第 48 卷第 9 期
2020 年 9 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 9
September，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200181

# 核–壳结构 $BaTiO_3$@Ag 复合陶瓷的介电性能及阻抗谱

马翠英，杜慧玲，刘 佳，杜 娴，袁 科，郗雪艳，冉宏培

(西安科技大学材料科学与工程学院，西安 710054)

**摘 要**：采用化学沉淀法还原制备了不同 Ag 含量[0%、1%、3%、5% (质量分数)]包覆的 $BaTiO_3$ 纳米颗粒，通过烧结制备出 $BaTiO_3$@Ag 复合陶瓷。研究了复合陶瓷的相组成、微观形貌、介电性能以及阻抗谱。结果表明：Ag 包覆后 $BaTiO_3$ 颗粒呈“核–壳”结构，主相为单一钙钛矿相，烧结陶瓷晶粒细化均匀。随着 Ag 包覆量的增加，$BaTiO_3$@Ag 复合陶瓷的峰值介电常数和损耗均降低，损耗最小为 0.004 87。Curie 峰弥散展宽，弥散因子 $\gamma$ 从 1.08 提高到 1.42。温度稳定性提高，介电常数温度稳定性系数 *TCP* 由 0.194 降低到 0.004 8。另外，$BaTiO_3$@Ag 复合陶瓷在 200 ℃左右出现热激活介电弛豫现象，阻抗谱计算拟合所得电导激活能和弛豫激活能表明，此类弛豫现象由氧空位的双电离产生的导电电子与周围离子形成的缺陷偶极子短程跳跃所引起。

**关键词**：化学沉淀；钛酸钡；核–壳结构；介电性能；介电弛豫
**中图分类号**：TQ174.75　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)09–1405–09
**网络出版时间**：2020–07–13

## Dielectric Properties and Impedance of $BaTiO_3$@Ag Core–shell Composite Ceramic

*MA Cuiying*, *DU Huiling*, *LIU Jia*, *DU Xian*, *YU Ke*, *XI Xueyan*, *RAN Hongpei*
(College of Materials Science and Engineering, Xi′an University of Science and Technology, Xi′an 710054, China)

**Abstract:** Silver (Ag) was coated on the surface of nano-sized $BaTiO_3$ powder by a chemical coating method, and $BaTiO_3$@Ag composite ceramic was prepared by a solid–state method. The effect of Ag content on the composition, fracture surface microstructure, dielectric properties, and impedance spectroscopy of ceramics were investigated. The results indicate that $BaTiO_3$@Ag composite ceramic is a core–shell structure, and the main phase is a pure perovskite phase. $BaTiO_3$@Ag composite ceramic contains fine and homogeneous grains. The dielectric constant and loss decrease with increasing of Ag content and the $\delta_{min}$ is 0.004 87. The curie peaks widen, and the diffusion factor $\gamma$ increases from 1.08 to 1.42. The thermal stability is improved due to the Ag introduction. The temperature stability coefficient decreases from 0.194 0 to 0.004 8. In addition, the dielectric relaxation of $BaTiO_3$@Ag composite ceramic occurs at 200 ℃. The conductance activation energy and relaxation activation energy determined by impedance spectroscopy show that the relaxation phenomena occurs due to the short jump of the defective dipoles, which are formed by the conducting electrons generated from the double ionization of the oxygen vacancy and the surrounding ions.

**Keywords:** chemical coating method; barium titanate; core–shell structure; dielectric properties; dielectric relaxation

近年来，高性能的电介质陶瓷电容器在航空航天、通信以及新能源等诸多高新技术领域得到了广泛应用[1–2]。其中性能较好、发展较为成熟的为锆酸铅基陶瓷电容器。但是随着无铅化环保指令的实施，含铅材料逐渐被淘汰，钛酸钡($BaTiO_3$)基陶瓷因其较高的介电常数、低损耗以及环境友好性，成为电介质陶瓷电容器的主要材料之一。但由于 $BaTiO_3$ 在相变点附近会发生介电常数的剧烈变化，导致高温稳定性较差，在高温苛刻的环境的应用中受到限制。

收稿日期：2020–03–17。　修订日期：2020–04–08。
基金项目：国家自然科学基金(51372197)；陕西省重点科技创新团队(2014KCT–04)；陕西省自然科学基础研究计划(2019JQ–806)；陕西省教育厅科学研究计划(19JK0525)。
第一作者：马翠英(1984—)，女，博士研究生。
通信作者：杜慧玲(1972—)，女，教授。

**Received date:** 2020–03–17.　**Revised date:** 2020–04–08.
**First author:** MA Cuiying (1984–), female, Doctoral candidate.
**E-mail:** mcy@xust.edu.cn
**Correspondent author:** DU Huiling (1972–), female, Professor.
**E-mail:** hldu@xust.edu.cn

长期以来，国内外研究者一直致力于钛酸钡基材料的组分拓展与性能优化，以满足高性能多功能化的应用需求。由于 $BaTiO_3$ 较大的温度依赖性，如何获得高温稳定性的 $BaTiO_3$ 基高介电材料，是当前亟待解决的问题。要使得温度稳定性提高，“异相共存”的复合界面构筑，可作为解决该问题的一个思路。根据“异相共存”理论，包覆改性后如果能造成各微区离子分布不均匀，形成化学不均匀性固溶体，引起相变区的扩散，就会使得 Curie 峰展宽，从而得到较高的温度稳定性。“核–壳”结构是近年来研究较多的一种典型的化学非均匀性的“异相共存”结构[3–9]。在“核–壳”结构中，“核”和“壳”分别为两种介电常数相差较大的材料，其整体的介电性能受到这两部分的影响和决定，根据 Lichtenecher 对数法则，陶瓷材料的介电常数为核部和壳部的介电特性的叠加[10–11]，从而表现为 Curie 峰展宽。近年来研究较多的有氧化物如 $Al_2O_3$，玻璃相如 $SiO_2$，顺电相如 $SrTiO_3$ 等对 $BaTiO_3$ 的包覆，结果均得到了弥散的相变区和介电温度稳定性较高的 $BaTiO_3$ 基陶瓷材料，但是同时这些材料的介电常数都会降低[12–16]。同样为形成不均匀区域，另有研究将金属材料以及碳纤维等第二相引入 $BaTiO_3$ 陶瓷中，导电的填充物会在陶瓷材料界面形成不均匀的区域，影响其电导机制，从而提高其介电响应，使得介电常数显著提高[17–19]。如 Ag 纤维复合的 Ag–$BaTiO_3$ 复合材料的介电常数最大值高于 6 500[20]。但是根据渗透理论，当金属材料填充量达到临界值的时候，会形成导电路径，介电将会向导电转变[20–21]，如 Ni–$BaTiO_3$ 陶瓷的介电常数会达到 $10^4$~$10^5$ 范围内，但却伴随高损耗和 Maxwell–Wagner 现象[22–24]。

由文献[12–16]可知，“核–壳”型复合结构可以获得较高的温度稳定性但介电常数较低，金属材料的引入会显著提高材料的介电常数但是损耗较高。而“核–壳”结构通常以氧化物的包覆或掺杂得到弥散相变区，金属材料的引入通常以第二相掺杂来提高介电常数。如果用金属包覆 $BaTiO_3$ 陶瓷，形成“核–壳”结构，则可能不仅会提高 $BaTiO_3$ 陶瓷的温度稳定性，还会保持相对较高的介电常数，同时拥有较小的介电损耗。另外，利用复阻抗谱对 $BaTiO_3$ “核–壳”结构复合陶瓷的高温介电弛豫研究也是一个重要课题。这两方面的研究在 $BaTiO_3$ 基陶瓷性能的研究中都比较少见。

本工作通过化学沉淀法还原制备了金属 Ag 包覆的“核–壳”结构 $BaTiO_3$@Ag 复合陶瓷，研究了 Ag 包覆对 $BaTiO_3$@Ag 复合陶瓷微观形貌、相结构以及介电性能和高温介电弛豫的影响。

# 1 实验

## 1.1 样品制备

初始材料的 $BaTiO_3$ 粉体由 $Ti(OC_4H_9)_4$，$Ba(OH)_2{\cdot}8H_2O$，KOH 在 200 ℃保温 24 h 水热制备获得，平均尺寸为 80 nm。核–壳材料的制备以纳米 $BaTiO_3$ 粉体、分析纯 $AgNO_3$ 为原料。首先，用乙醇和锆球作为球磨介质球磨 $BaTiO_3$ 粉体 15 h，得到分散性良好的稳定悬浮液 *A*，按照 Ag 的包覆量 *x*%[*x*=0、1、3、5(质量分数)]添加不同量的 $AgNO_3$，具体为将 $AgNO_3$ 原料溶于一定量的去离子水中搅拌 30 min 得到溶液 *B*。然后将 2 个溶液混合，磁力搅拌 2 h 后，向混合液中逐滴加入氨水，调节溶液的 pH 至 10，磁力搅拌 0.5 h，得到沉淀。随后静置 12 h，将浆料在烘箱 120 ℃干燥 10 h，最后在热重分析确定的预烧温度 600 ℃保温 2 h 得到被 Ag 包覆的 $BaTiO_3$ 基粉体。包覆后的粉体用 7%的 PVB 溶液作为黏合剂进行手工造粒、过筛，并于 15 MPa 压力下用手动压机压片，得到 12 mm×1 mm 圆片样品。样品在 120、250、550 ℃分别保温 2 h 排胶(升温速率为 2 ℃/min)，最后于 1 250 ℃烧结 2 h 后随炉冷却得到陶瓷样品 BT (*x*=0)、样品 BTA–1 (*x*=1%)、样品 BTA–2 (*x*=3%)和 BTA–3 (*x*=5%)。陶瓷片双面抛光涂覆银浆后在 700 ℃保温 30 min 被银得到介电温谱与阻抗谱测试样品。

## 1.2 样品表征

用梅特勒 TGA/DSC1 型热重仪对完成沉淀反应的包覆粉体进行热分析，升温速率为 15 ℃/min。用日本岛津 XRD–7000S 型 X 射线衍射仪分析预烧后包覆粉体的物相组成，Cu 靶，扫描步长为 0.1°。用 FEI Talos F200X TEM 型透射电子显微镜分析预烧后包覆粉体的微观结构、尺寸以及包覆厚度。用 Hitachi–SU8010 型场发射扫描电子显微镜分析陶瓷样品表面的微观结构。用安捷伦 E4980A 型温谱仪测量测试陶瓷圆片电容器的介电温谱特性(25~200 ℃)，升温速度为 5 ℃/min。用 CHI660E 型电化学分析仪以及 Carbolite Gero 管式马弗炉附件测试陶瓷样品的阻抗性能(180~260 ℃)，升温速率为 10 ℃/min。

## 2　结果与讨论

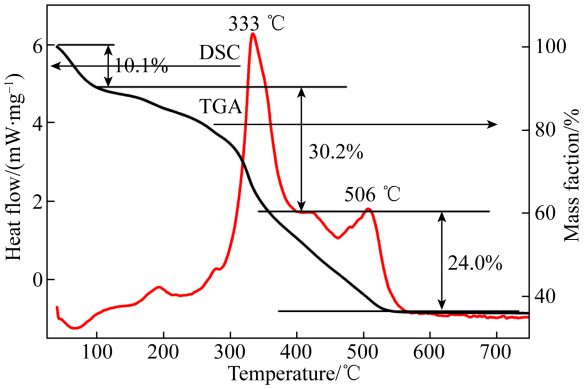
### 2.1　沉淀法制备 $BaTiO_3$@Ag 粉体烧结特性与微结构分析

图 1a 为用沉淀法包覆所制备的 $BaTiO_3$@Ag 粉体的 TGA–DSC 曲线。粉体质量的损失主要分为以下 3 个阶段：第 1 阶段是样品的干燥，发生在 20~150 ℃之间，是由吸附水和结合水的蒸发引起的，粉体质量损失为 10.1%；第 2 阶段是少量氢氧化银和氧化银的初步分解阶段，发生在 150~330 ℃之间，粉体质量损失为 30.2%；第 3 阶段是氧化银的完全分解阶段，发生在 330~550 ℃之间，为氧化银在 $BaTiO_3$ 粉体表面完全分解形成金属 Ag 颗粒，粉体质量损失为 24%。当温度高于 550 ℃时，曲线不再变化，表明所有反应完成，所以为了确保有机物以及银化合物的完全分解，预烧温度要高于 550 ℃，本工作确定为 600 ℃。图 1b~图 1c 为经过 600 ℃预烧的包覆颗粒的形貌以及 EDX 能谱分析图。从图 1b 可以看出，$BaTiO_3$ 包覆预烧后颗粒边缘与颗粒具有明显不同的衬度差异，包覆均匀，厚度约为 5 nm。从图 1b 颗粒的点 *A* 到点 *B* 做能谱分析如图 1c，可以看出 Ag 均匀的包覆在 $BaTiO_3$ 表面，表明形成了“核–壳”结构。

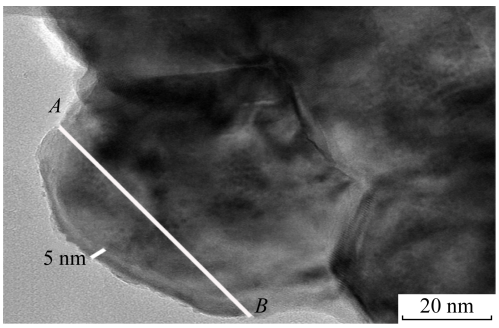
### 2.2　$BaTiO_3$@Ag 复合陶瓷相结构与微结构分析

不同 Ag 包覆量的 $BaTiO_3$ 陶瓷样品的 X 射线衍射图谱如图 2a 所示。由图 2a 可知，在整个衍射峰中，主相仍为钙钛矿相。纯 $BaTiO_3$ 为四方相，与标准卡片 (JCPDS 05–0626) 相对应，空间群为 P4mm(99)。将 45 °衍射峰处的图放大如图 2b 所示，衍射峰呈现四方相的标准双峰，并且包覆 Ag 后有微弱的 Ag 峰出现，对应 Ag 的标准卡片(JCPDS 04–0783)中的(200)峰。图 2b 还可以看出，随着 Ag 包覆量的增加，衍射峰逐渐向高角度方向偏移，说明部分 $Ba^{2+}$(0.161 nm)被比其半径小的 Ag 离子(0.067 nm)取代，所以导致晶格发生畸变，衍射峰向高角度偏移，这与 HUANG[12]的研究结果类似。

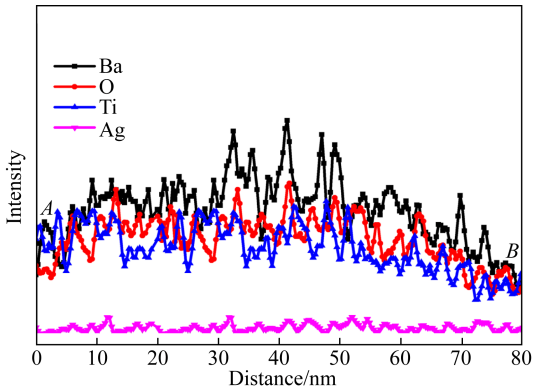
图 2c~图 2d 为样品 BT 和 BTA–2 在 1 250 ℃保温 2 h 烧结的陶瓷片经过抛光后热蚀的表面微观结构照片。在烧结温度的选择中，因为 Ag 的熔点较低(960 ℃)，文献[25–26]提出在 Ag 熔点以下烧结 Ag–$BaTiO_3$ 复合陶瓷，但得到的陶瓷致密性较差，也有文献[27]提出 1 300 ℃烧结时并没有发现 Ag 蒸发消失的现象，反而液相的 Ag 能够封闭气孔，提高致密度，本工作的烧结温度为 1 250 ℃。从图 2d 可以看出，随着 Ag 的包覆，$BaTiO_3$ 基陶瓷的晶粒尺寸逐渐变小，由未包覆的 20~30 μm 降到 5~10 μm，且晶粒尺寸较均匀。这说明适当的 Ag 包覆 $BaTiO_3$ 烧结时能够形成液相，可以抑制 $BaTiO_3$ 陶瓷晶粒的长大。




(a) TGA–DSC plot of the $BaTiO_3$@Ag particles




(b) TEM morphology of $BaTiO_3$@ Ag particles



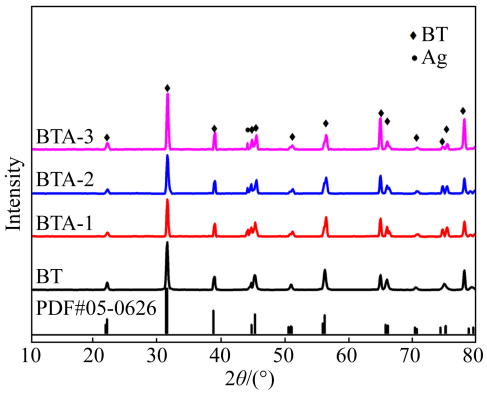

(c) EDX spectrum of point *A* to *B* in Fig.1(b)

图 1　沉淀法制备的 $BaTiO_3$@Ag 粉体的 TGA-DSC 曲线、TEM 照片及 EDX 图谱

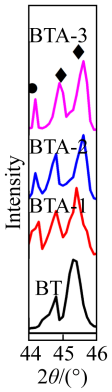
Fig. 1　TGA–DSC plot, TEM morphology and EDX spectrum of $BaTiO_3$@Ag particles

### 2.3　$BaTiO_3$@Ag 复合陶瓷介电特性与复阻抗谱分析

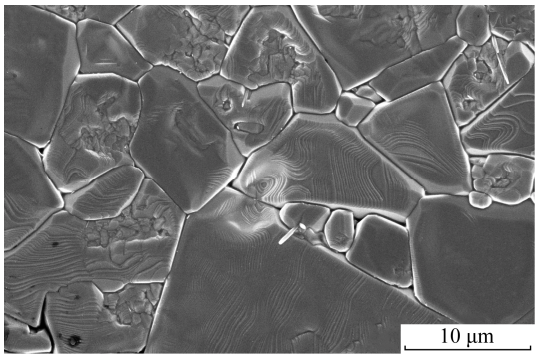
$BaTiO_3$@Ag 陶瓷高温介电性能如图 3 所示。由图 3a~图 3d 可以看出，随着 Ag 掺杂量的增多，室温及 Curie 温度下的介电常数均减小，峰值介电常



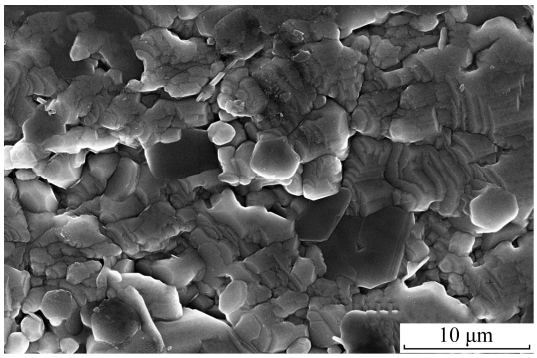

(a) XRD patterns of $BaTiO_3$@ Ag composite particles




(b) XRD patterns of 44°to 46°in Fig. 1(a)




(c) SEM image of BT




(d) SEM image of BTA–2

图 2 $BaTiO_3$@ Ag 粉体的 XRD 谱和 $BaTiO_3$@Ag 复合陶瓷样品的 SEM 照片

Fig. 2 XRD patterns of $BaTiO_3$@Ag particles and SEM images of $BaTiO_3$@Ag composite ceramics

数变化较大，由未掺杂 9 545 降低到 3 078，Curie 峰被压低。同时介电损耗也有所降低，最小值可达到 0.004 8，小于 0.01。Curie 峰随 Ag 添加量的增加向低温移动并有较明显的展宽。当 Ag 的包覆量为 1%、3%、5%时，Curie 温度降低了 4、5 和 5 ℃，这是由于少量 Ag 会替换 $Ba^{2+}$并形成氧空位，从而引起原子畸变。但是由于 Ag 在 $BaTiO_3$ 中的固溶度很小[25]，这可以从 XRD 谱看出，包覆后的 $BaTiO_3$ 的主相结构没有改变。所以随着 Ag 的包覆量的增加，其 Curie 峰温度变化较小，当 Ag 的掺杂量从 3%增加到 5%时，Curie 温度降低程度相同。但是随着 Ag 的包覆量的增加，Curie 峰的展宽效应增加。这是由于 Ag 包覆导致其成分不均匀，引起“异相共存”现象，铁电相与非铁电相的共存导致了 $BaTiO_3$ 的铁电–顺电相转变具有一定的弥散行为，这种现象可以通过修正的 Curie–Weiss 定理来表征。弥散因子 $\gamma$ 代表铁电–顺电相转变的弥散程度[28]，其值 $1 \leqslant \gamma \leqslant 2$(正常铁电体 $\gamma$=1，理想弛豫铁电体 $\gamma$=2)。通过线性拟合，得出了测试样品的 $\gamma$ 值，如图 3e 所示。可以看出，当未添加 Ag 时，其 $\gamma$ 值最小为 1.08，与正常铁电体的值接近，Curie 峰没有弥散。随着 Ag 添加量的增多，尤其是添加量为 3%和 5%时，$\gamma$ 值明显增大，最大为 1.42，弥散较明显，这与温谱形状结果相一致，说明 Ag 包覆可以引起 $BaTiO_3$ 的相变弥散，使得 Curie 峰展宽。

表 1 为 $BaTiO_3$@Ag 陶瓷与其它几种氧化物等包覆(掺杂) $BaTiO_3$ 的 $\varepsilon_{max}$、tan$\delta$ (25 ℃)以及 $\gamma$ 值的比较。从表 1 可以看出，相比较其他材料，$BaTiO_3$@Ag 复合陶瓷的介电常数 $\varepsilon_{max}$ 较高，掺杂量 5%时为 3 078，并且具有明显的压峰效果，tan$\delta$(25 ℃)为所有试样中最低值 0.004 8，$\gamma$ 值与 BT@$BiScO_3$ 比较相当。由此说明，Ag 包覆后的 $BaTiO_3$ 陶瓷介电性能较优，并具有明显的压峰和展宽效应。压峰和展宽效应进而会引起介电常数温度稳定性的提 高[10]，其中介电常数温度稳定性系数由温度系数 *TCP* 表示[29]，其值越小，温度稳定性越高。通过计算可知，样品 BT 的 *TCP* 值最大，为 0.194，随着 Ag 添加量的增 多，样品 BTA–1 和 BTA–2 的 *TCP* 值降低，样品 BTA–3 的 *TCP* 值最小，为 0.048。

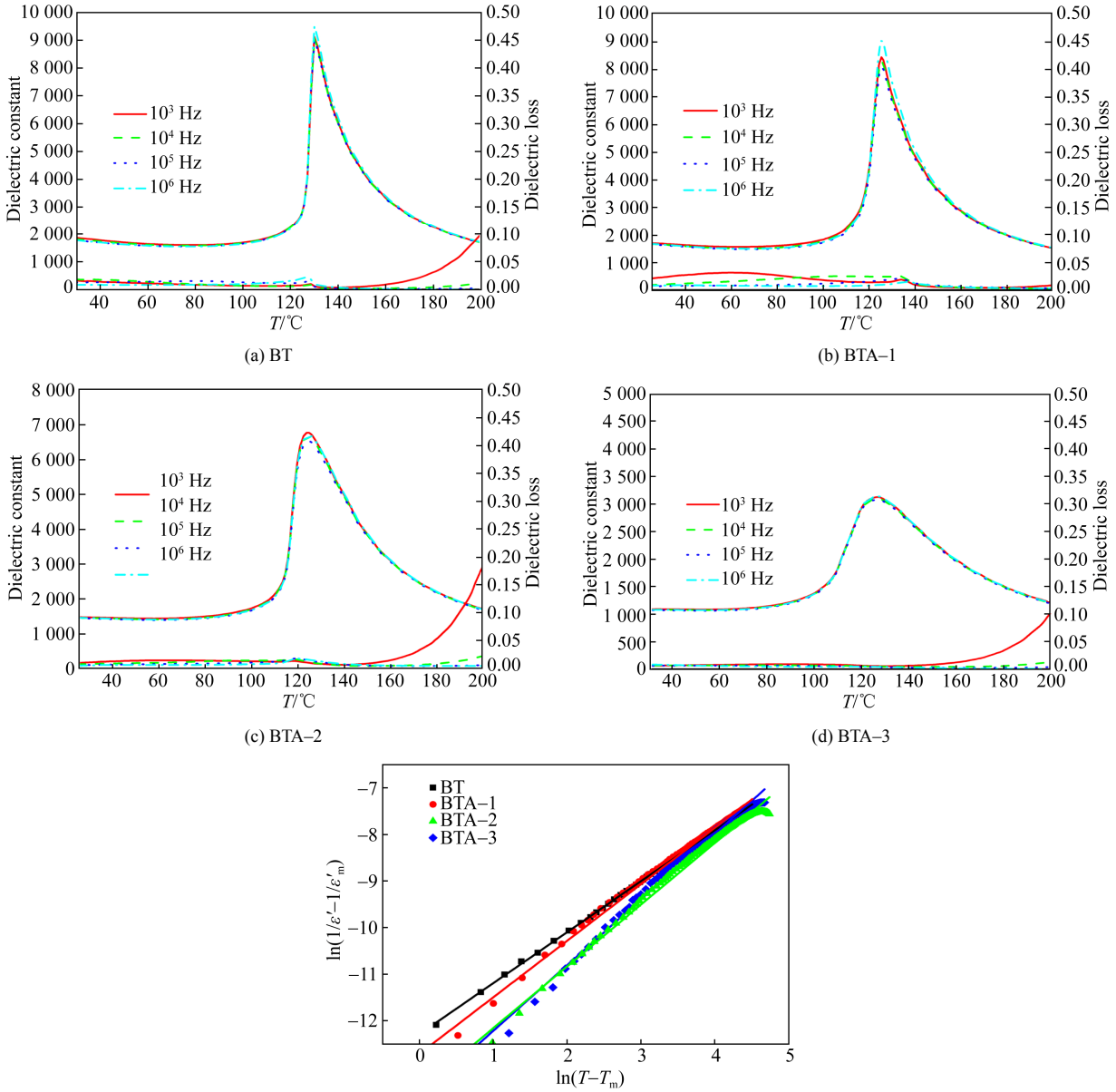



图 3　$BaTiO_3$@Ag 陶瓷样品在不同频率的介电温谱及介电常数与温度的关系曲线

Fig. 3　Dielectric performance under several frequencies for the $BaTiO_3$@Ag ceramics and the plot of $\ln(1/\varepsilon_r-1/\varepsilon_m)$ as a function of $\ln(T-T_m)$

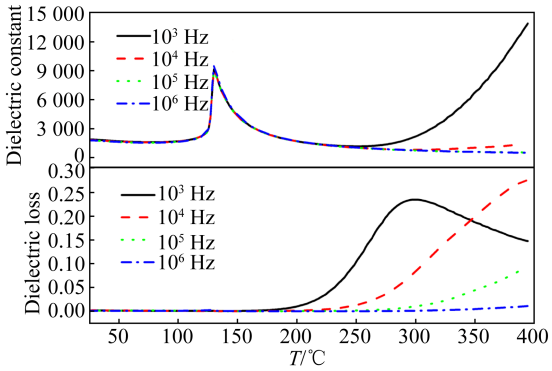
**表 1　$BaTiO_3$@Ag 复合陶瓷与其他包覆(掺杂)$BaTiO_3$ 的 $\varepsilon_{max}$、tan$\delta$ (25 ℃)及 $\gamma$ 值的比较**

**Table 1　Comparison of $\varepsilon_{max}$, tan$\delta$ (25 ℃) and $\gamma$ of $BaTiO_3$@Ag ceramics and other materials**

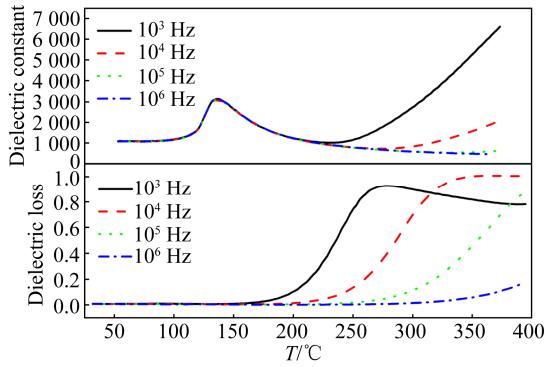
| Samples | Addition amount | $\varepsilon_{max}$ | tan$\delta$ | $\gamma$ | Reference |
|---|---|---|---|---|---|
| BT@$Ho^{3+}$ | 1.5% (mass fraction) | 1 621 | 0.008 | | [12] |
| BT@$La_2O_3$ | 1% (mole fraction) | 3 290 | 0.005 | | [13] |
| BT@$SiO_2$ | 4% (mass fraction) | 2 000 | | | [14] |
| BT@$BiScO_3$ | 3% (mole fraction) | 1 500 | | 1.65 | [16] |
| Ag–BT | 5% (mass fraction) | 4 500 | 0.020 | | [26] |
| $BaTiO_3$@Ag | 5% (mass fraction) | 3 078 | 0.006 | 1.42 | This work |

非均匀陶瓷，特别是复合陶瓷通常以介电弛豫现象为特征[30]。由图 4 可以看出当温度在 200 ℃以上时，样品 BT 和 BTA–3 的介电温谱中介电常数和损耗值都突然增大，介电常数和损耗随温度变化均开始出现了弛豫现象。当频率增加，其弛豫现象出现的温度也上升，即随着温度的升高向高频移动，这是由热激活电导导致的。由图 4b 还可以看出，Ag 包覆 $BaTiO_3$ 后弛豫现象变得容易，这是因为 Ag 包覆会形成化学成分的无序波动，出现随机分布的纳米尺度极化微区从而促进弛豫态的形成[31]，这与后面计算的弛豫激活能的变小相一致。这种高温的弛豫现象是一种与缺陷相关的弛豫，其中缺陷有可能为 A 位空位、空间电荷电子、氧空位或其他杂质[32]。

这种现象不仅因为其材料复杂的界面，也来自于局部电学性质的差异带电缺陷的存在。尽管有很多关于 Ag–BT 复合陶瓷的报道，但此类现象鲜有讨论。




(a) BT




(b) BTA–3

图 4 $BaTiO_3$@Ag 陶瓷在 400 ℃以下的介电温谱

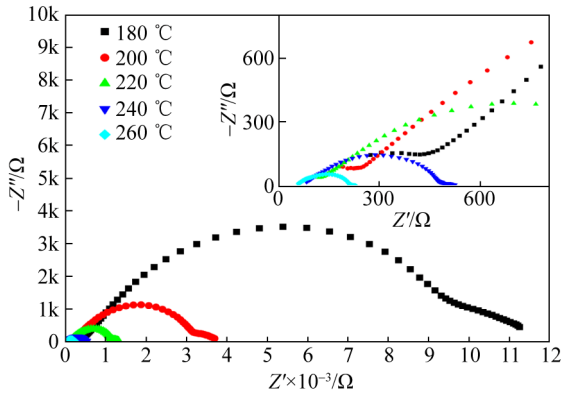
Fig. 4 Dielectric performance under several frequencies at the temperature below 400 ℃ for the $BaTiO_3$@Ag ceramics

交流复阻抗谱能够分析陶瓷内部微区的电学性能，为了研究 Ag 包覆 $BaTiO_3$ 微观结构的电学性能，对 $BaTiO_3$@Ag 陶瓷在 180~260 ℃的复阻抗谱进行了测试。图 5a~图 5b 给出了样品 BT 和 BTA–2 的复阻抗图谱，插图为高频处的局部放大图，测试频率为 100 Hz 到 1 MHz。由图 5 可以看出，随着 Ag 包覆量的增多，电阻率均比未包覆时大，Ag 包覆可降低材料损耗。同时，随着温度的升高，每个样品的阻抗值均减小，电阻率下降，陶瓷具有负的温度系数，这是由离子的温度激活所引起的。圆弧均为小半弧，圆心不在 $x$ 轴上，说明 $BaTiO_3$@Ag 陶瓷的弛豫均不是典型的 Debye 弛豫。众所周知，在钙钛矿结构中这种热激活介电弛豫现象均由氧空位所引起的，通常与电导激活能有关，可用复阻抗谱计算获得。为了确定“核–壳”结构的 $BaTiO_3$@Ag 陶瓷的介电弛豫类型，根据式(1)[33]和 Arrhenius 方程 2 可以拟合出每组样品的电导激活能。

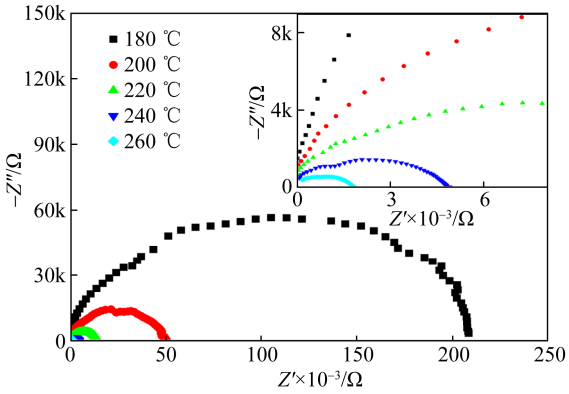
$$\sigma=\frac{z'}{z_2'+z''^2}\times\frac{t}{A} \tag{1}$$

$$\sigma=\sigma_0\exp(-\frac{E_a}{K_BT}) \tag{2}$$

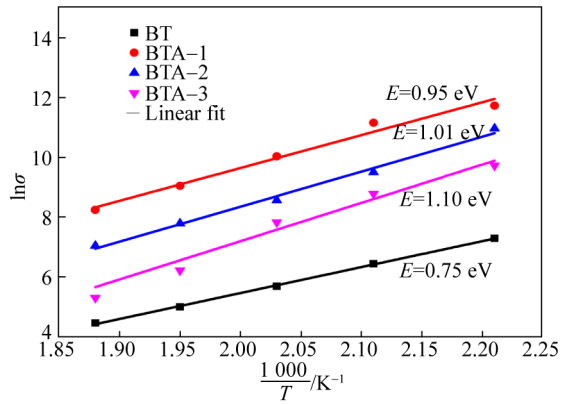
其中：$\sigma$ 为电导率；$t$ 为样品厚度；$A$ 为样品表面电极面积；$\sigma_0$ 为参考电导率；$E_a$ 为电导激活能；$K_B$ 为 Boltzmann 常数($K_B$=8.62×$10^{-5}$ eV/K))；$T$ 为绝对温度。




(a) Complex impedance diagram for BT




(b) Complex impedance diagram for BTA–2




(c) Arrhenius plot of conductivity and temperature

图 5 180~260 ℃之间的复阻抗谱以及电导率与温度的 Arrhenius 拟合曲线示意图

Fig. 5 Complex impedance diagram for $BaTiO_3$@Ag ceramics in the temperature range of 180–260 ℃ and the Arrhenius plot of conductivity and temperature

图 5c 为电导率与温度倒数的关系曲线，其中，由拟合的斜率可以计算出陶瓷的电导激活能 $E$。Fuji 等的研究表明[34]，由热激活缺陷所引起的介电弛豫机制有 2 种：第 1 种电导激活能为电荷载流子及其远距离移动和跳跃的总能量[35]，其值为 0.91~1.56 eV；第 2 种电导激活能为缺陷–氧空位偶极子的再取向的总能量，其值为 0.46~0.91 eV。本工作中样品 BT、样品 BTA–1、样品 BTA–2 和 BTA–3 的电导激活能分别为 0.75、0.95、1.01 和 1.1 eV。由激活能的值可知未包覆 $BaTiO_3$ 陶瓷的介电弛豫机制为第 2 种，$BaTiO_3$@Ag 陶瓷的介电弛豫机制为第 1 种。并且 $BaTiO_3$@Ag 陶瓷电导激活能值为 1 eV 左右，说明 $BaTiO_3$@Ag 陶瓷的高温电导是由氧空位作为主要的载流子长程迁移引起的[32,34]。

众所周知，在含二氧化钛的钙钛矿材料中，氧空位的离子化很容易产生导电电子，如下式(3)、式(4)所示[32]：

$$V_o \leftrightarrow V_o^{\cdot} + e' \tag{3}$$

$$V_o^{\cdot} \leftrightarrow V_o^{\cdot\cdot} + e' \tag{4}$$

这些氧空位产生的电子很容易被热激活，变成导电电子。所以很难确定介电弛豫是由氧空位产生的还是氧空位所释放的电子所引起的。为了更深入具体的研究其介电弛豫，对复阻抗的虚部进行归一化处理如图 6a~图 6d。由图 4 可知，随着温度的升高，峰值向高频移动，这种行为说明这是一种跳跃

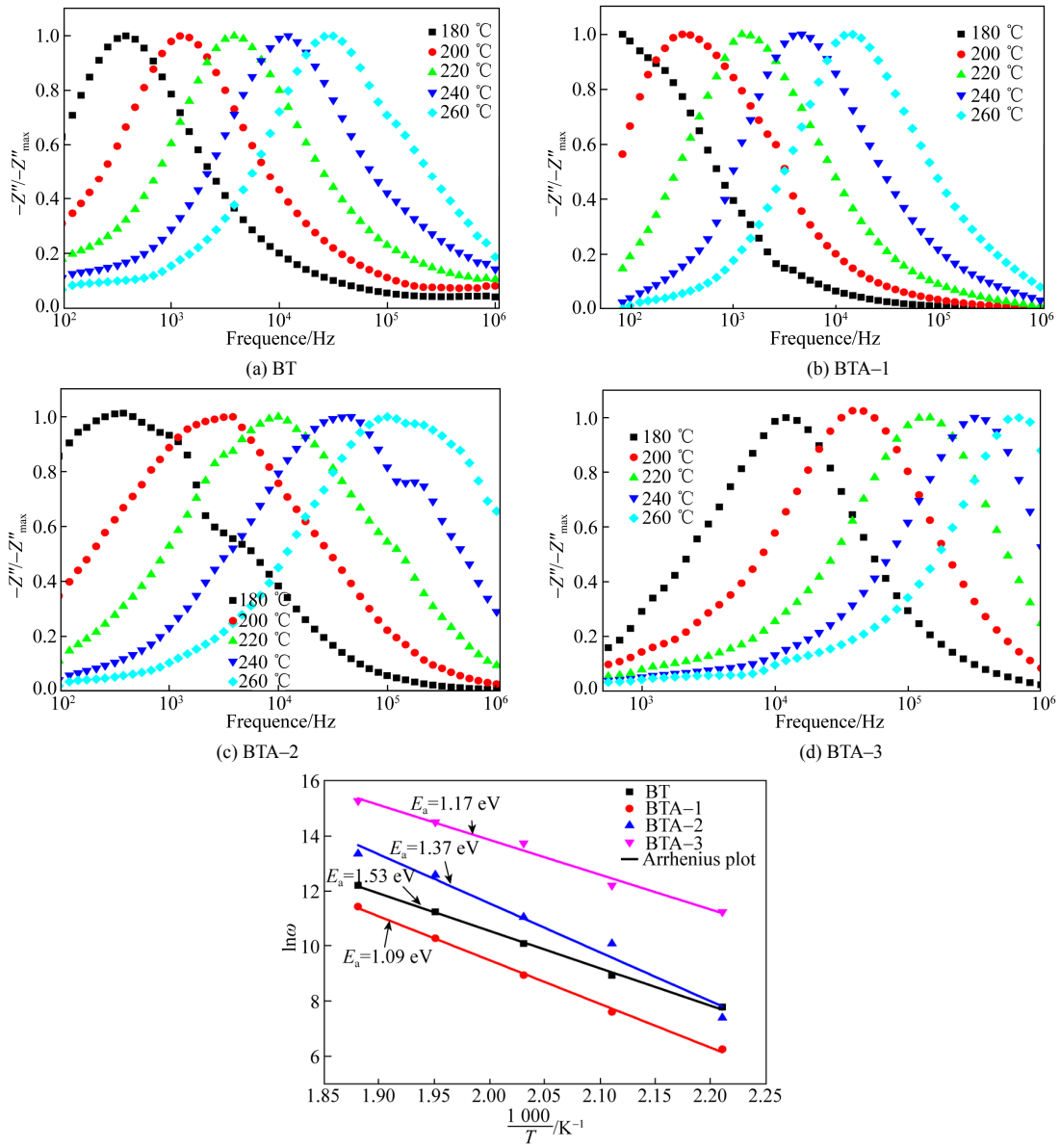



图 6　$BaTiO_3$@ Ag 陶瓷的阻抗虚部归一化图以及弛豫峰值频率 $\omega$max 的 Arrhenius 拟合示意图

Fig. 6　Impedance imaginary part nor malization diagram for $BaTiO_3$@ Ag composite ceramics and Arrhenius plot of the $\omega_{max}$

型的弛豫行为。其每个温度点的峰值就是样品的特征频率 $\omega$max，弛豫激活能可以由特征频率服从的 Arrhenius 公式 5 计算出。

$$\omega_{\max} = \omega_0 \exp(-E_a / K_B T) \quad (5)$$

式中：$\omega_0$ 为指前因子；$T$ 为相应的绝对温度温度；$E_a$ 为弛豫激活能；$K_B$ 为 Boltzmann 常数。根据公式 5 算出弛豫激活能并用 Arrhenius 拟合如图 6e 所示。纯 $BaTiO_3$ 的弛豫激活能为 1.53 eV，Ag 包覆后的激活能分别为 1.09、1.37 eV 和 1.17 eV。结合电导激活能可知，所有样品的弛豫激活能均大于电导激活能，这与 Morri 研究的 $SrTiO_3$ 结果类似[36]。并且电导激活能和弛豫激活能值均在 1 eV 左右，说明电导对介电弛豫起了关键的作用，$BaTiO_3$@Ag 复合陶瓷的介电弛豫是由氧空位电离电子传导的类型。而氧空位的电离由单电离和双电离两种，氧空位的双电离激活能值为 0.6~1.2 eV[32,37]，与弛豫激活能的值相似，因此认为此介电弛豫现象为氧空位的双电离所引起。其电离可以促进氧空位与周围的离子形成缺陷偶极子，同时为缺陷振动提供空间，容易引发离子的短程跳跃从而产生介电弛豫现象。

## 3 结论

化学沉淀还原法制备不同 Ag 包覆的 $BaTiO_3$ 纳米颗粒，包覆层为 5 nm 左右，包覆后相结构无变化。烧结后由于 Ag 的液相包覆使得 $BaTiO_3$@Ag 复合陶瓷的晶粒尺寸减小且晶粒呈现均匀化趋势。

Ag 包覆后 $BaTiO_3$@Ag 复合陶瓷由于异相共存现象导致介电常数与损耗均降低、Curie 峰展宽并且温度稳定性有所提高。当 Ag 包覆量为 5%时，Curie 峰的弥散因子提高($\gamma$=1.42)，同时峰值介电常数没有大幅下降，最小值为 3 078，并且拥有较小的介电损耗，最小值可达到 0.004 94。介电温谱显示在 200 ℃左右所有样品有明显的介电弛豫现象，Ag 包覆会形成化学成分的无序波动使得弛豫态的形成较容易，并且高温的介电弛豫现象与缺陷相关。利用复阻抗谱计算可得 $BaTiO_3$@Ag 陶瓷的电导激活能弛豫激活能。Ag 包覆后的电导激活能为电荷载流子及其远距离移动和跳跃的总能量。弛豫激活能均大于电导激活能，其值说明 $BaTiO_3$@Ag 复合陶瓷的热激活介电弛豫现象为氧空位双电离产生的导电电子与周围离子形成缺陷偶极子的跳跃所引起。

**参考文献**:


[1] 姚国峰. 高温稳定型 MLCC 用介质陶瓷材料的制备、结构与性能研究[D]. 北京: 清华大学, 2012.
YAO Guofeng. Preparation, microstructure and properties of dielectric ceramics for high-temperature-stable MLCC application (in Chinese, dissertation). Beijing: Tsinghua University, 2012.

[2] 郭靖. 多层陶瓷电容器(MLCC)用钛酸钡的研制[D]. 成都: 四川大学, 2004.
GUO Jing. Preparation of barium-titanate used in multi-layer ceramic capacitor (MLCC) (in Chinese, dissertation). Cheng du: Sichuan University, 2004.

[3] KAHN M. Effects of sintering and grain growth on the distribution of niobium addition in barium titanate ceramics[D]. PA: Pennsylvania State University, 1969.

[4] RANDALL C A, WANG S F, LAUBSCHER D, et al. Structure property relationships in core–shell $BaTiO_3$–LiF ceramics[J]. J Mater Res, 1993, 8(4):871–879.

[5] KIM J, NOH T, JEON S, et al. Deterioration behavior analysis of dysprosium and thulium co-doped barium titanate ceramics for multilayer ceramic capacitors[J]. Ceram Int, 2012, 38(8): 6837–6842.

[6] 王静. 钛酸钡基芯/壳结构粉体的液相法制备及其高介高稳定性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.
WANG Jing. Liquid-phase preparation of $BaTiO_3$ powders with core/shell structure and its properties of high permittivity and temperature-stability (in Chinese, dissertation). Wuhan. Huazhong University of Science and Technology, 2013.

[7] ACOSTA M, SCHMITT L A, MOLINA–LUNA L, et al. Core–shell lead-free piezoelectric ceramics: current status and advanced characterization of the $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$–$SrTiO_3$ system[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(11): 3405–3422.

[8] PARK Y, KIM H G. Effect of external stress on the dielectric temperature characteristics of samarium–modified barium titanate[J]. Ferroelectrics, 1997, 198(1): 67–76.

[9] HAO H, LIU H, ZHANG S, et al. Fabrication, structure and property of $BaTiO_3$-based dielectric ceramics with a multilayer core–shell structure[J]. Scripta Mater, 2012, 67(5): 451–454.

[10] WANG J, JIANG S, JIANG D, et al. Microstructural design of $BaTiO_3$-based ceramics for temperature–stable multilayer ceramic capacitors[J]. Ceram Int, 2012, 38(7): 5853–5857.

[11] GONG H, WANG X, ZHANG S, et al. Grain size effect on electrical and reliability characteristics of modified fine-grained $BaTiO_3$ ceramics for MLCCs[J]. J Euro Ceram Soc, 2014, 34(7): 1733–1739.

[12] 黄咏安, 路标, 唐振华, 等. 化学包覆法制备 $Ho^{3+}$包覆钛酸钡基 X8R 细晶陶瓷[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(9): 1265–1270.
HUANG Yingan, LU Biao, TANG Zhenhua, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(9): 1265–1270.

[13] WANG Y. Fabrication of submicron $La_2O_3$–coated $BaTiO_3$ particles and fine-grained ceramics with temperature-stable dielectric properties[J]. Scripta Mater, 2014, 90–91: 49–52.

[14] BI K, BI M, HAO Y, et al. Ultrafine core–shell $BaTiO_3$@$SiO_2$ structures for nanocomposite capacitors with high energy density[J]. Nano Energy, 2018, 51: 513–523.

[15] WU L W, WANG X H, GONG H L, et al. Core–satellite $BaTiO_3$@$SrTiO_3$ assemblies for a local compositionally graded relaxor ferroelectric capacitor with enhanced energy storage density and high energy efficiency[J]. J Mater Chem C, 2015, 3: 750–758.

[16] WU L, WANG X, LI L. Core–shell $BaTiO_3$@$BiScO_3$ particles for local graded dielectric ceramics with enhanced temperature stability and

energy storage capability[J]. J Alloy Compd, 2016, 688: 113–121.

[17] CAZACU A, CURECHERIU L, NEAGU A, et al. Tunable gold-chitosan nanocomposites by local field engineering[J]. Appl Phys Lett, 2013, 102(22): 625–6340.

[18] NEAGU A, CURCHERIU L, AIRIMOAEI M, et al. Impedance spectroscopy characterization of relaxation mechanisms in gold-chitosan nanocomposites[J]. Compos Part B–Eng, 2015(71): 210–217.

[19] CIOMAGA C E, PADURARIU L, CURCHERIU L P, et al. Using multi-walled carbon nanotubes in spark plasma sintered $Pb(Zr_{0.47}Ti_{0.53})O_3$ ceramics for tailoring dielectric and tunability properties[J]. J Appl Phys, 2014, 116(16): 164110(1–10).

[20] HUNT A G. Applications of percolation theory to porous media with distributed local conductances[J]. Adv Water Resour, 2001, 24(3): 279–307.

[21] YANG X, HU J, CHEN S, et al. Understanding the percolation characteristics of nonlinear composite dielectrics[J]. Sci Rep–UK, 2016, 6(1): 30597.

[22] QI L, LEE B I, SAMUELS W D, et al. Three-phase percolative silver–$BaTiO_3$–epoxy nanocomposites with high dielectric constants[J]. J Aappl Polym Sci, 2006, 102(2): 967–971.

[23] CHEN Z, HUANG J, CHEN Q, et al. A percolative ferroelectric–metal composite with hybrid dielectric dependence[J]. Scripta Mater, 2007, 57(10): 921–924.

[24] TUAN W H, CHEN S S. Processing and properties of $BaTiO_3$–Ni ferroelectric–ferromagnetic composites[J]. Ferroelectrics, 2009, 381: 167–175.

[25] INA T, VLAD A L, LAVINIA C, et al. Microstructure and dielectric properties of Ag–$BaTiO_3$, composite ceramics[J]. J Euro Ceram Soc, 2018, 38(16): 5420–5429.

[26] GEORGE S, SANTHA N I, SEBASTIAN M T. Percolation phenomenon in barium samarium titanate–silver composite[J]. J Eur Ceram Soc, 2009, 70(1): 107–111.

[27] CHEN C Y, TUANUAN W H. Evaporation of silver during cofiring with barium titanate[J]. J Am Ceram Soc, 2000, 83(7): 1693–1698.

[28] 周康, 杜慧玲, 郝星辰, 等. 铌酸铋锶基铋层状结构复相陶瓷的介电弛豫性能[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(6): 799–805.
ZHOU Kang, DU Huiling, HAO Xinchen, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(6): 799–805.

[29] DU Huiling, MA Cuiying, MA Wuxiang, et al. Microstructure evolution and dielectric properties of Ce-doped $SrBi_4Ti_4O_{15}$ ceramics synthesized via glycine-nitrate process[J]. Process Appl Ceram, 2018, 12(4): 303–312.

[30] 穆文芳, 杜慧玲, 史翔, 等. BNT–BT–ST 系无铅压电陶瓷的介电与铁电特[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(12): 61–66.
MU Wenfang, DU Huiling, SHI Xiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(12): 61–66.

[31] BOKOV A A, YE Z G. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure[J]. J Mater Sci, 2006, 41(1):31–52.

[32] KANG B S, CHOI S K, PARK C H. Diffuse dielectric anomaly in perovskite-type ferroelectric oxides in the temperature range of 400–700 ℃[J]. J Appl Phys, 2003, 94(3): 1904–1911.

[33] TAKEDA H, NAKAMURA S, YAMADA K, et al. Dielectric properties of poled hydroxyapatite ceramics[J]. Key Eng. Mater, 2000, 181–182: 35–40.

[34] FUJII I, UGOREK M, HAN Y, et al. Effect of oxygen partial pressure during firing on the high AC field response of $BaTiO_3$ dielectrics[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(4): 1081–1088.

[35] NOBRE M, LANFREDI S. Ferroelectric state analysis in grain boundary of $Na_{0.85}Li_{0.15}NbO_3$ ceramic[J]. J Appl Phys, 2003, 93(9): 5557–5562.

[36] MORII K, KAWANO H, FUJII I, et al. Dielectric relaxation in amorphous thin films of $SrTiO_3$ at elevated temperatures[J]. J Appl Phys, 1995, 78(3): 1914–1919.

[37] MAGLIONE M, BELKAOUMMI M. Electron-relaxation-mode interaction in $BaTiO_3$:Nb[J]. Phys Rev B, 1992, 45(5): 2029–2034.