X8R 陶瓷时, 对 BaTiO<sub>3</sub> 原始粉料进行预烧熔块 (或称煨烧) 是一项很重要的步骤。未预烧熔块和经过预烧熔块的 BaTiO<sub>3</sub> 粉料对最终的陶瓷样片的介电性能会有很明显的差异。预烧温度不同也会对陶瓷的介电性能产生影响。

为考量预烧熔块对陶瓷介电性能的影响, 选取亚微米级的 BaTiO<sub>3</sub> 粉料, 分别在 1120℃、1130℃、1140℃ 三个不同的温度对 BaTiO<sub>3</sub> 粉料进行预烧。未经预烧和经过预烧的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷样片的介电常数如图 6-1 所示。

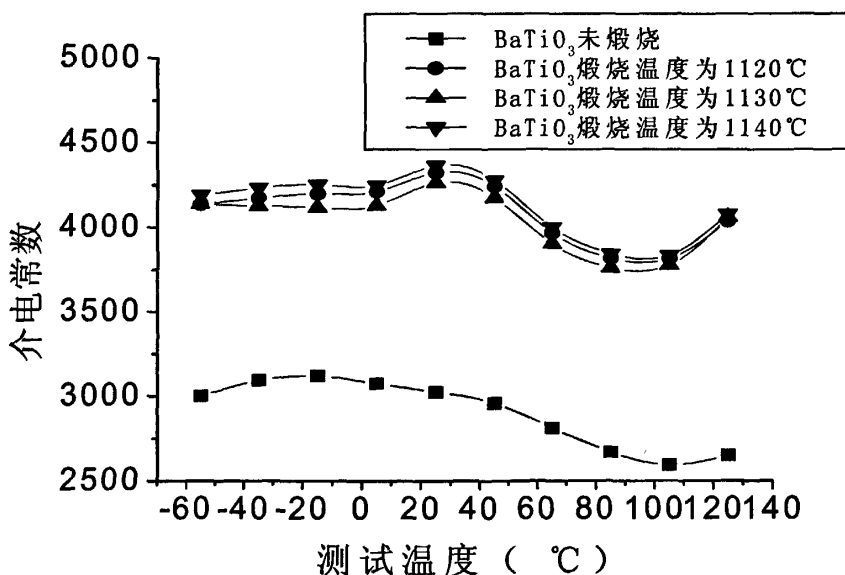


图 6-1 预烧 BaTiO<sub>3</sub> 粉料对介电常数的影响

可以明显地看出，对 BaTiO<sub>3</sub> 粉料预烧熔块能够在很大程度上改善陶瓷的介电性能，其介电常数比未经过预烧熔块的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷至少提高了 1000。

表 6-1 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的晶格常数

晶格常数 未预烧/预烧	晶格常数	晶格常数	c/a
	a/nm	c/nm	
未预烧的 BaTiO <sub>3</sub> 陶瓷	0.3990	0.39997	1.0025
1130℃ 预烧的 BaTiO <sub>3</sub> 陶瓷	0.39785	0.40017	1.0058

对陶瓷样片做 XRD 分析，可以得到 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的晶格常数（表 6-1）。经过预烧熔块，c/a 变大了，即 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的晶胞沿着 Z 轴方向相对拉伸了，处于晶胞中心的钛离子活动范围更广，自发极化增强，铁电性更加明显，因此可以提高介电常数。

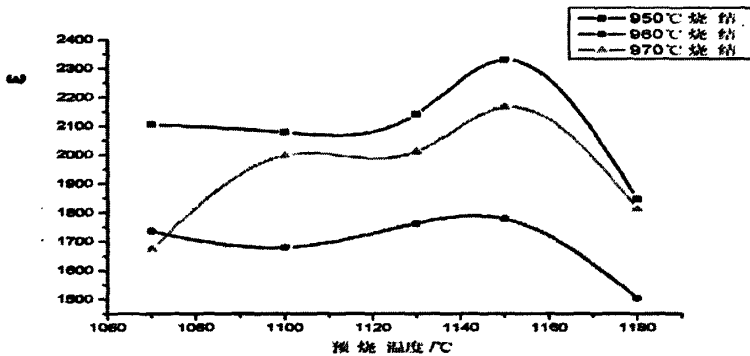


图 6-2 预烧温度对介电常数的影响

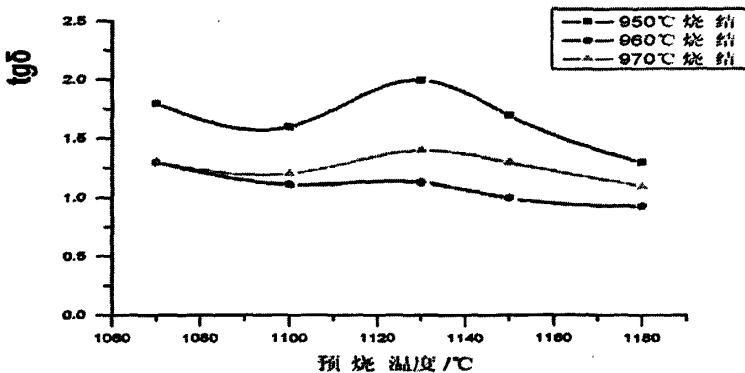


图 6-3 预烧温度对损耗的影响

预烧温度的高低也会对陶瓷的介电性能产生比较显著的影响。实验中对 BaTiO<sub>3</sub> 粉料进行预烧, 温度分别为 1070℃、1100℃、1130℃、1150℃ 和 1180℃。图 6-2、6-3 分别为掺 0.5wt.%Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、1wt.%BaF<sub>2</sub> 的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷烧结样片在不同预烧温度下的介电常数和损耗。在选择合适的预烧温度时, 我们不仅希望能有高的介电常数、低的损耗值, 还需要满足介电常数随温度变化比较平缓。

## 6.2 保温时间对系统介电性能的影响

为研究保温时间对低温烧结陶瓷的介电性能的影响, 实验选取了掺 0.5wt.% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、1.5wt.%BaF<sub>2</sub> 的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷样片在 850℃ 下烧结, 保温时间分别为 0.5h、1h 和 3h。

图 6-4 给出了样片介电常数随温度的变化关系。可以看到, 随着保温时间的增加, 介电常数出现先增加后减小的规律。图 6-5 中损耗随保温时间的变化关系也呈现了相同的变化趋势, 但损耗的变化幅度却很小。

实验中出现的现象可由陶瓷的烧结过程来解释。陶瓷样片经过烧结后, 若形成的晶粒结合紧密、气孔率低、晶粒大小均匀且保持一定的尺度范围内, 则往往对应着较高的介电、机械性能; 反之亦然。在低温烧结陶瓷中, 由于烧结过程中活性液相的出现, 使得烧结过程得到加速, 能够缩短保温时间。因此, 选择保温时间时, 至少应该确保有液相参与的烧结过程已经结束。从第四章的讨论中, 可以知道, BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的低温烧结分两个阶段进行。第一阶段, 在低温时发生活性液相烧结。在这个阶段中, 主晶相产生晶格空位, 同时活性液相与主晶相反应而被消耗完。当所有液相被反应消耗完时, 烧结速率变慢。在烧结的第二阶段, 反应将通过固相传递进行。由于在主晶相中已经存在了空位, 该阶段的烧结过程仍然快于没有掺杂的 BaTiO<sub>3</sub>。因此, 适当地增加保温时间, 可以使得烧结的第二阶段反应更加充分, 从而晶粒的生长情况更加良好, 提高了介电常数。

保温时间过长, 使得晶粒过分生长, 会导致有的晶粒异常长大, 从而影响到整个陶瓷系统介电性能, 导致介电常数下降。

S. H. Yoon 和 Darko Makovec 等人从掺杂 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的壳芯结构来解释这种现象<sup>[44-45]</sup>。在烧结中, 开始出现的晶粒壳层呈现顺电的立方相, 晶粒芯则呈现铁电的四方相。随着保温时间的延长, 这种具有壳芯结构的晶粒逐渐变少, 顺电相含量降低。陶瓷晶体中非铁电相减少, 铁电相增多, 使得陶瓷的总自发极化电矩增大, 介电常数升高。而保温时间过长, 使得陶瓷晶体中非铁电相含量太少, 不足以解放被束缚、被约制、难以为弱电场所定向的那部分“可极化性”, 介电常数会出现下降。

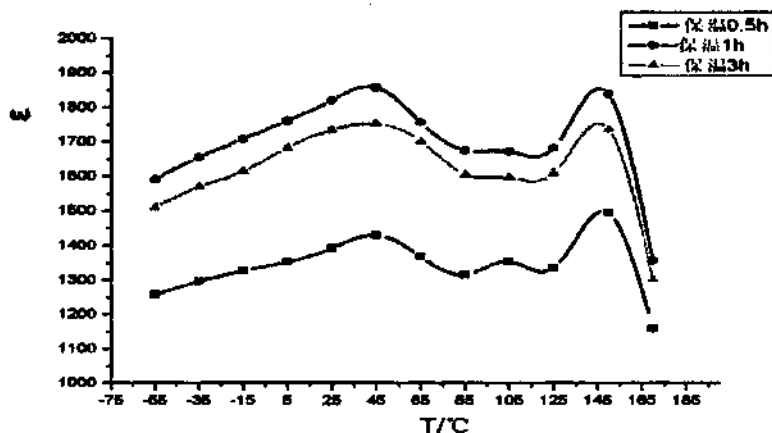


图 6-4 保温时间对介电常数的影响

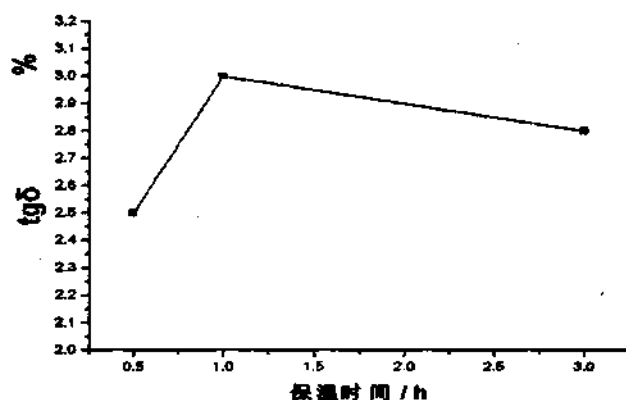


图 6-5 保温时间对损耗的影响

### 6.3 烧结温度对系统介电性能的影响

烧结是指陶瓷坯体减少气孔、增强颗粒之间结合、提高机械强度的工艺过程。从理论上说<sup>[20]</sup>, 烧结温度是指陶瓷坯体烧结时获得最优性质时的相应温度, 即烧结的最佳温度。由于坯体性能随温度的变化是一个渐变过程, 所以烧结温度实际上是指一个允许的温度范围。坯体技术性能开始达到指标时的对应温度为下限温度, 坯体结构和性能指标开始变化时的温度为上限温度。

在陶瓷工艺中, 烧结温度对系统的介电性能有着十分重要的影响。通过适当

的烧结,使得陶瓷获得晶粒结合紧密、气孔率低、粒径均匀分布的微观结构,并在宏观上表现为介电和机械性能优异,满足应用的要求。

图 6-6 与图 6-7 为 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷样片的介电常数与损耗随烧结温度的变化关系,其中 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 与 BaF<sub>2</sub> 的添加量分别为 0.5wt.% 与 1.5wt.%。

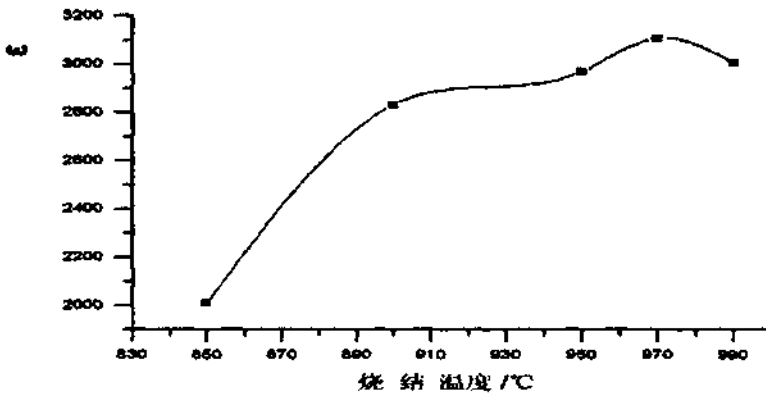


图 6-6 烧结温度对介电常数的影响

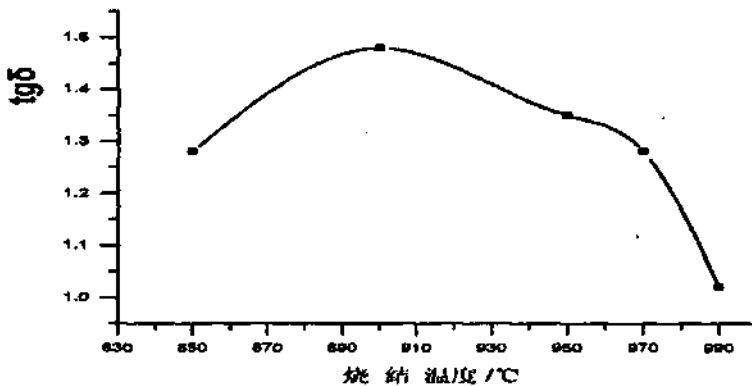


图 6-7 烧结温度对损耗的影响

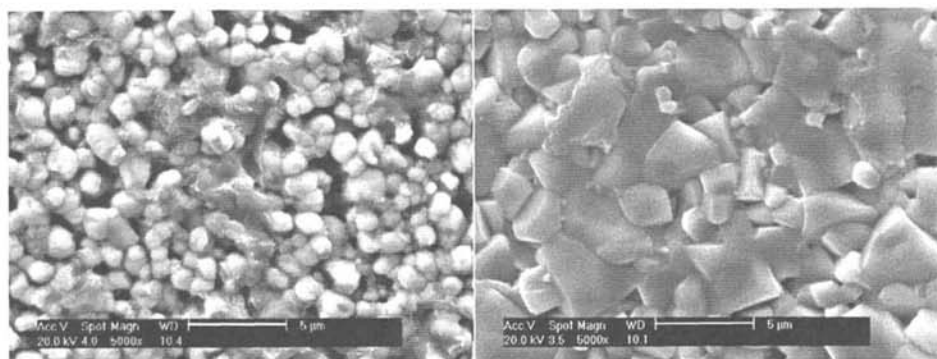
首先分析烧结温度对样片介电常数的影响。可以看到,随着烧结温度的提高,介电常数逐渐增大。在 970°C 时,介电常数达到最大值;温度再增加时,介电常数开始下降。介电常数随烧结温度的变化趋势可以从陶瓷烧结的微观结构得到解释。图 6-8 显示了烧结温度分别为 850°C 和 970°C 的陶瓷样片的微观表面形貌。850°C 下烧结的样片,其晶粒结合紧密、气孔率低、粒径均匀且保持在 1 μm 左右。950°C 下烧结的样片,其晶粒明显长大,晶粒之间结合得更紧密,气孔率更



低，但有的晶粒已经开始出现异常长大的现象。

损耗随烧结温度的变化则是先小幅度增大，然后再逐渐减小。但总的来说，损耗随烧结温度的变化都不大，损耗值保持在 1.5% 之内。

从上述的分析中，似乎可以得出在较高温度（970℃左右）下烧结时陶瓷样片的介电性能更加优异的结论。但是我们忽略了一个重要的衡量指标：介电常数变化率  $\Delta \epsilon / \epsilon$ 。对于低温烧结陶瓷，在较高温度下烧结时，其介电常数变化率往往就不符合  $-15\% < \Delta \epsilon / \epsilon < 15\%$  的要求了。在综合考虑介电常数、损耗、介电常数变化率以及绝缘电阻率等参数后，最终将烧结温度确定在 850℃。



(A)

(B)

图 6-8 不同烧结温度的陶瓷样片 SEM 照片

(A) 850℃; (B) 970℃

## 第七章 结论

本论文研究了低温烧结 BaTiO<sub>3</sub> 基 X8R 陶瓷系统, 在大量实验的基础上, 得出如下结论:

1. 在系统中掺入 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 烧结过程中反应生成活性液相, 可以有效地降低烧结温度; 低价的 Li<sup>+</sup>取代 Ti<sup>4+</sup>的格点位置, 产生了氧空位, 能够促进烧结的固相传质过程, 从而缩短烧结时间。
2. 在系统中掺入 BaF<sub>2</sub>, 有助于在烧结过程中产生活性液相, 降低了烧结温度; 改变了 BaTiO<sub>3</sub> 的化学计量比 Ba/Ti, 形成富 Ba 相 Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, 极大地改善了 BaTiO<sub>3</sub> 基陶瓷的低温烧结性能。
3. 低温烧结的 BaTiO<sub>3</sub> 基陶瓷, 能够抑制晶粒的异常长大, 形成细晶效应, 改善了低温烧结下的介电性能。
4. 综合考虑陶瓷的性能指标参数, 要选择合适的预烧温度、烧结温度和保温时间。
5. 制备出了介电性能优良的低温烧结 BaTiO<sub>3</sub> 基 X8R 陶瓷, 其性能指标如下:

烧结温度: 850°C

介电常数:  $\epsilon \geq 2000$

损耗因子:  $\text{tg } \delta \leq 1.5\%$

TC 特性:  $\Delta \epsilon / \epsilon \leq \pm 15\% (-55^\circ\text{C} \sim 155^\circ\text{C})$

绝缘电阻率:  $\rho_v \geq 1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$

## 参考文献

- [1] 吴兆华, 周德俭, 表面组装技术基础, 北京: 国防工业出版社, 2002
- [2] 刁永言等, 表面安装技术与片式元件, 天津科学技术出版社, 1990
- [3] 天津大学电子科学与技术系, 微电子技术概论 I —— 新型电子元器件, 天津大学出版社
- [4] 于凌宇, 全球片式电容器技术, 电子质量, 2000, 2
- [5] 杨邦朝等, 多层陶瓷电容器技术现状及未来发展趋势, 电子元件与材料, 2001, 20(6): 17~19
- [6] 薛泉林, 车载用高稳定高介X8R电容器瓷料, 河北陶瓷, 2000, 28(3): 19 - 23.
- [7] 薛泉林, 新型的高稳定高介X8R电容器瓷料, 江苏陶瓷, 2001, 34(3):13~17
- [8] 王升等,  $\text{BaTiO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ni}_2\text{O}_3$  三元系统的介电性能研究, 无机材料学报, 2006, 21(2): 369~374
- [9] 尧彬等, CBS 掺杂对钛酸钡陶瓷的介电性能的影响, 电子元件与材料, 2006, 25(4): 20~23
- [10] Yun-Sung Jung, Eun-Sang Na, Ungyu Paik, *et al.*, A study on the phase transition and characteristics of rare earth elements doped  $\text{BaTiO}_3$ , Materials Research Bulletin, 2002, 37(9):1633~1640
- [11] 刘梅冬, 许毓春, 压电铁电材料与器件, 武汉: 华中理工大学出版社, 1990
- [12] 李标荣等, 无机电介质, 武汉: 华中理工大学出版社, 1995
- [13] 许煜寰, 铁电与压电材料, 北京: 科学出版社, 1978
- [14] 刘康时等, 陶瓷工艺原理, 广州: 华南理工大学出版社, 1984
- [15] W. R. Bussem, L. E. Cross, A. K. Goswami, Phenomenological Theory of High Permittivity in Fined-Grain Barium Titanate, J. Am. Ceram. Soc., 1966, 49(1):33~36
- [16] Hennigs D., Rosenstein G., Temperature stable dielectric based on chemically inhomogeneous  $\text{BaTiO}_3$ , J. Am. Ceram. Soc., 1984, 67(4): 249~254

- [17] Park Y., Kim Y. H., Kim H. G., The effect of grain size on dielectric behavior of BaTiO<sub>3</sub> based X7R materials [J]. *Mater Lett*, 1996, 28: 101–106.
- [18] Kahn Manfred, Influence of grain growth on dielectric properties of Nb-doped BaTiO<sub>3</sub>, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1971, 54(9):455–457
- [19] 朱海奎等, LTCC 介质材料的研究进展, *材料导报*, 2006, 20: 328~330
- [20] 王悦辉等, 低温共烧陶瓷技术在材料学上的进展, *无机材料学报*, 2006, 21(2):267~276
- [21] 赵全明, 滕建辅等, 低温共烧陶瓷技术及发展, *河北工业大学学报*, 2002, 31(5):85~89
- [22] 丑修建等, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O 掺杂低温烧结 Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> 陶瓷的介电性能, *硅酸盐学报*, 2007, 35(2):149~153
- [23] Laldja T.-B., Hikmat S. Hilal, Low temperature sintering and dielectric properties of (Ba,Ca)(Ti,Li)(O,F)<sub>3</sub> ceramics with high permittivity, *Solid State Sciences*, 2006, 8: 922–926
- [24] S. H. Yoon, J. H. Lee, D. Y. Kim, *et al.*, Effect of liquid-phase characteristics on the microstructures and dielectric properties of donor and acceptor doped barium titanate, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, 86(1):88–92.
- [25] L. Benziada, J. Ravez, Ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> ceramics sintered at low temperature with the aid of a mixture of CaF<sub>2</sub> and LiF, *J. Fluor. Chem.*, 1995, 73: 69–77
- [26] Huassonne J. M., Desgardin G., *et al.*, Barium-titanate perovskite sintered with lithium-fluoride, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1983, 66: 801~807.
- [27] Wang S. F., Yang T. C. K., *et al.*, Liquid-phase sintering and chemical inhomogeneity in the BaTiO<sub>3</sub>-BaCO<sub>3</sub>-LiF system. *J. Mater. Res.*, 2000, 15:407~416.
- [28] Roulland F., Terras R. L., *et al.*, Lowering of BaB<sup>1/3</sup>B<sup>2/3</sup>O<sub>3</sub> complex perovskite sintering temperature by lithium salt additions, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2004, 24:1019~1023.
- [29] Walker B. E., Rice Jr. R. W., *et al.*, Densification and Strength of BaTiO<sub>3</sub> with LiF and MgO Additives, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1976, 55: 274~285.
- [30] Tolino D. A., Blum J. B., Effect of Ba-Ti ratio on densification of LiF-fluxed BaTiO<sub>3</sub>, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1985, 68: 292~294.

- [31] Kuromitsu Y., Wang S. F., Interaction between barium titanate and binary glasses, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, 77(2): 493–498.
- [32] Sangkyu Lee, Ungyu Paik, *et al.*, Microstructure and permittivity of sintered BaTiO<sub>3</sub>: influence of particle surface chemistry in an aqueous medium, *Materials Research Bulletin*, 2004, 39: 93–102
- [33] Hilkat Erkalfa, Berat Yuksel, T. Osman Ozkan, The effect of stoichiometry and the TiCl<sub>3</sub> addition on the microstructure of BaTiO<sub>3</sub>, *Ceramics International*, 2003, 29: 317–321
- [34] M. Lin, J. Chou, H. Lu, The rate-determining mechanism in the sintering of undoped nonstoichiometric barium titanate, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, 20 : 517–526
- [35] J. S. Choi, H. G. Kim, Influence of stoichiometry and impurity on the sintering behaviour of barium titanate ceramics, *J. Mater. Sci.*, 1992, 27: 1285–1290.
- [36] Matjaz Valant, Danilo Suvorov, *et al.*, A mechanism for low-temperature sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, 26: 2777–2783
- [37] Randall C. A., Wang S. F., *et al.*, Structure property relationship in core-shell BaTiO<sub>3</sub>–LiF ceramics, *J. Mater. Res.*, 1993, 8: 871–879.
- [38] Budnikov P. P., Ginstling A. M., *Principles of Solid State Chemistry: Reactions in solids*, ed. K. Shaw. MacLaren and Sons Ltd., London, 1968, pp. 166–175.
- [39] U. Paik, V.A. Hackley, Influence of solids concentration on the isoelectric point of aqueous barium titanate, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, 83: 2381–2384
- [40] M. C. Blanco-Lopez, B. Rand, F.L. Riley, The properties of aqueous phase suspensions of barium titanate, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1997, 17: 281–287
- [41] D. F. K. Hennings, R. Janssen, P. J. L. Reynen, Control of liquid phase-enhanced discontinuous grain growth in barium titanate, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1987, 70 (1): 23–27.
- [42] Liliana Mitoseriu, Laurentiu Stoleriu, *et al.*, Influence of stoichiometry on the dielectric and ferroelectric properties of the tunable (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> ceramics investigated by First Order Reversal Curves method, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2006, 26: 2915–2921
- [43] Chowdary K. R., Subbarao E. C., Liquid phase sintered BaTiO<sub>3</sub>, *Ferroelectrics*, 1981, 37: 689–692.
- [44] S. H. Yoon, J. H. Lee, D.Y. Kim, *et al.*, Core-shell structure of the acceptor rich coarse barium titanate grains, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, 85 (12): 3114–3116.

- [45] Darko Makovec, Drayokolar, Internal Oxidation of  $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{BaTiO}_3$  Solid Solutions, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, 80(1): 45-52
- [46] 徐政, 倪宏伟, 现代功能陶瓷, 北京: 国防工业出版社, 1998

## 发表论文和参加科研情况说明

### 发表的论文:

1. 吴裕功, 王斌, 李艺峰, 乔劲轩, 湿-干法合成超细颗粒 PZT 固溶体粉料及陶瓷, 电子元件与材料, 2006, 25(4):7~9

### 参与的科研项目:

本人参加导师的天津自然科学基金项目 《超高温(200℃)稳定型 BaTiO<sub>3</sub> 复合材料铁电机理研究》

## 致 谢

本论文得以完成首先要感谢的是我的导师吴顺华教授。在两年的硕士研究生学习研究过程中，吴老师不仅以她渊博的学识、严谨的治学态度全面、细致地指导我的学习和实验过程，并在论文的撰写过程给予许多积极的关注以及关键性的建议，更以她宽阔的胸襟、谆谆的教诲影响我的为人处事，教会许多做人立事的道理。在实验遇到困难时，吴老师给予了最直接的帮助和指导，并鼓励支持我培养独立的思考习惯与团队合作的精神。这些让我受益终生的精神财富我会时刻铭记在心里。在此，谨向吴老师致以我最真诚的感谢与祝福，聊表我诚挚的敬意。

在本课题研究过程中，博士研究生苏皓、陈力颖、王爽，硕士研究生李媛、王小勇、刘俊峰等同学在我学习和实验过程给予我许多帮助和宝贵的建议，使我能够顺利完成实验和撰写论文，在此对他们表示真诚的感谢和祝福。

最后，我还要衷心感谢我的父母、女友以及所有关心我、帮助我的好朋友，他们给予我的不仅仅是物质上的帮助，更重要的还有精神上的支持和鼓励，使我能够顺利完成学业。

李 艺 峰  
2007 年 5 月