

MLCC 绝缘介质 $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ 粉体的水热制备及介电研究

殷 昊, 赵昀云, 张秀云, 徐华蕊, 朱归胜, 万 乐, 徐 堃, 上官明楠

(桂林电子科技大学 a. 电子信息材料与器件教育部工程研究中心; b. 广西信息材料重点实验室;
c. 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004)

摘 要: 为提高 MLCC 绝缘介质材料 $BaTiO_3$ 的上限温度和高温稳定性, 本文以 $BaCl_2 \cdot H_2O$ 、 $CaCl_2$ 和 H_2TiO_3 为原料, KOH 为矿化剂, 在 $210^\circ C/22$ h 水热反应条件下制备了 $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ 纳米粉体。利用 XRD、SEM、LCR 检测手段对样品物相结构、微观形貌和介电性能进行表征分析。结果表明: 所得粉体样品均匀分散、粒径细小, 粒径为 (110 ± 20) nm; Ca^{2+} 的掺杂提高了 $BaTiO_3$ 的居里温度, 在 $1\ 250^\circ C/2$ h 条件下获得了居里温度为 $136.2^\circ C$ 、常温介电常数为 1 882、介质损耗因数为 0.02 的 $Ba_{0.91}Ca_{0.09}TiO_3$ 陶瓷, 实现了小粒径、窄分布、低团聚、高性能 MLCC 绝缘介质材料的制备。

关键词: 钛酸钙钡; 绝缘介质; 水热法; 介电性能

中图分类号: TM215 DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2023.04.006

Hydrothermal preparation and dielectric research of $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ powders for MLCC insulating medium

YIN Hao, ZHAO Yunyun, ZHANG Xiuyun, XU Huarui, ZHU Guisheng,
WAN Le, XU Kun, SHANGGUAN Mingnan

(a. Electrical Information Materials and Devices Engineering Research Center of Ministry of Education;
b. Guangxi Key Laboratory of Information Materials; c. School of Materials Science and Engineering,
Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: In order to improve the upper limit temperature and high temperature stability of $BaTiO_3$ for MLCC insulating dielectric material, a $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ nano-powder was prepared by using $BaCl_2 \cdot H_2O$, $CaCl_2$, and H_2TiO_3 as raw materials and KOH as mineralizer under the condition of $210^\circ C/22$ h hydrothermal reaction. The phase structure, microstructure, and dielectric properties of the samples were characterized and analyzed by XRD, SEM, LCR detection methods. The results show that the obtained powders are uniformly dispersed and the particle size is (110 ± 20) nm. The doping of Ca^{2+} increases the Curie temperature of $BaTiO_3$, and a $Ba_{0.91}Ca_{0.09}TiO_3$ ceramics with $136.2^\circ C$ of Curie temperature, 1 882 of dielectric constant, and 0.02 of dielectric loss factor are obtained at $1\ 250^\circ C/2$ h. The preparation of MLCC insulating dielectric materials with small particle size, narrow distribution, low agglomeration, and high performance is realized.

Key words: calcium barium titanate; insulating medium; hydrothermal; dielectric properties

0 引言

钛酸钡 ($BaTiO_3$, BT) 具有高的介电常数、低的介质损耗和优良的绝缘性能, 作为电容器的绝缘介质层材料, 被广泛应用于片式多层陶瓷电容器 (MLCC)。随着 5G 技术和新能源汽车的快速发展, 对电子元器件的要求越来越高, 以 MLCC 的工作温度为例, 消费型 MLCC 的工作温度一般为 $85 \sim 125^\circ C$, 而普通汽车用 MLCC 的最低温度要求一般

为 $125^\circ C$ 。汽车工作部件发热量大且运行环境狭小, 导致工作区域温度高; 5G 的数据计算量巨大, 同时发热量也大, 特别容易导致局部高温, 所以对 MLCC 的上限温度及耐高温稳定性提出了更高要求。作为 MLCC 的绝缘介质层材料, 单纯的 $BaTiO_3$ 已难以满足器件对于耐高温的要求, 而适量掺杂 Ca 元素可以使 $BaCaTiO_3$ 的居里温度向高温方向移动, 提高器件的耐高温稳定性^[1], 满足 MLCC 对于耐高温的要求, 因此如何制备满足要求的钛酸钙钡 ($BaCaTiO_3$, BCT) 粉体是解决问题的关键。

目前, BCT 粉体的制备方法以固相法为主, 制备的粉体虽可以达到高居里温度, 但其介电常数低、介质损耗高, 且粉体粒径大^[2]、粒度分布宽、团聚

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (U21A2065); 广西科技重大专项 (桂科 AA18118001、桂科 AA21077018、桂科 AB20297053); “科技助力经济 2020”重点专项 (SQ2020YFF 0425649); 广西信息材料重点实验室基金 (201002-Z)

严重、容易引进杂质,显然难以满足电子部件对小型化、微型化和高性能的应用需求,因此许多学者都在积极探寻制备 BCT 粉体的化学方法。化学方法的优点是组成成分在液态前驱体中分散均匀,有助于在低温下合成具有纳米级的颗粒和高纯度的结晶粉体。2015年,K LHOUSSAIN 等^[3]采用溶胶-凝胶法在 900℃ 条件下制备了 $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$ 粉体,之后在 1 300℃ 条件下制得了居里温度为 136.4℃、介电常数为 500 的陶瓷;2017年,M SHANDILYA 等^[4]采用溶胶-凝胶水热法在 150℃ 条件下制得了粒径为 300 nm 以下的针状圆柱形粉体,但粉体尺寸不均、均匀性较差,之后在 1 350℃ 条件下制得了居里温度为 138.0℃、介电常数为 1 000、介质损耗因数为 0.02 的 $Ba_{0.75}Ca_{0.25}TiO_3$ 陶瓷;2018年,D V SAMPAIO 等^[5]采用蛋白质溶胶-凝胶法在 1 100℃ 条件下制备了 $Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO_3$ 粉体,之后经 1 350℃ 制得了居里温度为 130℃、介电常数为 250 的陶瓷;2019年,M H KHEDHRI 等^[6]采用溶胶-凝胶法在 800℃ 条件下制备了平均粒径为 81 nm 的 BCT 粉体,在 1 200℃ 条件下制得了居里温度为 143.9℃、介电常数为 600 的陶瓷。但已有的研究在粉体介电性能和粉体粒度方面一直没有得到均衡发展,因此,制备介电性能优良且颗粒细小、均匀分散的 BCT 粉体具有重要意义。

水热法可控性好,制备的粉体颗粒细小、颗粒均匀分散、烧结活性高,本文采用水热法^[7]制备粉体的优势,开展了 $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ 纳米粉体的制备研究,旨在提高 MLCC 用 BCT 绝缘介质材料的上限温度和耐高温稳定性,在此基础上均衡粉体形貌粒度和介电性能的发展。

1 实验

1.1 样品的制备

以 $BaCl_2 \cdot H_2O$ 、 $CaCl_2$ 和 H_2TiO_3 为原料,按照 $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x=0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$) 的化学计量比对原料进行配比,将 $BaCl_2 \cdot H_2O$ 、 $CaCl_2$ 溶于一定量的水中, H_2TiO_3 分散在一定量的乙醇中,将两者混合并搅拌均匀,然后逐滴滴入 KOH 溶液,混合均匀后移入反应釜内衬中,将内衬装入反应釜外壳,并放入烘箱中在 210℃ 条件下反应 22 h,冷却后取出反应釜,样品经去离子水洗涤,过滤烘干后得到 $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ 粉体样品。将所得粉体加入浓度为 5% 的聚乙烯醇(PVA)溶液作为粘结剂进行造粒,烘干后取适量样品放入模具中,在 5 MPa 的压力下保压 1 min,得到陶瓷生坯,然后将生坯转移到马弗炉中

以 5℃/min 的升温速率升温到 600℃ 下排胶 4 h,再升温到 1 250℃ 下烧结 2 h,得到 $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ 陶瓷样品。工艺流程如图 1 和图 2 所示。

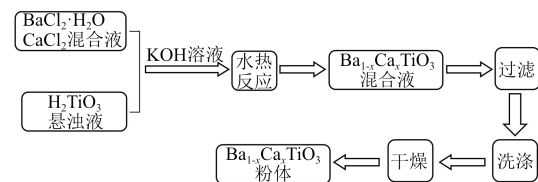


图1 $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ 粉体样品制备工艺流程图

Fig.1 Process flow chart of $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ powder samples preparation

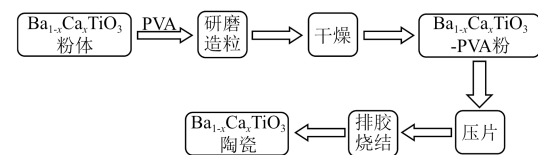


图2 $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ 陶瓷样品制备工艺流程图

Fig.2 Process flow chart of $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ceramic samples preparation

1.2 测试表征

采用 D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品的物相结构组成进行分析;采用 HR Evolution 型拉曼光谱仪对陶瓷样品的结构组成进行分析;采用 Quanta 450 FEG 型扫描电子显微镜(SEM)观测样品的形貌;采用 X-Max20 型光电子能谱仪(EDS)表征粉体样品的元素分布情况;采用 Nano Measurer 软件测量样品的粒径尺寸和平均粒径;采用 ASAP 2020 HD88 型全自动比表面及孔隙分析仪来表征粉体的比表面积。为测试样品的介电性能,将陶瓷样品通过丝网印刷镀上银浆,经 600℃ 煅烧 30 min 成为银电极,采用 HP4294A 型 LCR 分析仪测试陶瓷样品的电容和损耗,并通过式(1)计算样品的介电常数。

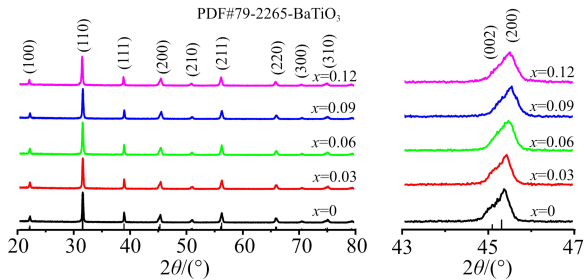
$$\varepsilon = \frac{C \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot S} = \frac{C \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot \pi \cdot r^2} \quad (1)$$

式(1)中: ε 为陶瓷样品的介电常数; C 为陶瓷样品的电容(F); d 为陶瓷样品的厚度(m); ε_0 为真空介电常数; S 为陶瓷样品的面积(m^2); r 为电极半径(m)。

2 结果与讨论

2.1 粉体的物相结构分析

图 3 为 $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ 粉体在室温下的 XRD 图。从图 3 中可以看出,所有样品都呈现钙钛矿结晶结构^[9],经检索与标准 PDF 卡片(NO.79-2265)相匹配,未发现可识别的杂质峰;同时样品相同角度的衍射峰强度相近,说明样品都有着相近的结晶性^[10]。深

图3 $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ 粉体样品室温下的XRD图Fig.3 XRD patterns of $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ powder samples at room temperature

入XRD分析表明,随着 x 的增大,即 Ca^{2+} 含量的增加,衍射峰有展宽并向更高角度偏移的趋势,表明 Ca^{2+} 在 $BaTiO_3$ 宿主网络中扩散较好^[11]。出现这种现象的原因可能是A位的部分 Ba^{2+} (半径为1.35 Å)被 Ca^{2+} (半径为0.99 Å)取代,促进了晶格收缩,缺陷堆叠后导致峰展宽偏移。通过对XRD图谱进行精修得到其晶格常数如表1所示。

表1 对常温XRD精修获得的晶格常数和计算结果

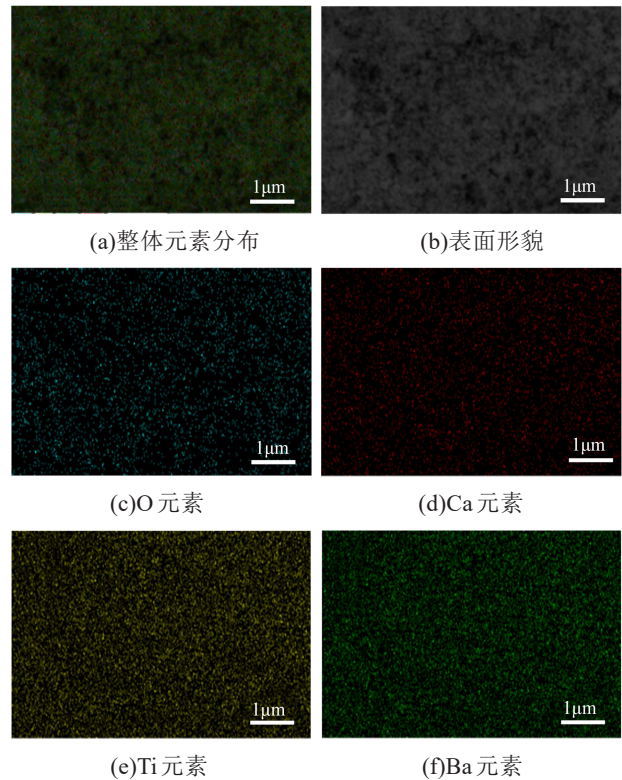
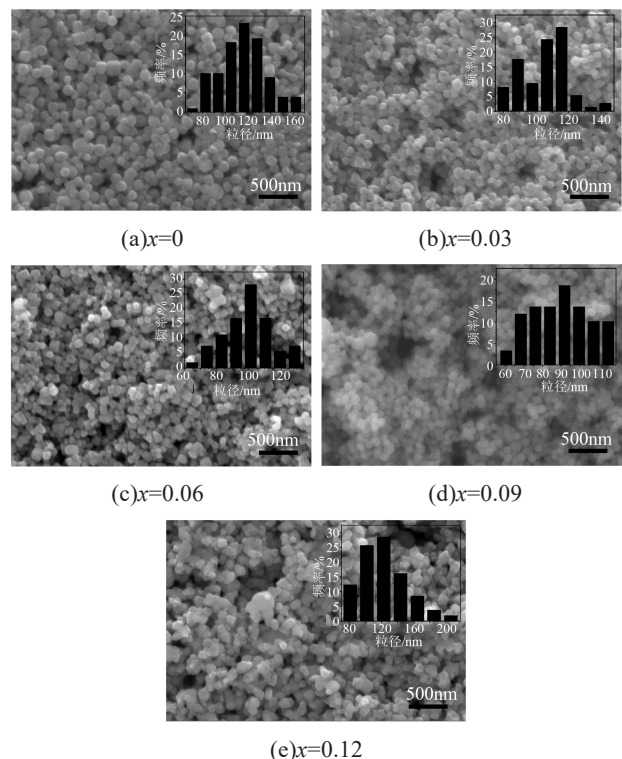
Tab.1 Lattice constants and calculation results obtained by refining XRD at room temperature

$Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	c/a	$V/\text{Å}^3$
$x=0$	3.998 0	3.998 0	4.018 9	1.005 2	64.271 4
$x=0.03$	3.994 6	3.994 6	4.014 1	1.004 9	64.050 9
$x=0.06$	3.990 9	3.990 9	4.007 6	1.004 2	63.830 8
$x=0.09$	3.986 9	3.986 9	4.001 4	1.003 6	63.602 6
$x=0.12$	3.987 6	3.987 6	4.002 6	1.003 8	63.646 4

由表1可知,当 Ca^{2+} 取代 $BaTiO_3$ 网络中的 Ba^{2+} 时,晶格常数 a 、 b 、 c 均减小,这是由于 Ca^{2+} 的尺寸比 Ba^{2+} 的尺寸小, Ca^{2+} 部分取代 Ba^{2+} 后引起 $BaTiO_3$ 晶格网络的局部畸变,库仑相互作用增加,这是Ti-O键距离收缩导致的^[12]。相比 $x=0.09$, $x=0.12$ 时的晶格常数 a 、 b 、 c 均增大,衍射峰稍稍向低角度偏移,这可能是过量的 Ca^{2+} 取代了B位的 Ti^{4+} (半径为0.61 Å)导致的。使用EDS对 $Ba_{0.91}Ca_{0.09}TiO_3$ 粉体样品中的Ca及其他元素的分布情况进行表征,得到图4 $Ba_{0.91}Ca_{0.09}TiO_3$ 粉体的扫描元素分布图。由4图可知,Ba、Ca、Ti、O 4种元素均匀分布,Ca元素均匀分布在其他元素之间,没有出现元素聚集现象。元素分散的均匀性对陶瓷的性能有着至关重要的作用,有利于获得高质量的介电陶瓷。

2.2 粉体粒径的形貌分析

图5为 $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ 粉体样品的SEM和粒径分布图。从图5中可以看出,所有样品颗粒形貌呈类球形,颗粒均匀分散,这是因为水热反应使反应物混合更均匀,颗粒尺寸和形貌更容易控制。随着

图4 $Ba_{0.91}Ca_{0.09}TiO_3$ 粉体样品的EDS图Fig.4 EDS diagram of $Ba_{0.91}Ca_{0.09}TiO_3$ powder sample图5 $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ 粉体样品的SEM和粒径分布图Fig.5 SEM and particle size distribution of $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ powder samples

Ca^{2+} 掺杂量的增加,粉体的分散性有所下降,颗粒间出现团聚粘连现象,颗粒粒径逐渐减小,表明 Ca^{2+} 的

加入抑制了 BaTiO₃ 的晶粒生长;当 x 增大到 0.12 时,有较大颗粒产生,这证实了 XRD 分析得出 Ca²⁺ 进入 B 位的结论。从每个粉体样品的 SEM 图像中随机选择超过 100 个颗粒进行测量,绘制 Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ 粉体的粒径分布直方图,得到每个样品的粒径分布和平均粒径信息,表 2 给出了 Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ 粉体样品的平均粒径和比表面积。由表 2 可知,随着 Ca²⁺ 掺杂量 x 的增加,粉体的平均粒径先减小后增大,进一步证实了前面得出的 Ca²⁺ 进入 A 位取代 Ba²⁺, 饱和后进入 B 位的结论。

表 2 Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ 粉体样品的平均粒径和比表面积
Tab.2 Average particle size and specific surface area of Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ powder samples

Ba _{1-x} Ca _x TiO ₃	平均粒径/nm	比表面积/(m ² /g)
$x=0$	115	10.92
$x=0.03$	107	11.54
$x=0.06$	101	13.76
$x=0.09$	92	14.28
$x=0.12$	127	8.96

2.3 陶瓷的物相结构分析

图 6 为 Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ 陶瓷样品在室温下的 XRD 图,其衍射峰与标准 PDF 卡片 (NO. 74-2491) 相对应。

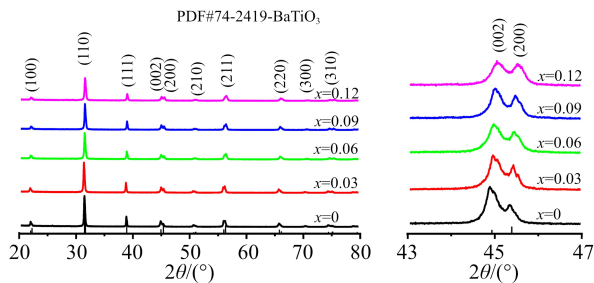


图 6 Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ 陶瓷样品室温下的 XRD 图
Fig.6 XRD patterns of Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ ceramic samples at room temperature

从图 6 中可以看出, Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ 陶瓷在 $2\theta=31^\circ$ 附近的最强峰值随 Ca²⁺ 含量的增加而降低,说明 BaTiO₃ 陶瓷的结晶对 Ca²⁺ 的浓度十分敏感;同时随着 Ca²⁺ 浓度的增加最强峰的半峰宽逐渐增大,表明 Ca²⁺ 在陶瓷中具有良好的分散性。在 $2\theta=45^\circ$ 附近的衍射峰分裂为两个峰,表明 Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ 陶瓷在室温下的立方相和四方相共存,随着 Ca²⁺ 含量的增加,峰分裂的程度逐渐加大,(002) 晶面衍射峰的强度逐渐减弱,(200) 晶面衍射峰的强度逐渐增强,两者的强度差距逐渐减小,证明随着 Ca²⁺ 掺杂量的增加, Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ 陶瓷有四方相向立方相转变的趋势。

图 7 为陶瓷样品在室温下的 Raman 图谱。从图 7 可以看出,所有样品在 181 cm⁻¹ [A₁(TO₁)]、265 cm⁻¹ [A₁(TO₂)]、300 cm⁻¹ [B₁, E(LO+TO)]、518 cm⁻¹ [A₁(TO₃), E(TO)] 和 721 cm⁻¹ [A₁(LO), E(LO)] 附近都有特征峰,属于钙钛矿结构。其中 181 cm⁻¹ 处的共振凹陷与 300 cm⁻¹ 和 721 cm⁻¹ 处的峰为四方相钛酸钡特征峰^[13]; 265 cm⁻¹ 和 518 cm⁻¹ 处的峰为立方相钛酸钡特征峰。晶体学研究^[14]表明,钛酸钡具有如下拉曼活性模式: 4E(TO+LO)+3A₁(TO+LO)+B₁(TO+LO)。有研究已经证实了模式 E(TO+LO) 的组合影响 300 cm⁻¹ 处模式的形成^[15],这是因为 Ti 原子在 TiO₆ 八面体中发生位移导致的,表明四方相 BaTiO₃ 存在固有的结构畸变。

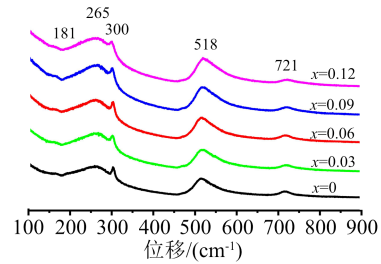
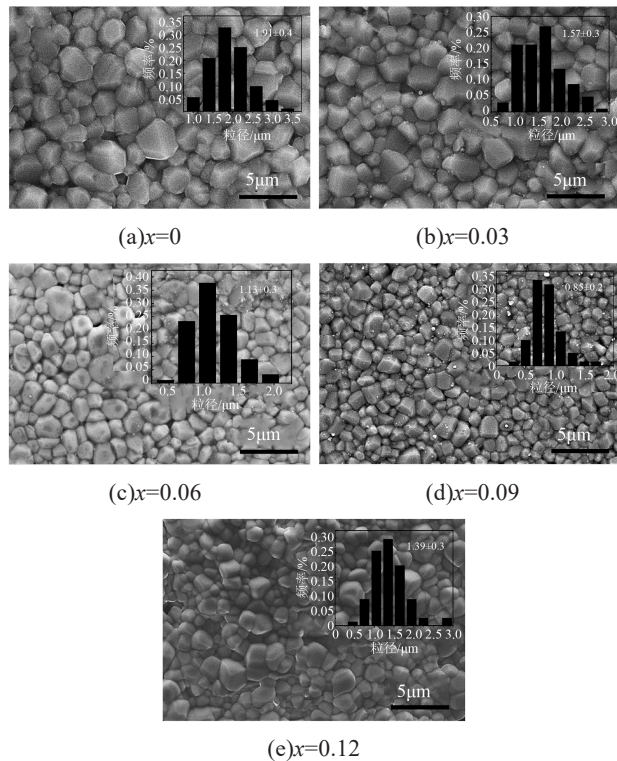


图 7 Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ 陶瓷样品室温下的 Raman 图
Fig.7 Raman patterns of Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ ceramic samples at room temperature

一方面,对于 $x=0$,在 515 cm⁻¹ 和 717 cm⁻¹ 处观察到特征峰,而对于 $x=0.03$,特征峰向高波数方向移动,在 516 cm⁻¹ 和 718 cm⁻¹ 处观察到特征峰,这是由于 BaTiO₃ 中的 Ba²⁺ 被 Ca²⁺ 取代,导致 Ca_{Ba} 缺陷形成。随着 x 的增大,四方相在 721 cm⁻¹ 附近的特征峰强度大幅降低,表明晶格畸变有从四方相转变为立方相的趋势,XRD 分析也证实了这一点。另一方面,随着 x 的增大,可以观察到特征峰向较低波数的转变,当 $x=0$ 时,在 302 cm⁻¹ 处观察到特征峰,而对于 $x=0.03$,在 300 cm⁻¹ 处观察到特征峰,这两种振动模式归因于 Ti-O 键的振动^[16]。此外,Ca²⁺ 掺入到 BaTiO₃ 中会引起与 A₁(TO) 模式相对应的一些拉曼谱带的扩大,同时伴随着 B₁+E(LO+TO) 模式的强度降低,这是相无序性的结果。

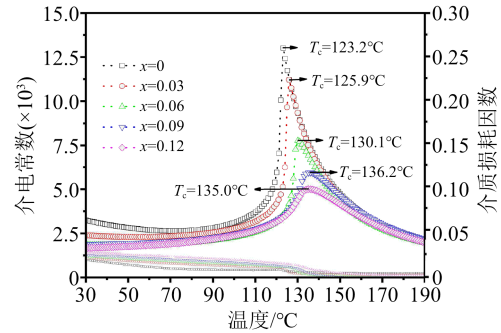
2.4 陶瓷晶粒及介电性能分析

图 8 为 Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ 陶瓷样品的 SEM 图。从图 8 中可以看出,陶瓷的结晶非常致密、孔隙率较低、晶粒尺寸较为均匀,随着 Ca²⁺ 掺杂量的增加,陶瓷平均晶粒尺寸逐渐变小,晶粒尺寸为 1.91 μm (BaTiO₃) ~ 0.85 μm (Ba_{0.91}Ca_{0.09}TiO₃),但在 $x=0.12$ 时出现反常。据文献报道^[17-19],粒径尺寸变化是诱导所有材料产生机械应力的重要因素,陶瓷中的机械应力对内应

图8 $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ 陶瓷样品的SEM图Fig.8 SEM images of $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ceramic samples

力的产生起着非常重要的作用。在 $BaTiO_3$ 陶瓷中,内应力是在立方相向四方相转变过程中产生的。在不同晶粒尺寸的陶瓷中,内应力是不同的,因为这种应力随着 90° 畴孪晶的形成而减小。在大型晶粒陶瓷中,层状能带结构可以在3个维度上释放应力;在细粒陶瓷中,简单的层状结构仅在二维中产生应力^[20];在超细粒陶瓷中, 90° 畴不能产生应力。因此,内应力随着晶粒尺寸的减小而增加^[21]。一般来说,在这些类型的陶瓷中,随着晶粒尺寸减小到微米尺度,铁电相的介电常数先增大后减小,在 $0.8 \sim 1 \mu m$ 的晶粒尺寸附近得到最大介电常数。由此可见, $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ 陶瓷符合晶粒尺寸效应的条件,这得益于粉体颗粒及 Ca^{2+} 掺杂的高均匀性、分散性和粉体的高活性。

图9为陶瓷样品在室温 $\sim 190^\circ C$ 、10 kHz 下的介电温谱图。从图9可以看出,各样品的介电常数随温度的升高逐渐增大,在居里温度时达到最大值,然后在高于居里温度后立即减小,这表明在居里温度点发生了相变,此时,带负电的 O^{2-} 和带正电的 Ti^{4+} 从它们的对称位置发生位移, $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ 从铁电相(极化状态)转变为顺电相(非极化状态),即从四方相(非中心对称)转变为立方相(中心对称)。从图9还可以看出,随着 Ca^{2+} 掺杂量 x 的增大, $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ 陶瓷样品的介电居里峰展宽并且降低,出现介电弥

图9 $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ 陶瓷样品室温下的介电温谱图Fig.9 Dielectric thermograms of $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ceramic samples at room temperature

散现象;当 $x \leq 0.09$ 时,随着的增加,材料的居里温度有规律的向高温方向移动,这表明掺杂 Ca^{2+} 的均匀分散性较好,在 $x=0.09$ 时,居里温度达到最高,为 $136.2^\circ C$,这是 Ca^{2+} 取代 A 位的 Ba^{2+} 产生晶格畸变使 $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ 由四方相向更稳定的立方相转变的结果。有关研究认为在原子尺度上,所有掺杂都是成分无序的,即 $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ 中不同的阳离子 (Ca^{2+} 和 Ba^{2+}) 或多或少的随机分布在等效晶格位上,导致随机定向偶极子和局部随机场的产生^[22],这些偶极子和随机场甚至存在于宏观和介观非极性的顺电相中。 $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ 在生成过程中会产生极性纳米区域,这些极性纳米区域是由非极性基质分隔的自发极化的纳米级(通常为 $2 \sim 10 nm$) 区域^[23],这些区域产生了影响偶极子动力学的局部随机场,阻碍着 $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ 的顺电相变,所以居里温度向高温方向移动。当 $x \geq 0.09$ 时,材料的居里温度向低温方向移动,这可能是 A 位的取代已趋于饱和,剩余的 Ca^{2+} 取代了 B 位的 Ti^{4+} 导致的。由此可见, Ca^{2+} 掺杂已经改变了 $BaTiO_3$ 的介电温度特性。表3对文献报道的 $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ 与本文的结果进行了对比。从表3可以

表3 文献报道与本文对比

Tab.3 Comparison of literature reports and this article						
制备方法	粉体平均粒径/nm	陶瓷平均晶粒尺寸/ μm	$T_c / ^\circ C$	ϵ_r (10 kHz)	$\tan \delta$ (10 kHz)	参考文献
溶胶-凝胶	—	5	136.4	500	—	[3]
溶胶-凝胶 水热	<300	0.048	138.0	1 000	0.02	[4]
蛋白质溶 胶-凝胶	—	4	130.0	250 (1 kHz)	—	[5]
溶胶-凝胶	81	0.255	143.9	600	—	[6]
水热法	86	1	136.2	1 882	0.02	本文

看出,本文以水热法制备的尺寸细小且均匀分散的 $Ba_{0.91}Ca_{0.09}TiO_3$ 粉体,获得了居里温度为 $136.2^\circ C$ 、常温介电常数为 1 882、介电损耗因数为 0.02 的陶瓷,

介电性能明显优于现有文献的报道。

3 结论

本文证明了 MLCC 用绝缘介质材料 $BaTiO_3$ 以水热法进行 Ca^{2+} 掺杂的可行性, 以 $BaCl_2 \cdot H_2O$ 、 $CaCl_2$ 和 H_2TiO_3 为原料, 在水热工艺条件下, 制备了平均粒径为 92 nm, 均匀性、分散性优良的 $Ba_{0.91}Ca_{0.09}TiO_3$ 纳米粉体; 并以此获得了居里温度为 $136.2^\circ C$ 、介电常数为 1 882、介质损耗因数为 0.02 的 $Ba_{0.91}Ca_{0.09}TiO_3$ 陶瓷, Ca^{2+} 的掺杂改善了 $BaTiO_3$ 的温度特性, 实现了同时具备粒径小、分布窄、分散性高和高居里温度、高介电常数、低介质损耗的钛酸钙钡纳米粉体的制备, 为高温 MLCC 的制备提供了原料选择。

参考文献:

- [1] 艾桃桃, 王芬. 改性对钛酸钡陶瓷介电常数的影响[J]. 绝缘材料, 2006,39(4):33-36,40.
- [2] PANIGRAHI M R, PANIGRAHI S. Synthesis and microstructure of Ca-doped $BaTiO_3$ ceramics prepared by high-energy ball-milling[J]. Physica B: Condensed Matter, 2009,404(21):4267-4272.
- [3] LHOUSSAIN K, ABDELILAH E, SALAHEDDINE S. Dielectric study of calcium doped barium titanate $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ceramics [J]. International Journal of Physical Sciences, 2016,11(6):71-79.
- [4] SHANDILYA M, RAI R, ZEB A, et al. Modification of structural and electrical properties of Ca element on barium titanate nanomaterial synthesized by hydrothermal method[J]. Ferroelectrics, 2017,520(1):93-109.
- [5] SAMPAIO D V, SILVA M S, SOUZA N R S, et al. Electrical characterization of $BaTiO_3$ and $Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO_3$ ceramics synthesized by the proteic sol-gel method[J]. Ceramics International, 2018,44(13):15526-15530.
- [6] KHEDHRI M H, ABDELMOULA N, KHEMAKHEM H, et al. Structural, spectroscopic and dielectric properties of Ca-doped $BaTiO_3$ [J]. Applied Physics A, 2019,125(3):1-13.
- [7] 刘岗, 严岩, 王峰, 等. 电子陶瓷用钛酸钡粉体制备方法研究进展 [J]. 绝缘材料, 2006,39(1):56-58,63.
- [8] 周媛, 王田禾, 靳伏丽, 等. 低温烧结新型钛酸钡陶瓷复合材料的介电性能研究[J]. 绝缘材料, 2013,46(1):32-35.
- [9] SOUZA A E, TEIXEIRA S R, SANTOS C M, et al. Photoluminescence activity of $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$: Dependence on particle size and morphology[J]. Journal of Material Chemical C, 2014,2(34):7056-7070.
- [10] TRUKHANOV S V, FEDOTOVA V V, TRUKHANOV A V, et al. Synthesis and structure of nanocrystalline $La_{0.50}Ba_{0.50}MnO_3$ [J]. Crystallography Reports, 2008,53(7):1177-1180.
- [11] SILVA R S, JESUS L M, OLIVEIRA T C, et al. Multifunctional translucent ferroelectric $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ceramics produced by laser sintering[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(16):4023-4030.
- [12] JIN X Q, SUN D Z, ZHANG M J, et al. Investigation on FTIR spectra of barium calcium titanate ceramics[J]. Journal of Electroceramics, 2008,22(1):285-290.
- [13] FU C L, CAI W, ZHOU L L, et al. Synthesis of self-assembly $BaTiO_3$ nanowire by sol-gel and microwave method[J]. Applied Surface Science, 2009,255(23):9444-9446.
- [14] BUSCA G, BUSCAGLIA V, LEONI M, et al. Solid-state and surface spectroscopic characterization of $BaTiO_3$ fine powders [J]. Chemistry of Materials, 1994,6(7):955-961.
- [15] RABUFFETTI F A, BRUTCHEY R L. Structural evolution of $BaTiO_3$ nanocrystals synthesized at room temperature[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012,134(22):9475-9487.
- [16] SUN Q M, GU Q L, ZHU K J, et al. Crystalline structure, defect chemistry and room temperature colossal permittivity of Nd-doped barium titanate[J]. Scientific reports, 2017,7:42274 1-8.
- [17] BUESSEM W R, CROSS L E, GOSWAMI A K. Phenomenological theory of high permittivity in fine-grained barium titanate [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1992,75(11):2923-2926.
- [18] ARLT G, HENNINGS D, DE WITH G. Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics[J]. Journal of Applied Physics, 1985,58(4):1619-1625.
- [19] PADURARIU L, CURECHERIU L, BUSCAGLIA V, et al. Field-dependent permittivity in nanostructured $BaTiO_3$ ceramics: Modeling and experimental verification[J]. Physical Review B, 2012,85(22):224111.
- [20] ZHAO Z, BUSCAGLIA V, VIVIANI M, et al. Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline $BaTiO_3$ ceramics[J]. Physical Review B, 2004,70(2):024107.
- [21] FREY M H, PAYNE D A. Grain-size effect on structure and phase transformations for barium titanate[J]. Physical Review B, 1996,54(5):3158-3168.
- [22] BOVTUN V, PETZELT J, POROKHONSKYY V, et al. Structure of the dielectric spectrum of relaxor ferroelectrics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001,21(10-11):1307-1311.
- [23] BOKOV A A, YE Z G. Dielectric relaxation in relaxor ferroelectrics[J]. Journal of Advanced Dielectrics, 2012,2(2):1241010.

收稿日期: 2022-04-18 修回日期: 2022-05-20

作者简介: 殷昊(1995-), 男(汉族), 山东潍坊人, 硕士生, 主要从事电子信息材料与器件的研究; 通信作者: 朱归胜(1981-), 男(汉族), 湖南郴州人, 教授, 博士, 主要从事电子信息材料与器件的研究。