

國立交通大學
材料科學與工程學系
碩士論文

含二氧化鈾之奈米鈦酸鋇之製備、微觀
結構與介電性質之研究

**Preparation, Microstructure and Dielectric
Properties of Nano-sized BaTiO₃-CeO₂
Ceramics**



學生姓名：薛婉琪 (W.C. Hsieh)

指導教授：謝宗雍 博士 (Dr. Tsung-Eong Hsieh)

中華民國 96 年 4 月

含二氧化鈣之奈米鈦酸鋇之製備、微觀結構與介電性質之研究

**Preparation, Microstructure and Dielectric Properties of Nano-sized
BaTiO₃-CeO₂ Ceramics**

學生：薛婉嫻

Student: W.C. Hsieh

指導教授：謝宗雍 博士

Advisor: Dr. T.-E. Hsieh

國立交通大學

材料科學與工程學系



Submitted to Department of Materials Science and Engineering
College of Engineering
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
in
Materials Science and Engineering

April, 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年四月

含二氧化鈾之奈米鈦酸鋇之製備、微觀結構與介電性質之研究

學生：薛婉琪

指導教授：謝宗雍 博士

國立交通大學 材料科學與工程學系

摘 要

本研究將鈦酸鋇 (BaTiO_3) 與二氧化鈾 (CeO_2) 粉體混合研磨分散至奈米尺度，經 700 至 1200°C 高溫燒結後其微觀結構與及添加 CeO_2 對介電性質之影響。X 光繞射 (X-ray Diffraction, XRD) 分析結果顯示， CeO_2 並沒有和 BaTiO_3 產生固溶現象；穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM) 與能量散佈光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) 之分析顯示 CeO_2 以立方晶結構 (Cubic；晶格常數 $a = 5.411 \text{ nm}$) 分佈在 BaTiO_3 正方晶結構中 (Tetragonal；晶格常數 $a = b = 3.994 \text{ nm}$ ； $c = 4.038 \text{ nm}$)。掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 對表面形貌之觀察發現添加 CeO_2 的試片，燒結溫度 900 至 1200°C 之晶粒大小介於 1 至 2 μm ，燒結密度約 93 至 96%。由介電常數量測結果與 Ang Chen 等人以及實驗室之既往研究成果相比較，顯示添加 CeO_2 的奈米 BaTiO_3 可降低燒結溫度至 900°C，而最佳摻雜量為 10 mol.%，其介電常數和介電損失分別約為 5369 以及 0.83。介電常數隨溫度變化之量測與示差掃描熱量計 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 的分析結果顯示奈米 BaTiO_3 的居禮溫度 (Curie Point, T_C) 約介於 120 至 130°C 之間，其驗證了 BaTiO_3 在 T_C 之相轉換為二階相變化 (Second-order Transition)。電滯曲線 (Hysteresis Loop) 的對極化量與燒結溫度之變化分析顯示，奈米尺度之 BaTiO_3 的極化量較微米尺寸者為大，因此其介電常數也較大，其成因推測為細晶試樣中之晶界結構缺陷使相鄰電偶極間之耦合較低，反平行之方式排列之機率應較小，故電偶極間之極化量相互抵銷之機率亦小，造成總極化量較大，也因相鄰電偶極耦合較小，故當施予外加電場時，電偶極較容易呈順電場方向排列，故有較高之介電常數。

Preparation, Microstructure and Dielectric Properties of Nano-sized BaTiO₃-CeO₂ Ceramics

Student: W.C. Hsieh

Advisor: Dr. Tsung-Eong Hsieh

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao-Tung University

Abstract

The addition of CeO₂ to BaTiO₃ and its effects on the improvement of dielectric properties and sintering process were studied. After the grinding and dispersion of nano-sized BaTiO₃ and CeO₂ powders, the sintering at temperatures ranging from 700 to 1200°C was carried out. X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) in conjunction with energy dispersive spectrometer (EDS) revealed the embedment of cubic CeO₂ (lattice parameter $a = 5.411$ nm) phase in tetragonal BaTiO₃ matrix (lattice parameters $a = b = 3.994$ nm; $c = 4.038$ nm). Scanning electron microscopy (SEM) observations showed that the average grain size of the samples containing CeO₂, sintering at 900 to 1200°C, were about 1 to 2 μm and had a relative sintering density of 93 to 96%. Dielectric properties measurements revealed that the addition of 10 mol.% of CeO₂ in BaTiO₃ provides the best result with dielectric constant and dielectric loss equals to 5369 and 0.83, respectively. It also shows that the addition of CeO₂ lowers the sintering temperature down to 900°C. The measurements of dielectric constant as a function of temperature and differential scanning calorimetry (DSC) analysis indicated that the Curie temperature (T_C) of all samples are around 120 to 130°C, and verified that the the addition of CeO₂ barely affect the phase transition temperature. The phenomena of polarizations relative to the

dielectric constant of the samples were characterized by hysteresis loops, which also confirmed that the nano-sized BaTiO₃ possesses higher dielectric constant than micro-sized one. This was attributed to the weaker coupling in between the electric dipoles induced by the existence of grain boundaries in fine-grained samples. The anti-parallel arrangement of dipoles, as seen in coarse-grained samples, hence less likely occurs in fine-grained samples. This reduces mutual annihilation of electric dipoles. Furthermore, the weak coupling between electric dipoles enables them to align along the direction of external field much easier than those in coarse-grained samples and, thereby, the net polarization and dielectric constant of the samples increase.



誌 謝

首先我要感謝我最大的精神支柱—我的父母，謝謝你們從小到大對我的栽培，總是分享我的喜怒哀樂，壓力太大或心情沮喪的時候給我一個深深的擁抱，陪我好好的哭一場，然後迎接明天的挑戰，讓我可以堅持下去完成我的碩士學位，所以這份榮耀與喜悅一定要第一時間和你們分享！

感謝實驗室的每一位成員，尤其是羽筠學姊、郁仁學長、姿萱學姊、國璋學長、國良學長與子欽，沒有你們提供精闢的見解與分析的管道，我的實驗無法順利進行；還有佳瑩和小 a，妳們是我最珍貴的朋友，在我低潮的時候給了我紮實的依靠與鼓勵；感謝凱第、鴻鐘、北北、角頭、謹聰以及大學好友欣怡、麗華、雯文、玫翎、宜芳、吟竹和良郡，沒有你們的陪伴，我可能只是呆板的小小研究生，喜歡你們豐富了我碩士生涯的每一天。

最後，我要感謝俊瑋，謝謝你對我的包容與實驗上的協助，總是在我亂了方寸的時候給我指引，而不是放任我的無理取鬧，讓我在這段時間學習到很多事情。

謝謝大家對我的照顧與幫忙，願大家都能分享我的喜悅！

目 錄

摘 要.....	i
英文摘要.....	ii
誌 謝.....	iv
目 錄.....	v
圖目錄.....	viii
表目錄.....	x
符號表.....	xi
第一章 緒 論.....	1
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 介電理論.....	3
2.1.1 介電常數.....	3
2.1.2 介電損失.....	4
2.1.3 極化.....	5
2.1.4 極化機制.....	7
2.2 鈦酸鋇的基本性質.....	9
2.2.1 鈦酸鋇單晶之晶體結構及其介電性質.....	9
2.2.2 複晶鈦酸鋇之晶體結構及其介電性質.....	14
2.2.3 晶粒大小對鈦酸鋇介電性質之影響.....	15
2.2.4 鈦酸鋇之鐵電特性.....	16
2.3 鈦酸鋇之相變化行爲.....	17
2.4 鈦酸鋇介電性之改良.....	19
2.4.1 鈾添加對介電性的影響.....	19
2.5 固態燒結理論.....	20
2.6 研究動機.....	22

第三章 實驗方法.....	23
3.1 粉體的製備.....	23
3.1.1 粉體製備流程.....	23
3.1.2 粒徑分析.....	24
3.2 生胚成型與燒結.....	24
3.2.1 生胚成型.....	24
3.2.2 燒結.....	25
3.3 性質分析與量測.....	25
3.3.1 燒結密度.....	25
3.3.2 XRD 分析.....	25
3.3.3 微觀結構與成分分析.....	26
3.3.4 電性量測.....	26
3.3.4.1 介電性質.....	26
3.3.4.2 電滯曲線.....	27
第四章 結果與討論.....	28
4.1 粉末性質分析.....	28
4.1.1 XRD 結構分析.....	28
4.1.2 粒徑分析.....	28
4.2 塊材性質分析.....	29
4.2.1 結晶相之鑑定.....	29
4.2.1.1 XRD 結構分析.....	29
4.2.1.2 TEM/EDS 分析.....	32
4.2.2 燒結密度分析.....	34
4.2.3 顯微結構觀察.....	35
4.3 介電性質分析.....	41
4.4 T_C 點的量測.....	50



4.5 DSC 之 T_c 測定.....	51
4.6 電滯曲線.....	52
第五章 結論.....	57
第六章 未來研究與展望.....	59
參考文獻.....	60



圖目錄

圖 2-1. 電容器 $I-V$ 之關係圖	5
圖 2-2. 介電材料內的極化及自由電荷與束縛電荷之表示圖	6
圖 2-3. 極化強度之示意圖	7
圖 2-4. 各種不同極化機制之示意圖	9
圖 2-5. 不同頻率對不同極化機制之介電常數的影響	9
圖 2-6. BaO - TiO ₂ 相圖	11
圖 2-7. (a) 溫度高於 T_C 時鈦酸鋇的理想鈣鈦礦結構與 (b) 溫度低於 T_C 時鈦離子的偏移	12
圖 2-8. BaTiO ₃ 單結晶之介電率隨溫度變化之情形	12
圖 2-9. BaTiO ₃ 單位晶胞結構變化	13
圖 2-10. BaTiO ₃ 單晶之晶格常數隨溫度的變化	13
圖 2-11. 晶域結構	15
圖 2-12. BaTiO ₃ 之介電常數隨晶粒大小之變化	16
圖 2-13. 鐵電材料之 $P-E$ 電滯曲線	17
圖 2-14. (a) 一徵階相變與 (b) 二階相變之熱力學能量與物理量特	18
圖 2-15. 鐵電材料之二階相變曲線	19
圖 2-16. 燒結過程中晶粒與孔洞在各階段之變化情形	21
圖 2-17. 燒結過程中可能之擴散機構	21
圖 3-1. 實驗流程圖	24
圖 3-2. 量測介電常數隨溫度變化之實驗裝置圖	27
圖 4-1. (a) BaTiO ₃ 與 (b) CeO ₂ 粉體之 XRD 圖譜	28
圖 4-2. 添加 3 wt.% 分散劑之粒徑分佈情形	29
圖 4-3. 不同溫度下進行燒結所得之 (a) $\mu\text{m-BTO}$ (b) nm-BTO (c) BTC4 (d) BTC6 (e) BTC10 之 XRD 圖譜	30

圖 4-4. BTC10-1200°C之 TEM 明視野影像.....	33
圖 4-5. 圖 4-4 內標示 (a) A 和 (b) B 區域之擇區繞射圖	33
圖 4-6. 圖 4-4 內標示 (a) A 和 (b) B 區域之 EDS 圖譜.....	33
圖 4-7. 不同摻雜量之塊材隨不同燒結溫度與密度之變化情形	35
圖 4-8. BTC4 試樣經 (a) 700 (b) 800 (c) 900 (d) 1000 (e) 1100 與 (f) 1200°C、6 小時持溫燒結之表面形貌	36
圖 4-9. BTC6 試樣經 (a) 700 (b) 800 (c) 900 (d) 1000 (e) 1100 與 (f) 1200°C、6 小時持溫燒結之表面形貌	37
圖 4-10. BTC10 試樣經 (a) 700 (b) 800 (c) 900 (d) 1000 (e) 1100 與 (f) 1200°C、6 小時持溫燒結之表面形貌	38
圖 4-11. 不同燒結溫度對不同塊材之晶粒大小的變化情形	39
圖 4-12. nm-BTO 試樣經 (a) 700 (b) 800 (c) 900 (d) 1000 (e) 1100 與 (f) 1200°C、6 小時持溫燒結之表面形貌.....	40
圖 4-13. (a) μm -BTO (b) nm-BTO (c) BTC4 (d) BTC6 (e) BTC10 經 不同溫度燒結後之介電常數隨頻率之變化.....	44
圖 4-14. (a) μm -BTO (b) nm-BTO (c) BTC4 (d) BTC6 (e) BTC10 經 不同溫度燒結後之介電損失隨頻率之變化.....	46
圖 4-15. BTC6 試樣於 900°C 持溫 (a) 15 分鐘 (b) 30 分鐘 (c) 1 小時 (d) 1.5 小時再降溫至 800°C 燒結 6 小時之表面形貌	49
圖 4-16. 介電常數隨 CeO_2 摻雜量之變化趨勢圖.....	49
圖 4-17. 具有最佳介電性質之塊材的介電常數隨溫度之變化.....	50
圖 4-18. 經 1200°C 燒結之 (a) nm-BTO 及經 900°C 燒結之 (b) BTC4 (c) BTC6 (d) BTC10 試樣之 DSC 圖譜	51
圖 4-19. 經 1000°C 燒結之 (a) μm -BTO (b) nm-BTO 之 P - E 曲線圖.....	54
圖 4-20. 經 (a) 1000 (b) 1100 (c) 1200°C 燒結之 BTC4 試樣 P - E 曲線圖	55

表目錄

表 3-1. 試樣配方表	23
表 4-1. μm -BTO、nm-BTO 與 BTC 系列之晶粒大小一覽表.....	39
表 4-2. μm -BTO、nm-BTO 與 BTC 系列之燒結密度與 1 kHz 下之介電性質 一覽表.....	47
表 4-3. BTC6-800°C 修整的燒結製程與對應之介電性質	48
表 4-4. nm-BTO-1000°C 與 BTC 系列 900°C 之 T_C 點.....	51
表 4-5. μm -BTO 與 nm-BTO 之 E_c 、 P_s 與 P_r 值	53
表 4-6. BTC4 塊材之 E_c 、 P_s 與 P_r 的比較	56



符號表

Q ：電荷量

V ：電壓

C ：電容值

I ：電流

ϵ_r ：相對介電常數

ϵ_0 ：真空中的介電常數

$\tan\delta$ ：損失正切或損失因數

D ：電通密度

E ：電場

P ：極化強度

N ：單位體積內的電偶極數目

μ ：偶極矩

α ：極化率

T_C ：居禮溫度

P_s ：飽和極化

P_r ：殘留極化

E_c ：矯頑電場

ρ ：體密度

ρ_l ：去離子水密度

C_p ：定壓下之熱容量

H ：焓

G ：Gibbs 自由能

S ：熵



第一章

緒 論

電子陶瓷 (Electric Ceramics) 是精密陶瓷消費市場中重要的產品，隨著電子產品輕薄短小之趨勢發展，被動元件 (Passive Components) 之尺寸亦須隨之縮小，如何不增加元件尺寸而又能提升其電容特性是當前重要的研究題目，其中積層陶瓷電容 (Multilayer Ceramic Capacitors, MLCC) 之材料與製程技術即為達成此一目的之研究子題之一。

MLCC係是以陶瓷為介電質，而將金屬電極直接燒附於陶瓷上之無極性電容器，其具有較其它種類的電容器低的等效串聯電阻、高崩潰電壓與低漏電流等優點；目前為了提高電容量，需增加其層數以及減少內電極之間的距離，然而此將會增加如銀 (Ag) 或 (Pd) 等貴金屬電極之成本，且傳統的陶瓷粉末無法達到使生胚 (Green Tape) 厚度降至約 $10\ \mu\text{m}$ 以下以減少內電極間的距離，因此MLCC相關廠商均積極研發以製成次微米的 BaTiO_3 粉末，並且使用銅 (Cu) 或鎳 (Ni) 等卑金屬作為內電極[1-2]。

鈦酸鋇 (Barium Titanite, BaTiO_3) 自1940年代被發現以來，由於具有優良的介電特性，因此被廣泛應用在MLCC產品中。為了提升其介電性質， BaTiO_3 常添加一些可等價置換、形成受體 (Donor) 或施體 (Acceptor) 取代的元素，以降低居禮溫度 (Curie Point, T_C) 與燒結溫度並提高介電常數，曾被研究的添加元素有鈮 (Nb)、鐳 (Dy)、鈦 (Hf)、鈾 (Ce) 等[2-5]，其作用多半著重於抑制晶粒成長，使其晶粒大小控制在 $1\ \mu\text{m}$ 左右以得到最佳的介電性質。其中鈾離子因為具有 Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 兩種不同的氧化態，且離子半徑近似於 Ti^{4+} 及 Ba^{2+} ，因此吸引了一些學者進行研究[6-12]，但添加Ce之奈米 BaTiO_3 之製備、燒結特性、微觀結構與介電性質的關係目前仍欠缺完整探討，故擬定本實驗研究之。

本研究以濕式研磨法對添加不同比例CeO₂之BaTiO₃粉末進行研磨與分散以達到奈米尺度，探討此一試樣之燒結特性、微觀結構與介電性質之關係。X光繞射 (X-ray Diffraction, XRD) 分析發現燒結後CeO₂與BaTiO₃並無固溶現象，兩者分別以立方晶 (Cubic) 與正方晶 (Tetragonal) 之結構存在；TEM分析亦確定相同的結果；SEM對燒結試片之晶粒大小的變化觀察顯示CeO₂在燒結溫度大於1200°C時有抑制晶粒成長的效果；介電性質量測顯示摻雜CeO₂可降低BaTiO₃燒結溫度，並仍維持高介電常數的特性；介電常數隨溫度變化之量測與示差掃描熱量計 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 之分析確定BaTiO₃之相變化為二階相變化 (Second-order Transition)，並得到確切的居禮溫度 (Curie Point, T_C) 值，約120至130°C，添加CeO₂對 T_C 值沒有影響；電滯曲線 (Hysteresis Loop) 量測證明以奈米BaTiO₃粉末製成的電容元件具有較高的極化量，推測其原因為粗晶粒試樣中相鄰晶域之電偶極因庫倫力之效應，以反平行之方式排列之機率較大，因相鄰電偶極相互抵銷，故材料中之總極化量較小；而細晶粒試樣中，晶粒尺寸小於晶域尺寸，因晶界為結構不連續之處，故相鄰晶粒之電偶極耦合較小，故以反平行之方式排列之機率應較小，故電偶極間之極化量相互抵銷之機率亦小，造成巨觀之總極化量較大；也因相鄰電偶極耦合較小，故當施予外加電場時，電偶極較容易呈順電場方向排列，故細晶粒試樣有較高之介電常數。

第二章

文獻回顧

2.1 介電理論[2,5,13-15]

介電陶瓷在電場的作用下，其內部的自由電荷和離子等會因電場作用分離而產生極化（Polarization），利用其極化特性可製成電容元件，將阻止直流電流，卻容許交電流通過其間。而這些極化的現象會影響介電材料的電氣特性，例如：介電常數（Dielectric Constant）、介電損失（Dielectric Loss）等，其成因與特性變化如下所述。

2.1.1 介電常數

電容器最主要的特性就是可以貯存電荷（ Q ）在其中，在電容器電極兩端施加電壓 V 後便可產生電荷感應，亦即介電質受到極化作用後，其中一極板即帶有正電荷，而另一極板則帶有等電量的負電荷，其大小為

$$Q = C \times V \quad (2-1)$$

其中 C 是電容值，MKS 單位為法拉（Farad）。電容值 C 的大小是由其幾何形狀與介電質之性質所決定，對置於真空中之平板電容器，它可表示為：

$$C_o = \epsilon_o \frac{A}{d} \quad (2-2)$$

式中 ϵ_o 表示真空的介電常數，為一基本物理量，其大小為 8.854×10^{-12} 法拉/米（Farad/m）； A 和 d 分別為電容器之面積和厚度。

若在上述之平板電容器的兩個平板電極中，插入一個介電率為 ϵ' 的介電陶

瓷，則因為材料而改變新的電容值：

$$C = \varepsilon \frac{A}{d} = C_0 \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} = C_0 k \quad (2-3)$$

式中 k 稱為相對介電常數 (Relative Dielectric Constant)。

2.1.2 介電損失

通過電容器的電流 I 可以表示為

$$I = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dV}{dt} \quad (2-4)$$

若所施加於電容器的是一交流電壓

$$V = V_0 \exp(i\omega t) \quad (2-5)$$



對以真空做介質而電容量為 C 的電容器而言，則會產生一滯後 90° 的電流

$$I_c = i\omega CV \quad (2-6)$$

若以某一介質置入真空電容之電極之間，因極化滯後的現象，流過電容器的總電流不再落後電壓 90° ，如圖 2-1 所示。此時電流有兩成份，其一是與電壓相差 90° 的充電電流如 (2-6) 式，另一是與電壓同相的損失電流

$$I_l = GV \quad (2-7)$$

而總電流可以表示為

$$I = I_c + I_l = (i\omega C + G)V \quad (2-8)$$

其中 G 表示介質的電導 (Conductance)。

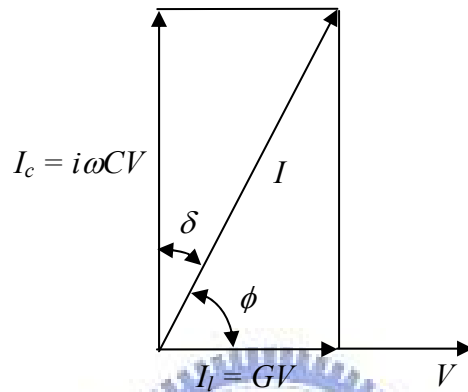


圖 2-1. 電容器 I - V 之關係圖[5]。

I 與 I_c 之夾角 δ 稱為損失角 (Loss Angle)， ϕ 稱為相角 (Phase Angle)，即電流與電壓的夾角。損失角的正切值為

$$\tan \delta = \frac{|I_l|}{|I_c|} = \frac{G}{\omega C} \quad (2-9)$$

稱為正切損失 (Tangent Loss)，亦稱為損失因子 (Loss Factor)。

2.1.3 極化[2,13]

介電材料內因含有會移位的電荷載子，可中和外加電場的一部分，因此對電場的反應不同於自由空間對電場的反應。由於 $V = \frac{Q}{C}$ 且 $C = kC_0$ ，含有介電材料的電容器之電壓應為

$$V = \frac{Q/k}{C_0} \quad (2-10)$$

由此可知，總電荷中只有一部分自由電荷 (Q/k) 可建立電場，其餘的束縛電荷則極化而維持中性。根據圖 2-2，總電通密度 (Electric Flux Density) D 可用電場 E 和極化強度 P 的和來表示：

$$D = \epsilon E + P = \epsilon' E \quad (2-11)$$

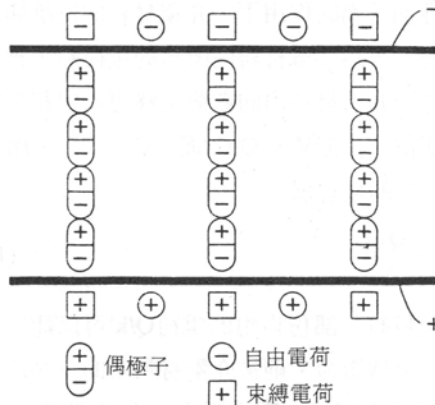


圖 2-2. 介電材料內的極化及自由電荷與束縛電荷之表示圖[2]。

極化強度是表面束縛電荷的密度，亦等於每單位體積材料的偶極矩：

$$P = N \times \bar{\mu} \quad (2-12)$$

其中 N 是每單位體積內的電偶極數目， $\bar{\mu}$ 是平均偶極矩。而由相距 d 、電性相反的兩電荷 ($\pm Q$) 所造成之偶極矩 μ 為

$$\mu = Q \times d \quad (2-13)$$

所以極化強度既等於束縛電荷密度，也等於每單位體積內的偶極矩，如圖 2-3 所示。因此，由 (2-11) 式可得

$$P = \epsilon' E - \epsilon_0 E = \epsilon_0 (k - 1) E \quad (2-14)$$

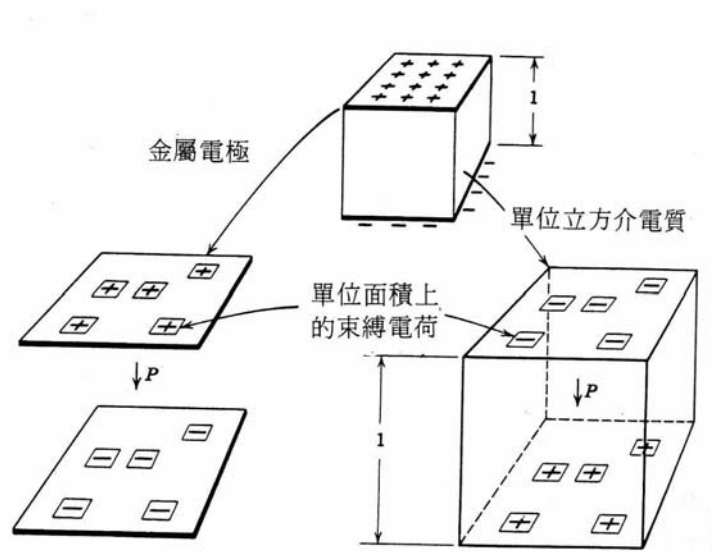


圖 2-3. 極化強度之示意圖[2]。

2.1.4 極化機制[14-16]

在沒有加入電場以前，介電質內部各原子或分子固定在一定的位置上，同時正負電荷中心是在同一點上，但在電場加入後，原子的位置不變，但其正負中心會分開而形成電偶極 (Electric Dipole)，並產生極化現象，進而影響材料的介電特性。介電材料之極化隨著頻率不同，可分為四種極化機制如圖 2-4 所示。

(1) 電子極化 (Electronic Polarization)：在外加電場的作用下，原子中的原子核電荷中心和周圍環繞電子的電荷中心會產生相對位移，而形成偶極矩。電場除去後則原子恢復正負電荷重疊，因此電子極化只有在外加電場下才會存在，其發生的頻率約在紫外線的範圍 (10^{14} 至 10^{18} Hz)。所有物質均由原子所組成，故電子極化為所有物質共有之特性。

(2) 離子極化 (Ionic Polarization)：外部電場造成離子偏離平衡位置所造成的

極化現象稱為離子極化。離子偏移平衡位置所受到的恢復力和電子極化一樣與位移的大小成比例，故其頻率特性和電子極化相同。由於離子質量約為電子的 1000 倍，所以產生分散現象的頻率範圍約在紅外線的範圍（ 10^{10} 至 10^{14} Hz）。

(3) 配向極化 (Orientation Polarization)：永久偶極會隨著電場方向配向而產生極化現象。沒有電場時，由於熱運動永久偶極會呈現無秩序的配向排列，所以巨觀的偶極矩為 0。若施加電場時，永久偶極會沿電場方向排列配向，配向程度會與電場及熱運動達到平衡狀態。又稱為電偶極極化 (Dipole Polarization)，其發生的頻率約 10^8 Hz。

(4) 空間電荷極化 (Space Charge Polarization)：均勻介電材料的極化機構如上述有三種，都是原子、分子固定在固體或液體中局部區域的束縛電荷所形成的結果。在不均勻介電材料中，離子等帶電粒子如果移動若干距離而造成不均勻分佈將會形成電荷空間分佈和介面電荷並造成偶極矩。這種極化現象稱為空間電荷極化，其發生的頻率約 10^2 Hz。

總極化率 (α) 為上述不同極化機制所產生極化率的總和：

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_o + \alpha_s \quad (2-15)$$

其中 α_e 為電子極化率， α_i 為離子極化率， α_o 為配向極化率， α_s 為空間電荷極化率。

由於介電材料之電荷會隨電場變化而產生位移，且自由電荷本身具有慣性，所以須經過一段鬆弛時間才會移到平衡位置，因此介電材料內部極化之特性會因作用頻率不同而不同，如圖 2-5 所示。

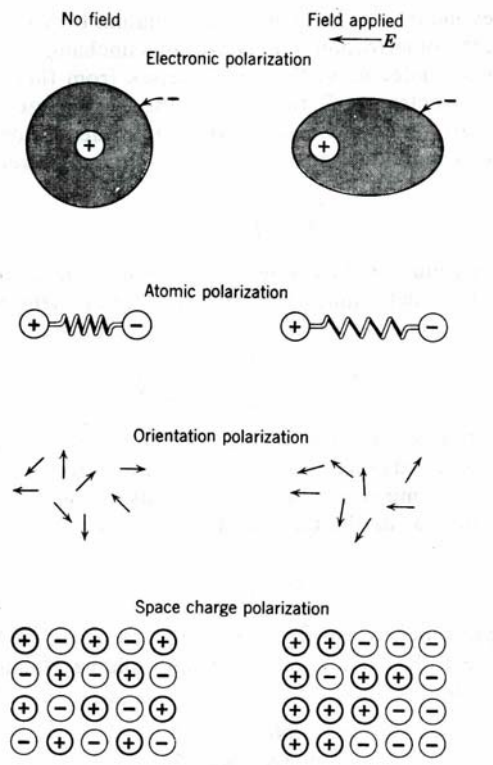


圖 2-4. 各種不同極化機制之示意圖[16]。

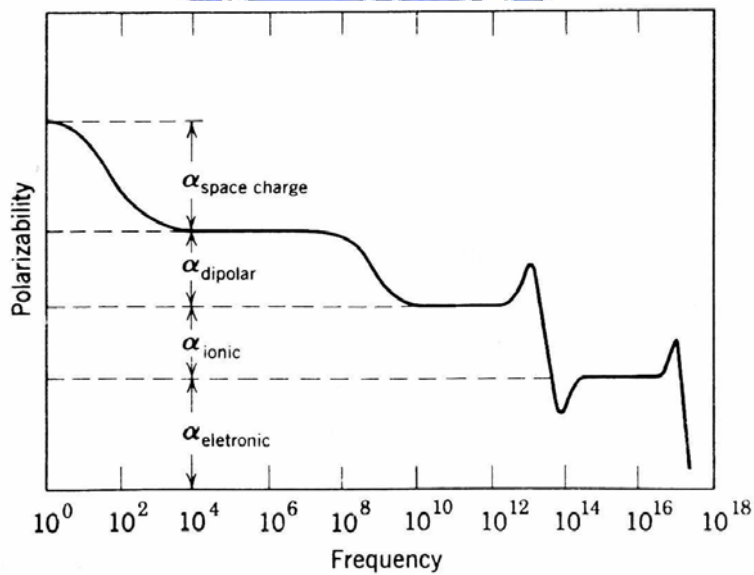


圖 2-5. 不同頻率對不同極化機制之介電常數的影響[16]。

2.2 鈦酸鋇的基本性質

2.2.1 鈦酸鋇單晶之晶體結構及其介電性質

高介電陶瓷材料是具有鐵電性 (Ferroelectric) 的材料，具有高介電常數，溫

度係數較大等特性，最具代表的鐵電性陶瓷材料為 BaTiO_3 ，一般合成 BaTiO_3 材料的方法可大略分為三類：(1) 固態反應法 (Solid-state Reaction)；(2) 金屬烷基氧化物水解法 (Hydrolysis of Metal-alkylic Oxides)；(3) 草酸鹽化合物沉澱法 (Precipitation of Oxalic Compound)，目前工業上以固態反應法為主要合成方法，使用二氧化鈦 (TiO_2) 及碳酸鋇 (BaCO_3) 經由充分混合，以 1250 至 1350°C 高溫煅燒而成，反應式如下：



圖 2-6 為 BaO-TiO_2 系統的相圖，由圖可知在此一系統裡依 BaO 與 TiO_2 比例存在著多種兩者化合物，而只有當 BaO 和 TiO_2 的莫耳比例為 1：1 時方能形成化學計量 (Stoichiometric) 的 BaTiO_3 。

BaTiO_3 在 1460°C 以上為六方晶 (Hexagonal) 結構，當溫度降至 1460°C 以下， T_C 以上 (約 130°C) 時，將轉變為 Cubic 晶系的鈣鈦礦 (Perovskite) 結構，如圖 2-7(a) 所示，鈦離子位於立方體的體心位置，氧離子則位於六個面心位置，而體積較大的鋇離子則位於八個角落上，此時結構具對稱性而無自發極化 (Spontaneous Polarization)，屬於順電性 (Paraelectric)，因此介電常數較低。當溫度低於 T_C 時，鈦離子會偏離對稱的晶格位置而形成一個電偶極並具有鐵電性，高介電常數的特性亦伴隨產生，如圖 2-7 (b) 所示。在結構上，當溫度低於 T_C 時，將由 Cubic 轉變為 Tetragonal， c 軸增長而 a 軸縮短，沿 [001] 方向形成自發極化；由於鈦離子與氧離子的反向位移使結構變不對稱，沿著 a 與 c 軸的相對介電常數 k_a 和 k_c 便不相同，介電率也因此呈現異向性 (Anisotropy)，如圖 2-8 所示。在室溫下尚有兩個鐵電結晶相，0°C 時由 Cubic 轉變為斜方晶 (Orthorhombic)；當溫度持續降至 -90°C 時，將再轉變為菱方晶 (Rhombohedral)。 BaTiO_3 晶體結構隨溫度的轉變過程如圖 2-9 所示，而晶格常數與溫度的關係則如圖 2-10 所示[2,5,13-16]。

由於室溫下 BaTiO_3 具有相當高的介電常數約 1500~2000，因此被用作高介電率的電容材料，然而其介電性質又受到晶體結構、純度和燒結密度等因素影響 [17]；此外，粉體的粒徑分佈、粒徑大小、粒子形狀和粒子表面的特性等，亦對材料的特性有所影響 [18]。

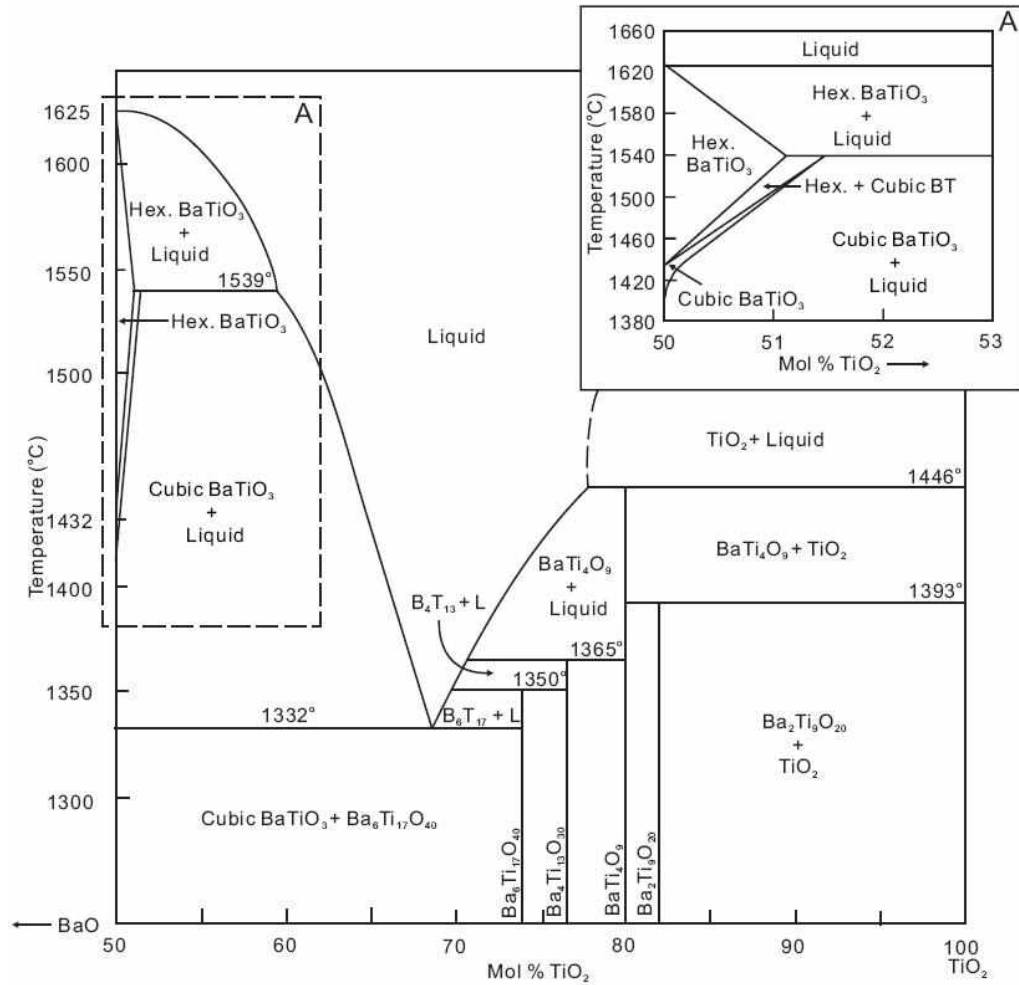


圖 2-6. BaO-TiO₂ 相圖 [5]。

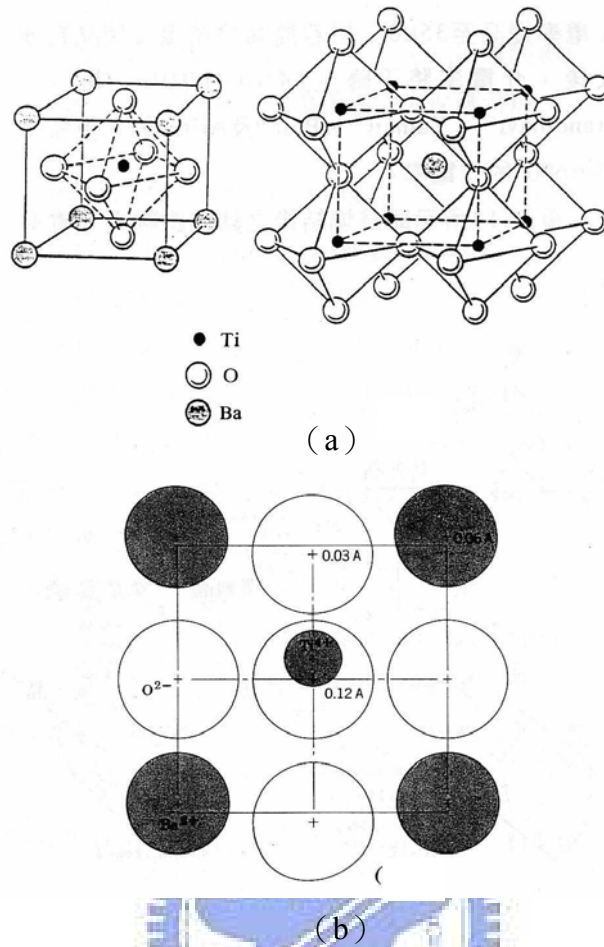


圖 2-7. (a) 溫度高於 T_c 時鈦酸鋇的理想鈣鈦礦結構與 (b) 溫度低於 T_c 時鈦離子的偏移[2]。

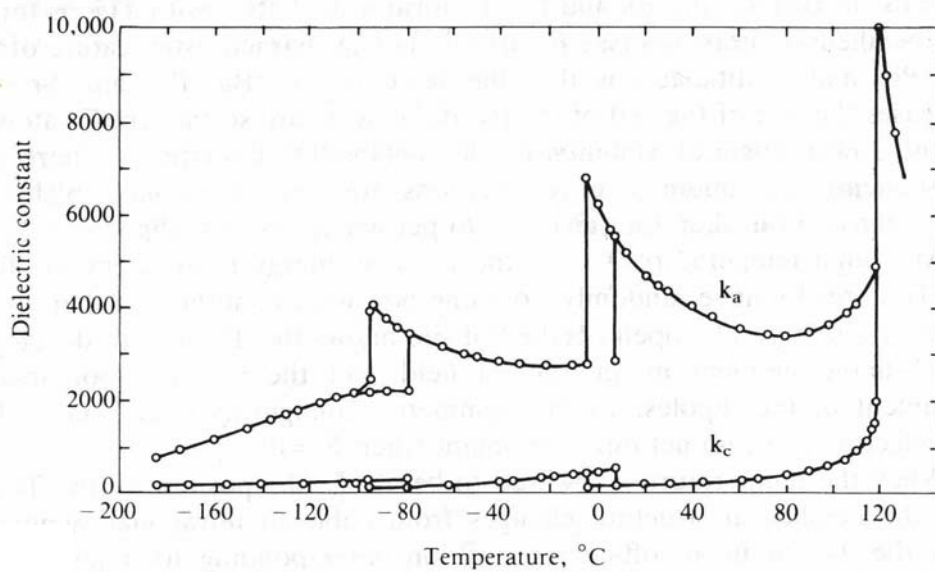


圖 2-8. BaTiO₃ 單結晶之介電率隨溫度變化之情形[16]。

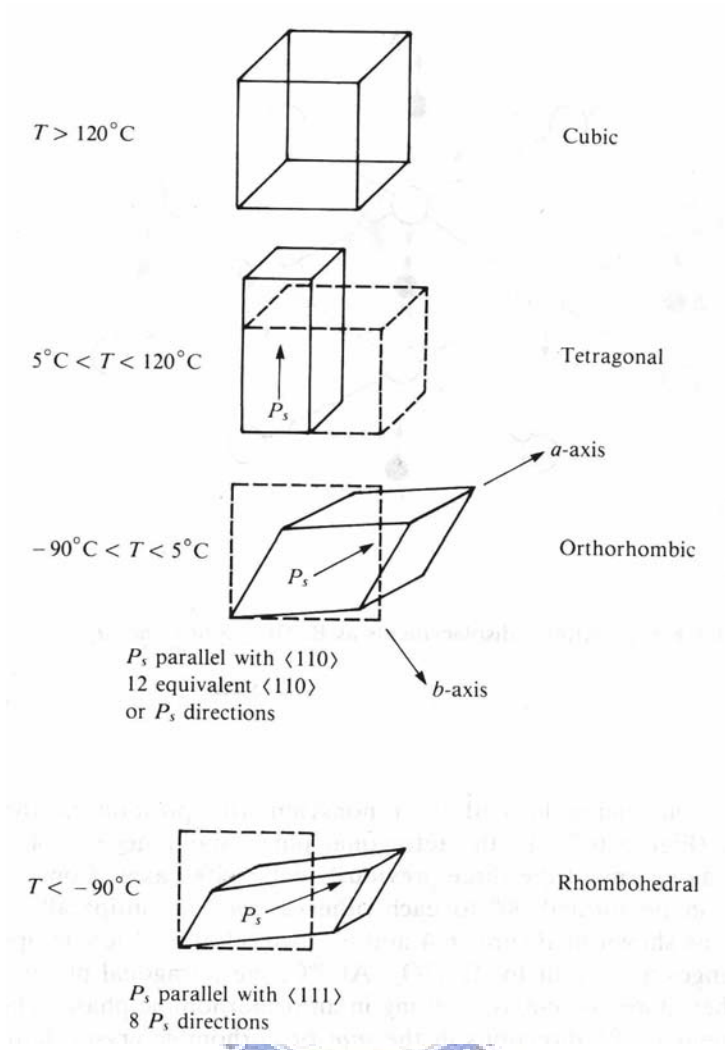


圖 2-9. BaTiO₃ 單位晶胞結構變化[16]。

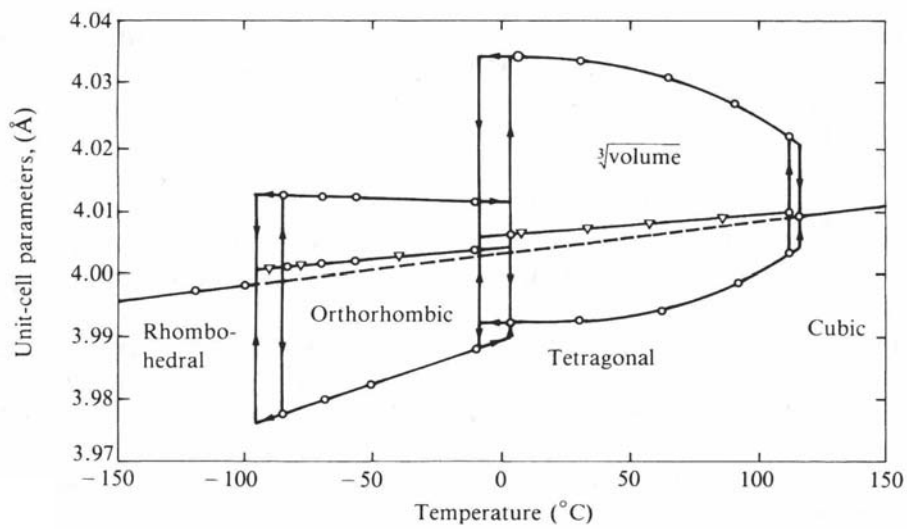


圖 2-10. BaTiO₃ 單晶之晶格常數隨溫度的變化[16]。

2.2.2 複晶鈦酸鋇之晶體結構與其介電性質

前述之 BaTiO_3 是針對單晶結構之敘述，但實際應用的鈦酸鋇陶瓷則是複晶結構。在複晶 BaTiO_3 陶瓷體中，由於各個晶粒 (Grain) 的結晶方向不同，且晶粒內部又由各個晶域壁 (Domain Wall) 分割成許多晶域 (Domain)，如圖 2-11 所示[19]。由圖上可知陶瓷體若晶域的極化方向往上下者或往左右者，它們之間的極化方向相差 180° ，因此它們之間的介面稱為 180° 晶域壁，其生成可補償因自發極化所產生的靜電能 (Electrostatic Energy)；而上下與左右之間的極化方向相差 90° ，故這些介面則稱為 90° 晶域壁，乃相變化過程中為消除內應力而產生 [5,20]。

複晶 BaTiO_3 的介電性質受內部晶域的影響。在 T_c 以下時， BaTiO_3 晶粒的晶體結構由 Cubic 轉變為 Tetragonal，此種相變化是一種非擴散 (Diffusionless)、非應熱 (Athermal)、並具有形狀變化之相轉換。在這相轉換所伴隨約 1% 之體積變化會引發極大的內應力，需藉由雙晶 (Twin) 的生成以降低內應力所產生的能量。此種相變化使 BaTiO_3 的 a 與 b 軸變短而 c 軸變長，亦即有一張應力在 a 與 b 軸產生而壓縮應力在 c 軸產生。在自由表面上，這些應力可弛豫 (Relaxation) 而不殘留，但在多晶 BaTiO_3 內部，其晶粒受周圍其它晶粒的擠壓，使結構無法順利由 Cubic 轉變為 Tetragonal 而產生內應力，需藉由鐵電晶域 (Ferroelectric Domain) 的生成以降低此能量，其中鐵電晶域即上述之 90° 晶域 [21]。

1955 年，Little 量測 90° 晶域壁的厚度約 $0.4 \mu\text{m}$ ，並推斷在 $1 \mu\text{m}$ 以下的晶粒內無法存在 90° 晶域，亦即一個晶粒約等於一個晶域 [22]；1966 年，Buessem 等人則經 Devonshire 自由能方程式計算發現 BaTiO_3 之介電常數隨內應力的增加而升高（譬如當系統之內應力為 640 kg/cm^2 時，其介電常數僅 3000；當內應力為 800 kg/cm^2 時，其介電常數則高達 6000），然而小晶粒內的 90° 晶域幾乎不存在，導致相變化時所產生的內應力在 T_c 以下無法由產生 90° 晶域的方式來消除，因而具有較高的介電性質[23,24]。

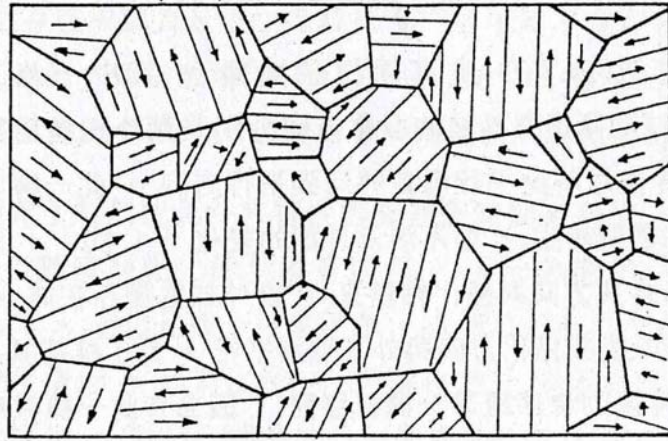


圖 2-11. 晶域結構[5]。

2.2.3 晶粒大小對鈦酸鋇介電性質之影響

Kniepkamp 等人發現當晶粒大小降低至約 $1\ \mu\text{m}$ 左右時，其介電常數可提升至約 3500[25]；Hirata 等人觀察到經 800 至 1100°C 燒結之微米級 BaTiO_3 具有相當高的孔洞率約 30 至 $40\ \text{vol.}\%$ 左右，而介電常數的最大值（約 4400）發生在晶粒大小約 $1.4\ \mu\text{m}$ 左右[26]；許多研究於是指出 BaTiO_3 之介電常數會隨著晶粒大小而有變異，並且為得到高介電常數則製備小粒徑之粉末。Arlt 等人則以 90° 晶域壁來解釋介電常數值，指出當晶粒大小於 $10\ \mu\text{m}$ 以上時，其介電常數幾乎為一定值約 1500 至 2000 ，且其 90° 晶域壁的厚度為 0.7 至 $0.8\ \mu\text{m}$ ；當晶粒大小介於 1 至 $10\ \mu\text{m}$ 之間時，介電常數則隨晶粒越小而增加，且其 90° 晶域壁的厚度約正比於晶粒大小的均方根值 ($t \propto \sqrt{d}$)；而當晶粒小於 $1\ \mu\text{m}$ 之後，則隨晶粒越小而降低，如圖 2-12 所示。由 SEM 和 TEM 的結果解釋，學者認為小晶粒中的 90° 晶域並未消失，而其介電常數的提昇是因為該晶域壁的厚度變小，導致晶域壁在單位體積所佔的表面能增加所造成之結果[27]。

綜合上述之探討與前一節的研究可知，晶粒大小的改變會造成內應力以及 90° 晶域壁的厚度不同，導致介電常數值會隨著內應力越大而增加，而隨著所能存在之 90° 晶域越多而降低。

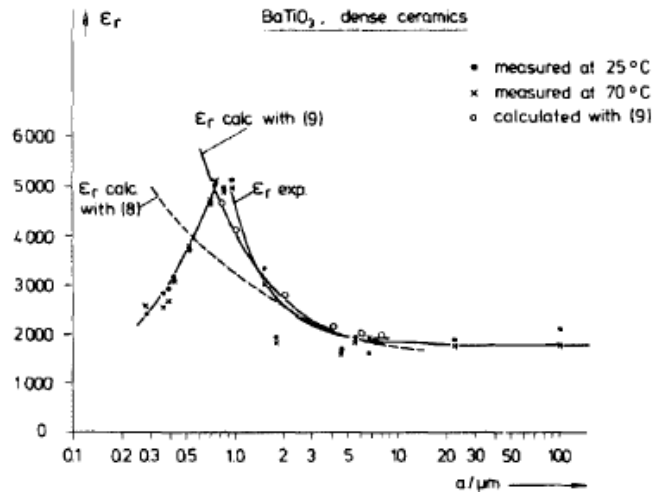


圖 2-12. BaTiO₃ 之介電常數隨晶粒大小之變化[27]。

2.2.4 鈦酸鋇之鐵電特性[13-16]

具有永久偶極距自發極化的極性介電材料，可藉由電場改變自發極化方向的介電材料稱為鐵電材料。由於具有許多不同極化方向的晶域，所以無整體的自發極化。但是若施加電場時極化 P 和電場 E 的關係會產生如圖 2-13 的變化， P - E 曲線也稱為電滯曲線（Hysteresis Loop）。

未極化的鐵電材料受到小電場的作用時，其極化是可逆的，且極化強度與外加電場強度呈線性關係。隨著電場強度增加，由於鐵電晶域的轉向（即鐵電晶域之極化方向轉了 90°或 180°），極化強度迅速增高。到了極化強度最高點，即使再提高電場強度也不會增加極化強度，此時即達到飽和極化 P_s （Saturation Polarization），而所有的鐵電晶域之指向均和電場方向一致。在電場消失時，只剩下殘留極化 P_r （Remanent Polarization）。殘留極化是因為電場造成極化方向排列整齊後，要改變排列整齊的極化所需增加的能量。而要使殘留極化為零必須施加額外的逆向電場，稱為矯頑電場 E_c （Coercive Field）。當逆向電場使極化為零之後，若繼續增加其強度會產生逆向極化，最後也會達到飽和極化。

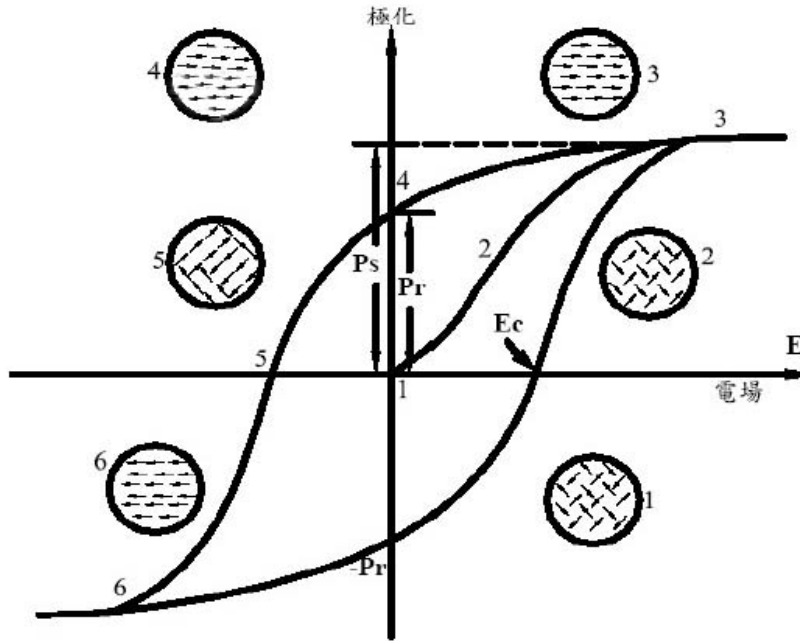


圖 2-13. 鐵電材料之 P - E 電滯曲線[28]。

2.3 鈦酸鋇之相變化行爲

在物質的相變過程中，其自由能的變化是連續的，但熵 (Entropy)、體積或熱容量等則依物質特性發生連續或不連續的變化。根據自由能與物理量隨熱力學變數 (溫度、壓力等) 的變化關係，將相變化分為一階相變化 (First-order Transition)、二階相變化 (Second-order Transition) 甚至多階相變化等。相變化的階數 (Order) 由相變化發生時，Gibbs 自由能隨熱力學變數的導數階數來定義。根據熱力學原理： $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$ 且 $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$ ，若在相變時體積 V 和熵 S 發生不連續變化，表示有一潛熱 (Latent Heat) 存在，則該相變屬於一階相變化，如圖 2-14

(a) 所示。反之，當體積和熵變化是連續的，再引用熱力學中

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_p}{T}, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -V_o\beta \quad \text{以及} \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P\partial T}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V_o\alpha$$

等式，若熱容量 C_p 、等壓膨脹係數 α 與等溫壓縮係數 β 發生不連續變化，可知該相變屬於二階相變化，如圖 2-14 (b) 所示[20,29-30]。

然而，鐵電材料常以極化量與溫度之關係定義其相變化的階數。如圖 2-15 所示，在 T_c 時自發極化呈連續性地消失，並且其介電常數的曲線往無限大延伸，

而溫度大於 T_c 時其介電常數符合居禮－偉斯定律（Curie-Weiss Law； $k = \frac{C}{T - T_c}$ ），則定義為二階相變化[5,31]。根據 Chaves 等人之研究結果[32]， BaTiO_3 之自發極化在 T_c 時確實呈連續性消失；許多研究亦顯示其介電常數會隨著溫度升高而增加，並在 T_c 之後則因為自發極化的消失而逐漸降低，因此在 T_c 時具有最大值。綜合前人研究與上述之相關理論，得知 BaTiO_3 由 Cubic 轉變為 Tetragonal 之相變過程為二階相變化。

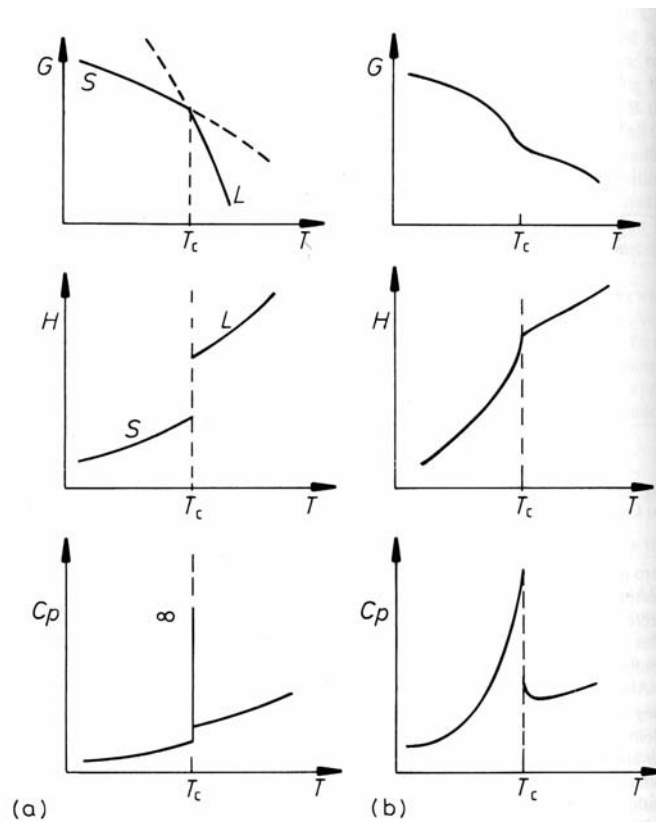


圖 2-14. (a) 一階相變與 (b) 二階相變之熱力學能量與物理量特徵[29]。

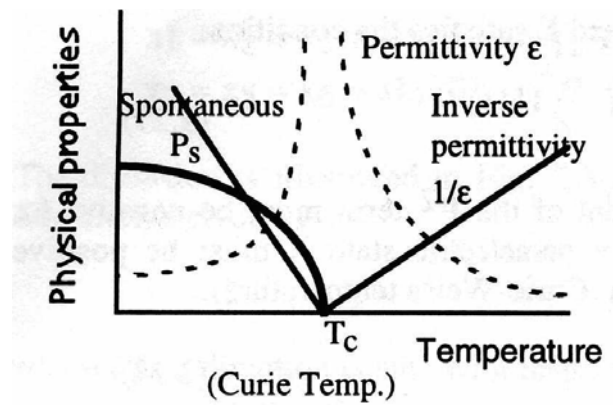


圖 2-15. 鐵電材料之二階相變曲線[31]。

2.4 鈦酸鋇介電性之改良[2,5]

雖然 BaTiO_3 具有良好的介電性質，但是其介電性質隨溫度有很大的變化，尤其是 T_C 附近時會產生相變化，且其燒結溫度甚高（約 1300°C ），在 MLCC 中需使用貴金屬當內電極方能承受此高溫，導致生產價格增加。為了使 BaTiO_3 電容器更符合商用規格需求，常加入一些其它的元素或化合物以改善其特性以改良之，方法則有等價置換、施體取代以及受體取代等，其主要的功能有以下幾點：

- (1) 降低燒結溫度，但仍能使 BaTiO_3 的特性在可用範圍內；
- (2) 使 BaTiO_3 的 T_C 改變，能使 BaTiO_3 之 T_C 改變的物質稱為移動體 (Shifter)；
- (3) 使 BaTiO_3 最大介電常數的溫度區變寬，具有此類特性的物質稱為抑制體 (Depresser)；
- (4) 使 T_C 以下的介電常數增加。

2.4.1 鈾添加對介電性的影響

文獻指出，鈾離子具有兩種不同的氧化態： Ce^{4+} 和 Ce^{3+} ，其中 Ce^{4+} 易取代 Ti^{4+} ，而 Ce^{3+} 則易置換 Ba^{2+} ；另外也觀察到 Ce^{4+} 固溶入 Ti 位置的極限為 $30 \text{ mol.}\%$ ，而 Ce^{3+} 固溶入 Ba 位置的極限則為 $8 \text{ mol.}\%$ [6]。

1973 年，Guha 等人發現隨著 Ce^{4+} 的添加量越多，則 T_C 往低溫移動[7]；1983 年，Issa 等人發現 Ce^{4+} 的添加可降低在 T_C 時的介電損失，此外， Ce^{4+} 的離子半

徑較 Ti^{4+} 大，因此取代時會將面心位置上的氧離子往外推，使 a 軸變大而 c 軸縮短，結構趨近於 Cubic，所以添加量過多反而會降低其介電率[8]；近年來，Ang Chen 等人研究了一系列 $Ba(Ti_{1-y}Ce_y)O_3$ 的結構和介電性，並經由 XRD 的結果證明 Ce^{4+} 固溶入 Ti^{4+} 的極限為 30 mol.%，當添加的 Ce^{4+} 超過此臨界濃度，則除了 $BaTiO_3$ 主相和殘餘的 CeO_2 之外，還會形成 $BaCeO_3$ ，並且隨著添加量越多，其介電常數反而降低[9,10]。

相較於 Ce^{4+} 無法提升介電率， Ce^{3+} 則具有較佳的摻雜效果：Ang Chen 等人另外研究了一系列 $(Ba_{1-x}Ce_x)Ti_{1-x/4}(V_{Ti})_{x/4}O_3$ 的介電性，發現隨著 Ce^{3+} 的添加量越多，其介電性會大幅提升[11]；Marin Cernea 等人利用溶凝膠法 (Sol-gel) 製備 Ce^{3+} 摻雜之 $BaTiO_3$ ，發現 $Ba_{0.945}Ce_{0.055}TiO_3$ 於 100 Hz 時，其介電常數高達 10,130，且介電損失僅約 0.018[12]。

2.5 固態燒結理論[33,34]

固態燒結可分為三個階段，分別為初期階段 (Initial Stage)、中期階段 (Intermediate Stage) 與末期階段 (Final Stage)，如圖 2-16 所示。生胚狀態下，其鬆散的粉末相互碰撞導致接觸的部份可能有變形的情况；在初始階段時，由於總表面能 (Surface Free Energy) 比其內部自由能還要高，為了使整個系統的自由能趨於最小值，粉末為減少其表面能而有互相連結的現象，此即燒結之驅動力 (Driving Force)，為驅使原子移動的主要來源，此時粒子的接觸面積會迅速增多並降低其總表面積；而當胚體中的孔洞圓化且粒子接觸面變多之後，即進入中期階段，此時之開放性孔洞仍藉由粒子間間隙相互連接而直通表面，孔洞內的氣體便由此路徑排出胚體，且孔洞與晶界相連範圍大，而晶界為孔洞擴散至外界最快之路徑，因此可有效消除固相與氣相的界面，以達到緻密化 (Densification) 的效果。胚體緻密化的機構為原子在晶體中移動所造成晶粒重新排列、變形與成長，而原子的移動最主要是擴散現象，其擴散路徑有所不同會引起頸部成長或收縮的現象，這些機構歸納如圖 2-17。到了燒結的後期階段，則開放性孔洞會隨著

粒子間的頸縮、晶粒成長與孔洞收縮等效應，最終形成圓形的封閉孔洞，且陷於其內之氣體將難以移除。開放性孔洞具有阻止晶粒成長的效應，在後期燒結過程中因缺乏了該阻力，所以晶粒會快速成長。一般而言，晶格擴散所需之活化能大於晶界擴散所需之活化能，而這些擴散機構是同時進行，但由貢獻最大的機構來決定其燒結控制機構。

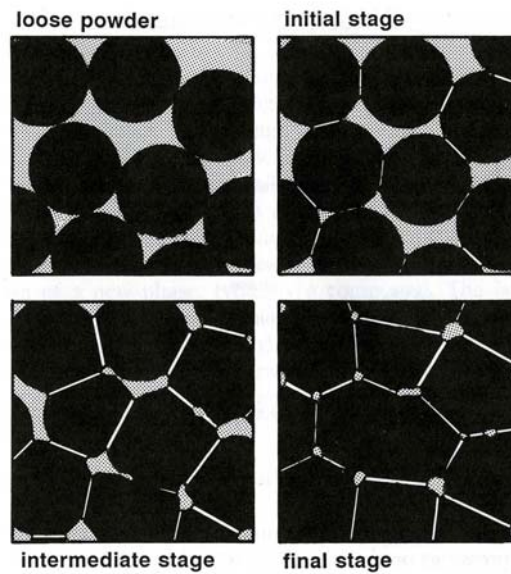


圖 2-16. 燒結過程中晶粒與孔洞在各階段之變化情形[33]。

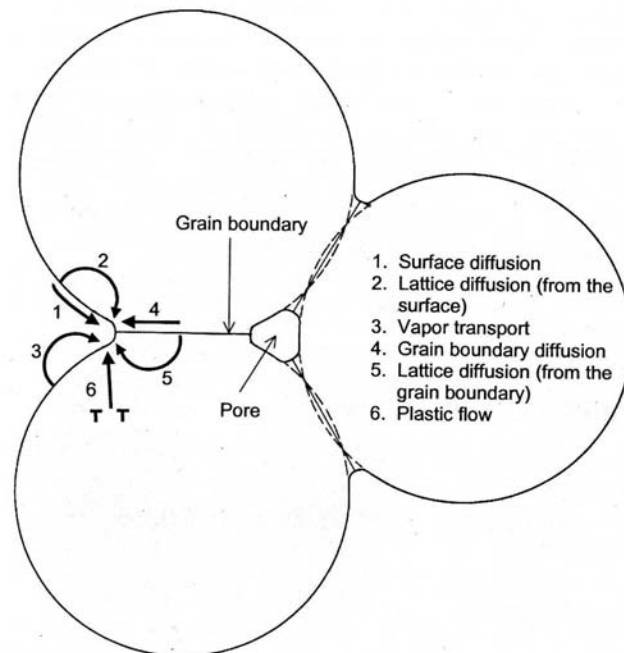


圖 2-17. 燒結過程中可能之擴散機構[34]。

2.6 研究動機

目前 MLCC 技術之趨勢為降低製程成本以及體積縮小化以適用於下一代積體電路產品；在降低成本方面， BaTiO_3 之燒結溫度太高，使得在 MLCC 中需使用貴金屬當內電極才能承受此高溫，不符合經濟效益，一般以摻雜技術來改良之。有許多文獻報導不同的摻雜物對 BaTiO_3 之介電性質的影響，敝實驗室亦曾探討許多 BaTiO_3 的系統：首先嘗試將粉末奈米化，並得到相當理想的介電性質；添加銦（Sr）於奈米 BaTiO_3 可再提升其室溫下之介電常數，但是介電損失卻相對變差；因此嘗試摻雜 La_2O_3 於 $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ 系統，發現能夠有效地提高介電常數，同時降低其介電損失。

然而添加 CeO_2 之 BaTiO_3 顯示其似乎無法有效提升介電常數，但相關文獻均為微米級粉體之研究，為使介電陶瓷之研究能更趨完備，本研究係以敝實驗室既有之成果為基礎，將 CeO_2 和 BaTiO_3 研磨成奈米級粉體後，進行燒結、微觀結構與介電性質之分析以與實驗室現有成果與既往研究成果比較。



第三章

實驗方法

3.1 粉體的製備

3.1.1 粉體製備流程

首先將 BaTiO₃ (純度 = 99.99%，粒徑 = 100 nm，供應商為 Seedchem) 與 CeO₂ (純度 = 99.99%，粒徑 = 100 nm，供應商為 Seedchem) 以不同莫耳百分比之比例混合，比例種類如表 3-1 所示，接著加入去離子水配置成重量百分比濃度約 30 wt.%的漿料，再加入 3 wt.%的 PMAA-Na (Poly(Methacrylic Acid, Sodium Salt)水溶液，30 wt.%水溶液，供應商為 Aldrich) 分散劑混合，並置入濕式球磨機 (MiniZeta 03，製造商 NETZSCH)，利用氧化鋁 (Al₂O₃) 磨球以 3600 rpm 轉速研磨 15 分鐘，並取少量之漿料進行粒徑分析。將配置完成的漿料置入恆溫烘箱以 85°C 烘乾後，以 Al₂O₃ 研鉢搗磨過篩 (Mesh 100)，完成粉體製備，另外也準備未經任何前置處理之 BaTiO₃ (純度 = 99.5%，粒徑 = 1 μm，供應商為 Seedchem，以 μm-BTO 表示之)，以比較奈米級和微米級之 BaTiO₃ 的介電性質。整體實驗流程如圖 3-1 所示。

表 3-1. 試樣配方表。(mol.%)

試片代號	BaTiO ₃	CeO ₂
μm-BTO 與 nm-BTO	100	0
BTC4	90	4
BTC6	94	6
BTC10	96	10

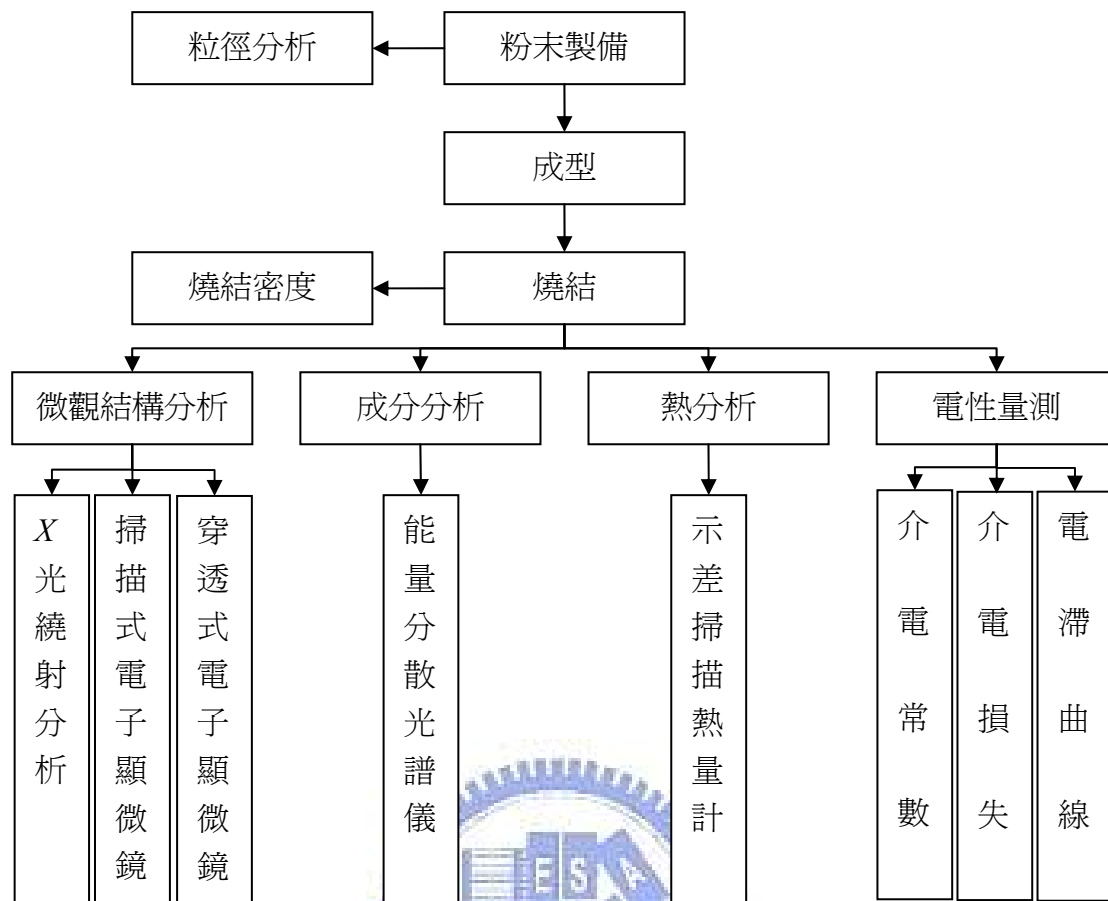


圖 3-1. 實驗流程圖。

3.1.2 粒徑分析

本實驗利用雷射粒徑分析儀 (Zeta Sizer(1000) HSA, Malvern) 進行粒徑分佈量測 (量測範圍: 0.009 至 $1.06 \mu\text{m}$)。取少量的漿料置入量測槽, 以純水為溶劑 (折射率約 1.33), 當粒子經雷射光照射後, 利用繞射的原理, 由偵測器偵測繞射強度和角度, 再換算成粒徑分佈。

3.2 生胚成型與燒結

3.2.1 生胚成型

取適當重量粉末置入內徑約 12 mm 之不銹鋼模具內, 利用油壓機施加 1 噸之壓力, 以乾壓成型的方式製成直徑約 12 mm 、厚度約 1.2 至 1.5 mm 之小圓錠, 完成實驗所需之生胚。

3.2.2 燒結

將製備完成之生胚置於 Al_2O_3 坩堝，放入高溫爐中進行燒結，升溫速率控制在 $3^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ ，並且持溫在 700 、 800 、 900 、 1000 、 1100 與 1200°C ，持溫時間為 6 小時，最終高溫爐程式設定仍以每分鐘 3°C 的降溫速率冷卻至室溫。

3.3 性質分析與量測

3.3.1 燒結密度

本實驗利用阿基米德式液體排開法進行燒結密度之量測。首先量測燒結過後之塊材試片在空氣中的乾重，接著將燒結體放入去離子水中以 100°C 煮沸 1 小時，待其冷卻至室溫後，量測其於水中的懸浮重，最後拭去燒結體表面的水分，量測其飽和含水重，並代入燒結體體密度之計算公式：

$$\rho = \frac{W_1 \times \rho_l}{W_2 - W_3} \quad (3-1)$$



其中 ρ 為燒結體之體密度 (g/cm^3)， W_1 為試片在空氣中之乾重 (g)， W_2 為試片之飽和含水重 (g)， W_3 為試片飽和含水後於水中之懸浮重 (g)， ρ_l 為 D.I. water 密度 (g/cm^3)；將燒結體之體密度除以其理論密度即可得相對燒結密度。

3.3.2 XRD 分析


將燒結過後的塊材試片以 X 光繞射儀進行分析 (X -ray Diffractometer, M18 XHF, MacScience) 進行分析， X 光源為波長為 0.154 nm 的 Cu-K_α 輻射光源，工作電流與電壓分別為 200 mA 及 50 kV ，掃描角度為 20 至 60 度，掃描速率為 $3^\circ/\text{分鐘}$ ，以 θ - 2θ 連續掃描，並採用 Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) 資料庫來分析試片之晶體結構。

3.3.3 微觀結構與成分分析

首先將試樣表面以 BOE 進行蝕刻，並且利用鍍金機在試片表面鍍上一層鉑 (Pt)，再以熱場發射式電子顯微鏡 (FE-SEM Hitachi S-4700 或 FE-SEM JSM-6500F) 觀察試片之表面形貌，並且利用 ImagePro 5.0 平面影像處理軟體 (國家同步輻射中心提供) 首先定義在 2000 與 5000 倍之倍率下，SEM 照片上比例尺之長度，接著以 90° 和 180° 的直線估算至少 80 顆晶粒的實際長度並取平均，即可得晶粒之平均粒徑；以穿透式電子顯微鏡 (TEM, Jeol 2010) 觀察試片之顯微組織與擇區繞射 (Selected Area Diffraction, SAD) 圖案，以確認晶體結構及晶格常數，並利用附設於 TEM 之能量分散光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS, Link ISIS 300) 進行元素之化學定性分析。

3.3.4 電性量測

3.3.4.1 介電性質



每個實驗條件取三顆表面未損壞之塊材，並於其上塗佈適量的銀膠 (spi #5002, Structure Probe)，置入恆溫烘箱以 85°C 烘乾後，利用 HP 4194 A 阻抗分析儀 (Impedance Analyzer) 在交流電壓 1 V 之條件下，量測頻率 1、10、100 kHz 與 1 MHz 時之電容值 C 和介電損失 $\tan\delta$ ，再藉由 $C = \epsilon_0 k \left(\frac{A}{d} \right)$ 之關係式換算出塊材之相對介電常數值 k ，接著利用 HP 4291 B 阻抗分析儀量測頻率 10、100 MHz 與 1 GHz 時之 k 值和 $\tan\delta$ 值；利用如圖 3-2 所示之實驗裝置，以 LCZ Meter (Model 2343, NF Electronic Instruments) 在交流電壓 1 V 之條件下，量測 1 kHz 時 nm-BTO 與 BTC 系列具最佳介電性質的試片之介電常數隨溫度的變化，以測定其 T_C 值。示差掃描熱量計 (Pyris Diamond DSC, PerkinElmer) 也同時被使用以測定其 T_C 值，實驗係在流量 20 ml/分鐘的氮氣保護下，從室溫加熱到 150°C，加熱速率為 10°C/分鐘進行量測，定出塊材之 T_C 值，並藉由 T_C 前後之基線 (Baseline) 偏移 [35] 以及熱力學原理判定其相變化的階數。

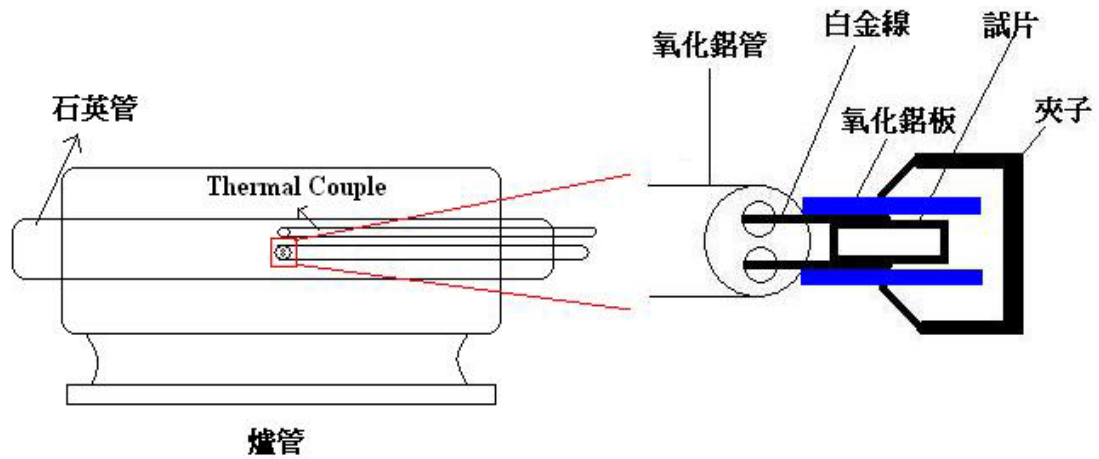


圖 3-2. 量測介電常數隨溫度變化之實驗裝置圖。

3.3.4.2 電滯曲線

本實驗利用 RT66A 鐵電測試系統（清大材料系甘炯耀實驗室提供）量測特定正負電壓區間內，外加電場與極化量之間的關係，電壓最高可設定至 ± 20 V，並取 200 點作圖；同時亦可得到矯頑電場（ E_c ）、飽和極化量（ P_s ）與殘餘極化量（ P_r ），並且藉由比較 nm-BTO 與 μm -BTO 的極化量，對應介電常數隨燒結體的晶粒大小之關係，以及比較 BTC 系列隨不同燒結溫度，其極化量與介電常數之間的關係。

第四章

結果與討論

4.1 粉末性質分析

4.1.1 XRD 結構分析

將購得之奈米 BaTiO_3 與 CeO_2 粉體進行 XRD 結構分析，其結果分別如圖 4-1 (a) 與 4-1 (b) 所示，與 JCPDS 79-2263 和 81-0792 資料比對後，發現兩種粉體均為 Cubic 結構，而不是非結晶態 (Amorphous)，因此粉末樣品不再經過煨燒 (Calcination)，直接進行所規劃的實驗。

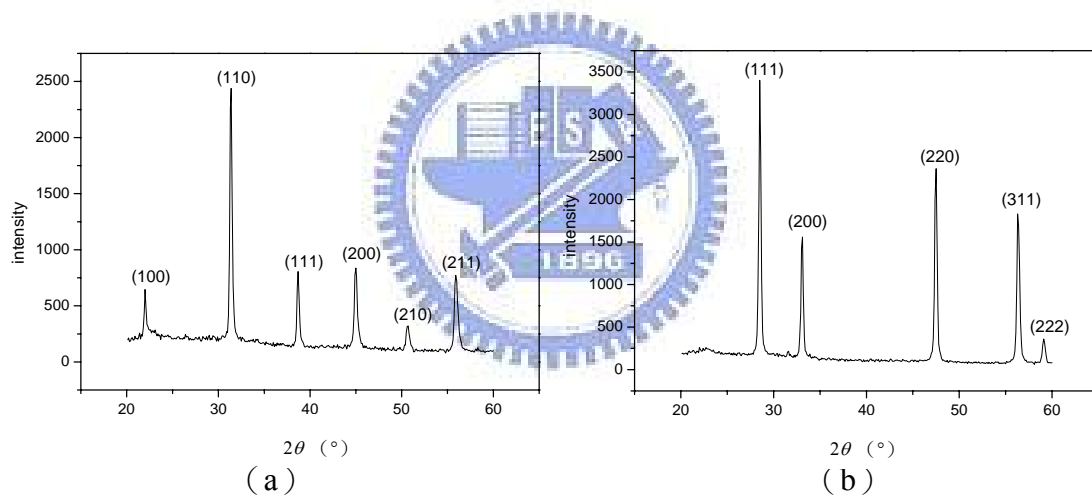


圖 4-1. (a) BaTiO_3 與 (b) CeO_2 粉體之 XRD 圖譜。

4.1.2 粒徑分析

本實驗所添加之分散劑的選擇以及添加量沿用實驗室學長所開發的配方 [36]。圖 4-2 為添加 3 wt.% 的 PMAA-Na 分散劑，經濕式球磨分散後漿料中顆粒平均粒徑大小 (d_{50}) 的分析結果，其顯示平均粒徑約 70.5 nm，且圖中的粒徑分佈曲線呈單峰，表示在添加分散劑後的漿料粒徑分布情況良好。

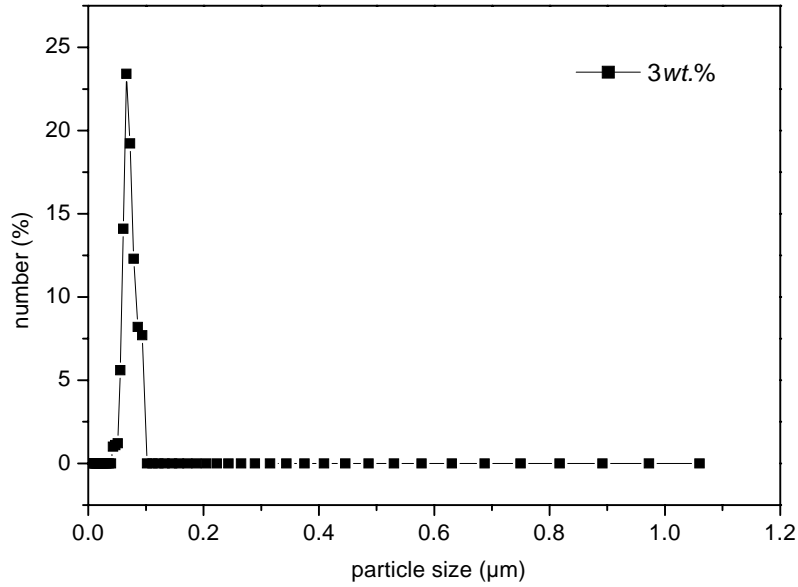


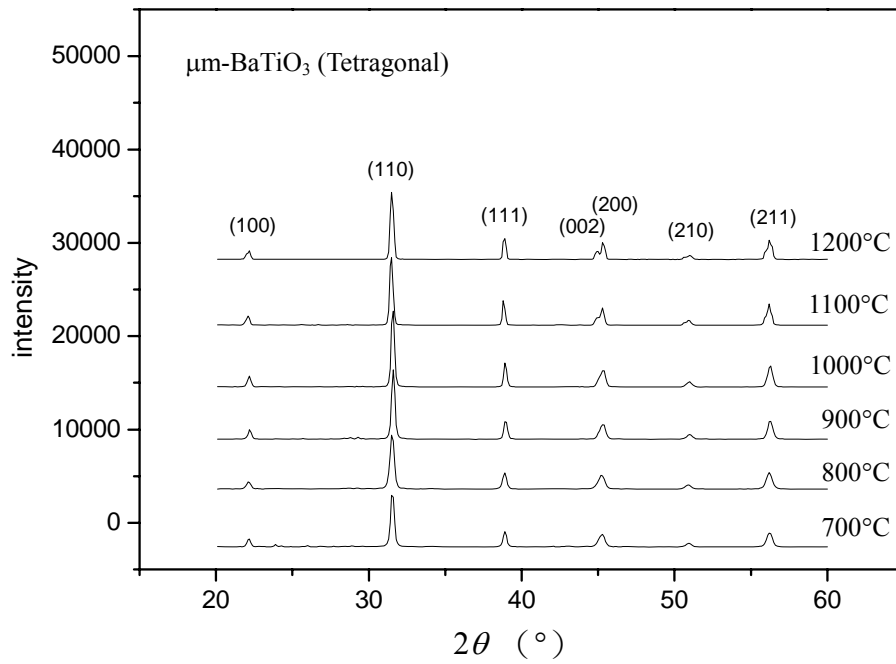
圖 4-2. 添加 3 wt.% 分散劑之粒徑分佈情形。

4.2 塊材性質分析

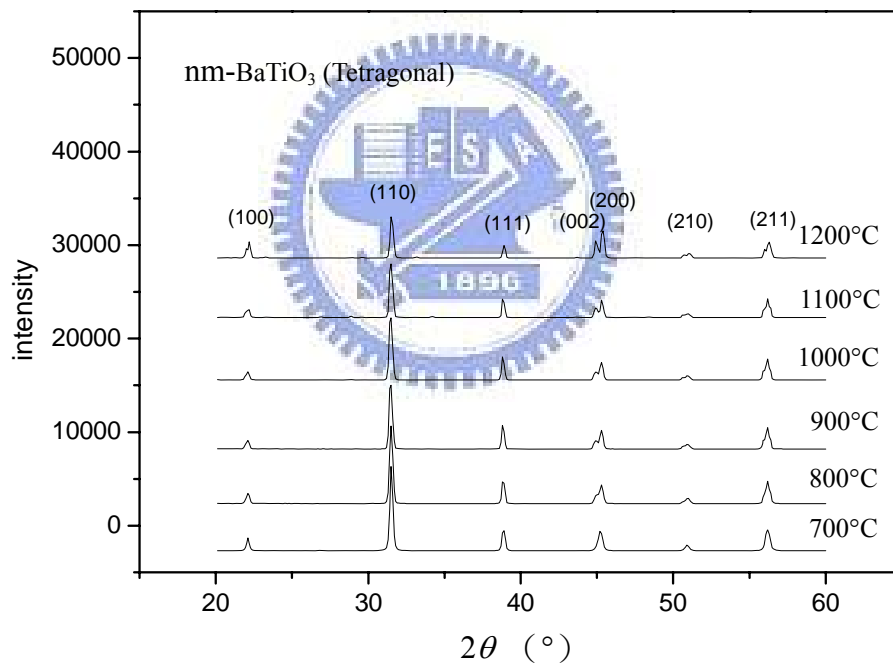
4.2.1 結晶相之鑑定

4.2.1.1 XRD 結構分析

爲了解經過高溫燒結所得到之塊材的晶體結構，故對不同摻雜量之塊材進行 XRD 分析。圖 4-3 (a) 至 4-3 (e) 依序爲 μm -BTO、nm-BTO、BTC10、BTC6 與 BTC4 以 700 至 1200°C，持溫燒結 6 小時後之 XRD 圖譜。與 JCPDS 83-1880 資料比對後，於 μm -BTO 和 nm-BTO 的試片只觀察到 Tetragonal 結構，並且在 $2\theta \approx 45^\circ$ 時(200)與(002)繞射峰隨著燒結溫度越高其分裂 (Split) 的情況更趨明顯，表示 BaTiO_3 之正方形性 (Tetragonality = $\frac{c}{a}$) 隨著燒結溫度越高則逐漸變大 [37]；而 BTC 系列經比對後，發現僅有 Tetragonal BaTiO_3 與 Cubic CeO_2 之結構，並無其它結晶相存在，表示燒結溫度並沒有高到使兩者產生固溶 (Solid Solution)，因此 CeO_2 應以第二相的形式存在於 BaTiO_3 基材當中，此結果和 Ang Chen 等人以 1540°C 燒結 6 小時後得到固溶相的研究不甚相同，可能因爲本實驗之操作溫度不夠高使兩者達到固溶溫度；此外，隨著摻雜量減少， CeO_2 的強度越弱，故其繞射峰強度在 BTC4 的圖譜中極微弱。

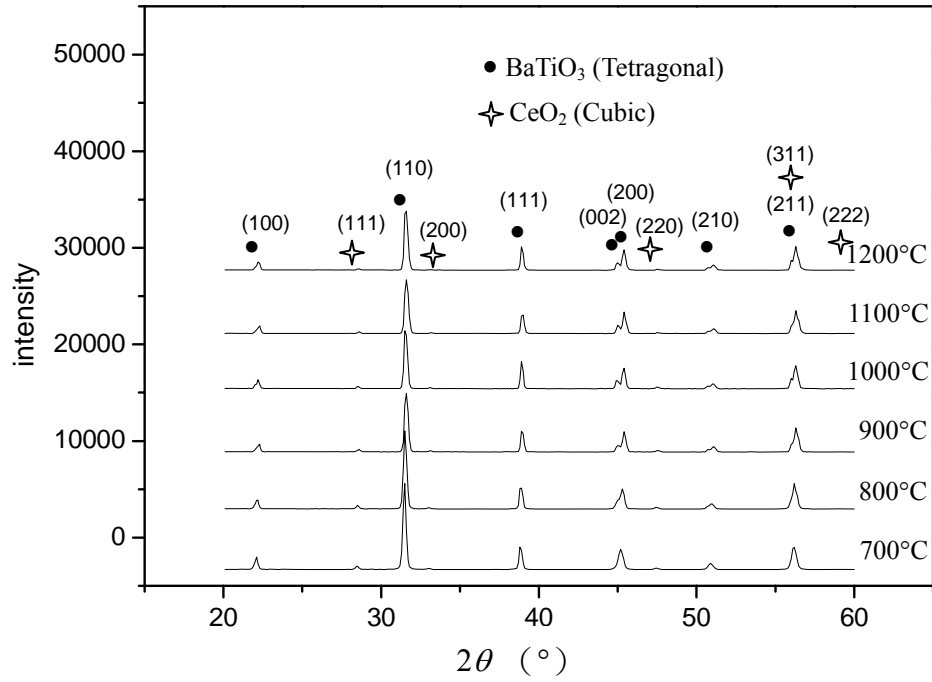


(a)

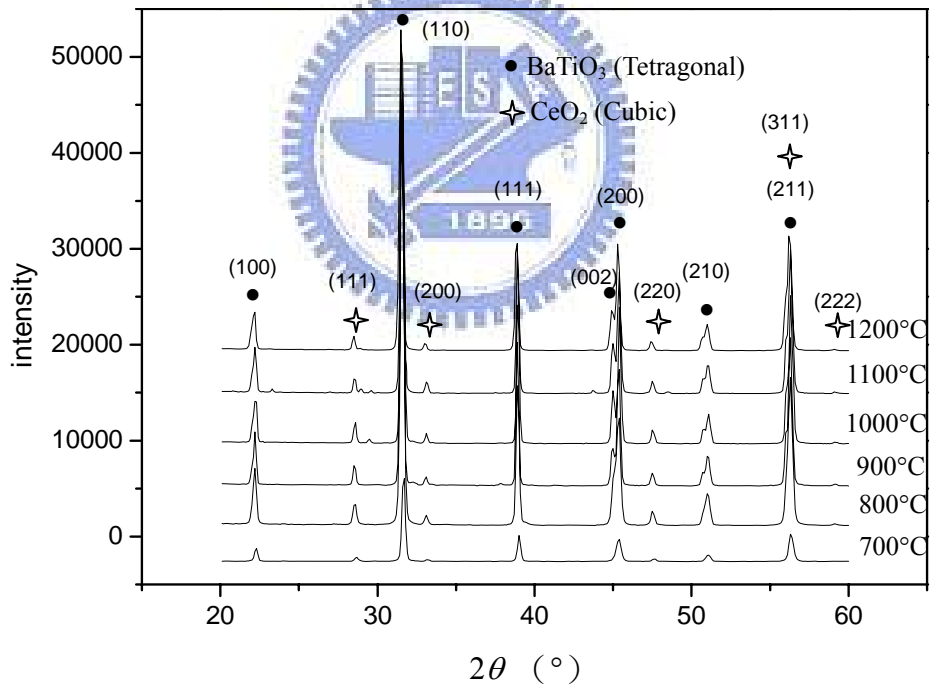


(b)

圖 4-3. 不同溫度下進行燒結所得之 (a) $\mu\text{m-BTO}$ (b) nm-BTO (c) BTC4 (d) BTC6 (e) BTC10 之 XRD 圖譜。(下頁續)

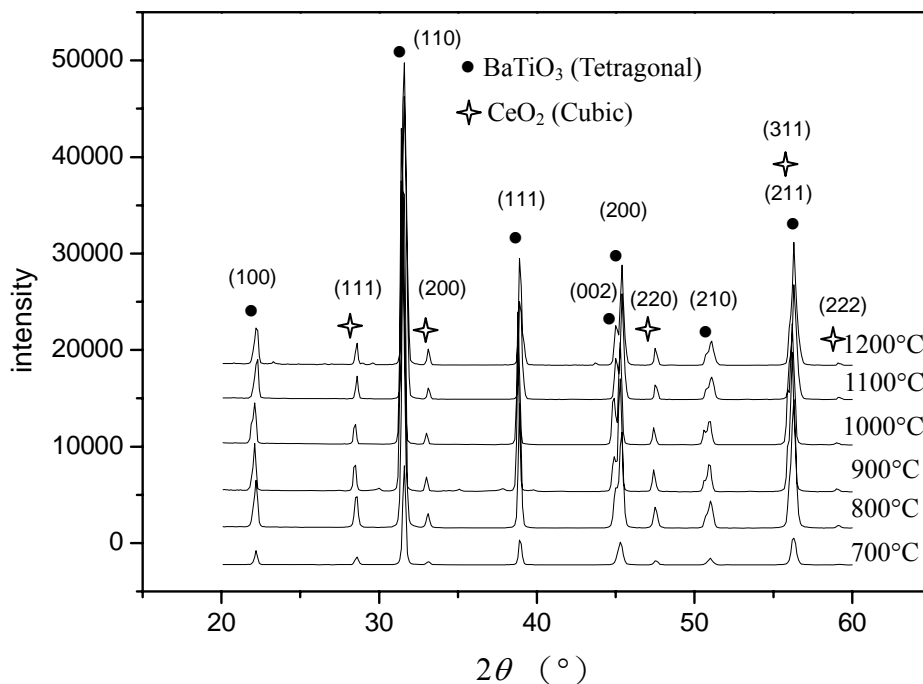


(c)



(d)

圖 4-3. 不同溫度下進行燒結所得之 (a) μm -BTO (b) nm-BTO (c) BTC4 (d) BTC6 (e) BTC10 之 XRD 圖譜。(下頁續)



(e)

圖 4-3. 不同溫度下進行燒結所得之 (a) μm -BTO (b) nm-BTO (c) BTC4 (d) BTC6 (e) BTC10 之 XRD 圖譜。

4.2.1.2 TEM/EDS 分析

XRD 分析顯示以 1200°C 進行不同摻雜量之 BTC 試片燒結 6 小時並不足以使兩者產生固溶；本實驗亦利用 TEM 觀察其微觀結構，並搭配於 TEM 上之 EDS 進行化學元素之定性分析以佐證此一結果。圖 4-4 為 BTC10- 1200°C 之 TEM 明視野影像 (Bright-field Image)，由圖中可發現有明顯的兩種晶粒存在，分別標示為 *A* 和 *B*。對於此兩個區域進行擇區繞射得到圖 4-5 (a) 與 4-5 (b) 兩張不同的 SAD 圖案，根據晶體學和 TEM 操作原理[38]來計算兩張 SAD 圖案，可以得到標示為 *A* 的晶粒具有 Cubic 結構，其晶格常數為 $a = 5.411 \text{ nm}$ (與 JCPDS 81-0792 資料之 $a = 5.412 \text{ nm}$ 相近)，而標示為 *B* 之晶粒則為 Tetragonal 結構，其晶格常數為 $a = b = 3.994 \text{ nm}$ 、 $c = 4.038 \text{ nm}$ (與 JCPDS 83-1880 資料之 $a = b = 3.994 \text{ nm}$ 、 $c = 4.033 \text{ nm}$ 相近)；另外，經由 EDS 分析可知 *A* 晶粒為 CeO_2 ，*B* 晶粒則為 BaTiO_3 ，如圖 4-6 (a) 與 4-6 (b) 所示。

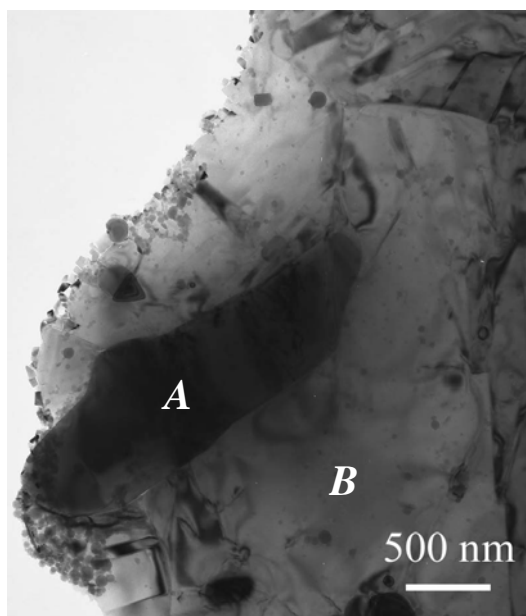
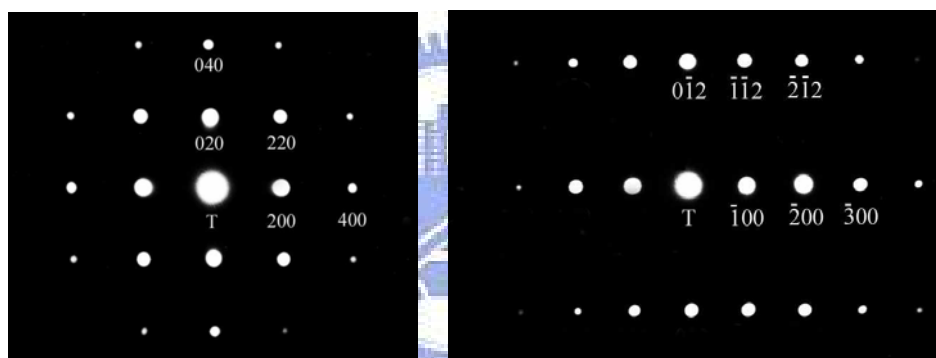


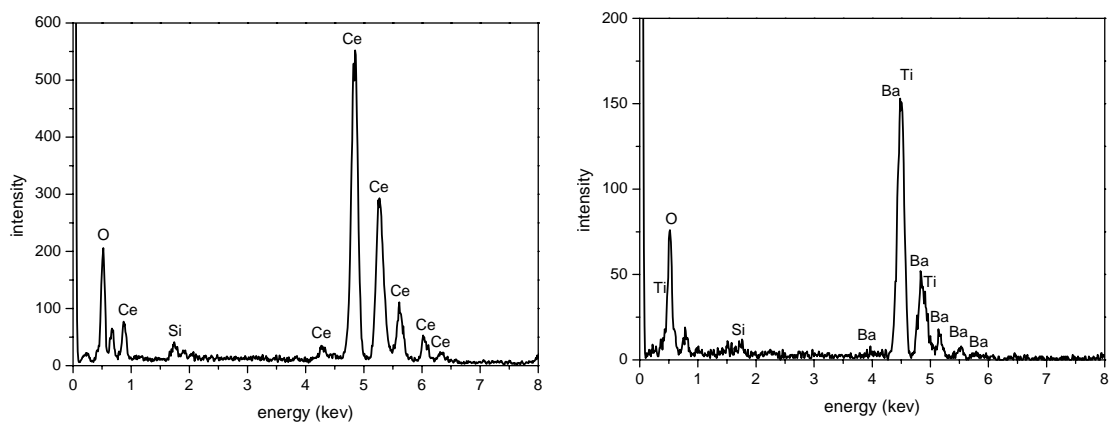
圖 4-4. BTC10-1200°C 之 TEM 明視野影像。



(a)

(b)

圖 4-5. 圖 4-4 內標示 (a) A 和 (b) B 區域之擇區繞射圖案。



(a)

(b)

圖 4-6. 圖 4-4 內標示 (a) A 和 (b) B 區域之 EDS 圖譜。

4.2.2 燒結密度分析

燒結進行之驅動力主要為降低過多的表面能，通常藉由：(1) 增大顆粒尺寸來降低總表面積或 (2) 消除固相與氣相的界面，利用此兩種機制來達成降低表面能之目的，其中 (1) 又稱為粗化機構，(2) 則稱之為緻密化機構，在燒結過程中此兩種機構均有所貢獻，但須依燒結變數來決定燒結的主導機構。

本實驗之 $\mu\text{m-BTO}$ 、 nm-BTO 與 BTC 系列的燒結密度分析結果如圖 4-7 所示。從圖中可知， $\mu\text{m-BTO}$ 即使燒結溫度提高至 1200°C ，其燒結密度值也只有 66%。 nm-BTO 經 700 至 800°C 之燒結仍維持生胚狀態；經 900 至 1000°C 之燒結後密度升高，經 1000 至 1200°C 燒結後達到一飽合值； BTC 系列之塊材經 700°C 燒結後仍為生胚狀態，其密度值僅約 50%；經 800 至 900°C 燒結後密度迅速提高到 70 至 93%；經 900 至 1200°C 燒結後密度提升至一飽合值，約為 93 至 96%。由以上的密度分析結果可推測，晶粒較小具有較大的比表面積 (Specific Surface Area, SSA)，為降低表面能，導致燒結之緻密化速度較快，因此奈米級試樣較微米級者之燒結密度高。此外，由於體擴散所需之活化能較表面擴散所需之活化能大，因此低溫時之主導機構為表面擴散，故在溫度提升的過程中，奈米級試樣之高 SSA 特徵使表面與晶界擴散的貢獻比微米級試樣更為顯著，因此在 800 至 900°C 的燒結中密度明顯提昇，此一緻密化效果顯著的現象顯示，將陶瓷粉體奈米化可以在較低的燒結溫度有效地完成緻密化，燒結溫度的降低有利製程與元件成本之降低；在 900 至 1200°C 之間，因開放性孔洞會隨著粒子間的頸縮、晶粒成長與孔洞收縮等效應，最終形成圓形的封閉孔洞，並造成晶粒的快速成長，因此其燒結密度達到了一飽合值。

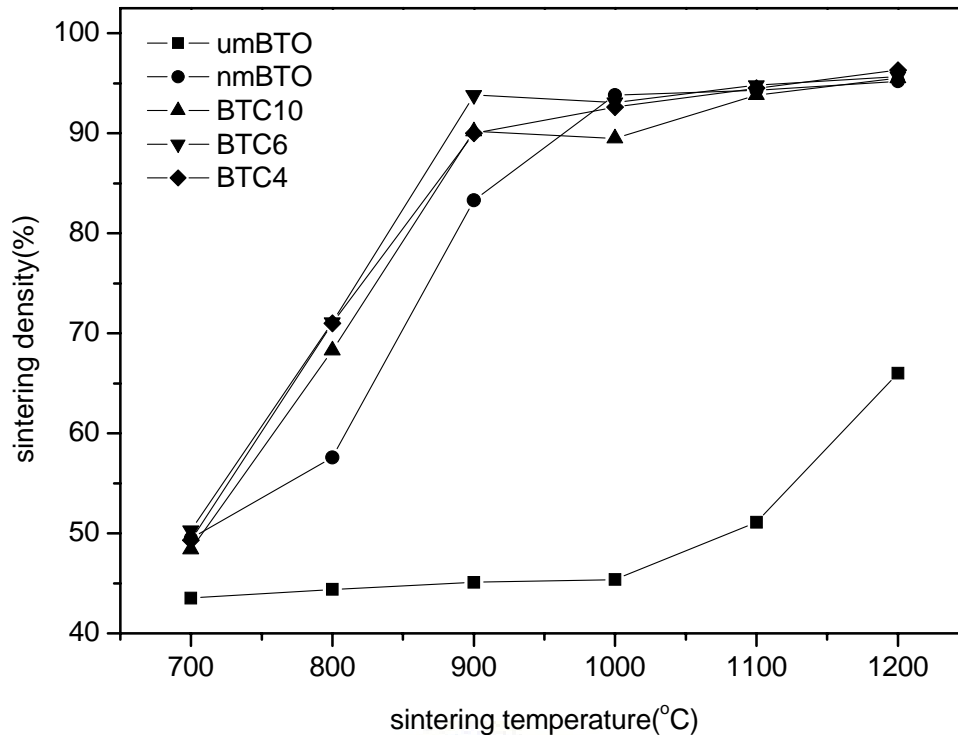


圖 4-7. 不同摻雜量之塊材隨不同燒結溫度與密度之變化情形。

4.2.3 顯微結構觀察

試樣表面經 BOE 蝕刻後，利用 SEM 觀察其表面形貌，並以 ImagePro 5.0 平面影像處理軟體計算得其平均晶粒大小。圖 4-8 至 4-10 為 BTC 系列試樣經 700 至 1200°C 燒結後之表面形貌，圖 4-11 為平均晶粒大小對燒結溫度之變化，並整理如表 4-1 所示。在燒結初期（700 至 800°C），因為溫度太低導致的燒結動能不足，因此無法去除塊材中的孔洞，其晶粒大小約介於 270 至 411 nm 之間；到了燒結中期（800 至 900°C），因溫度提高使得粒子具備足夠燒結動能，從內部擴散至頸部或晶界處，因此可形成開放性孔洞，而此開放性孔洞會隨著擴散的持續進行，使孔洞的體積逐漸減小，其晶粒大小也同時快速成長至介於 1.2 至 1.3 μm 之間；當開放性孔洞收縮成獨立的封閉孔洞後，燒結即進入末期階段（900 至 1200°C），藉由孔洞的進一步圓化，塊材的密度持續增加，而陷入封閉孔洞的氣體將難以移除。在此階段晶界因缺少開放性孔洞的束縛，降低了阻擋晶界移動的力量，因此晶粒會繼續成長至大小約介於 1.5 至 2 μm 之間。由以上的觀察可發現塊材隨燒結溫度不同之緻密度變化，與 4.2.2 節所計算得到的燒結密度相吻合。

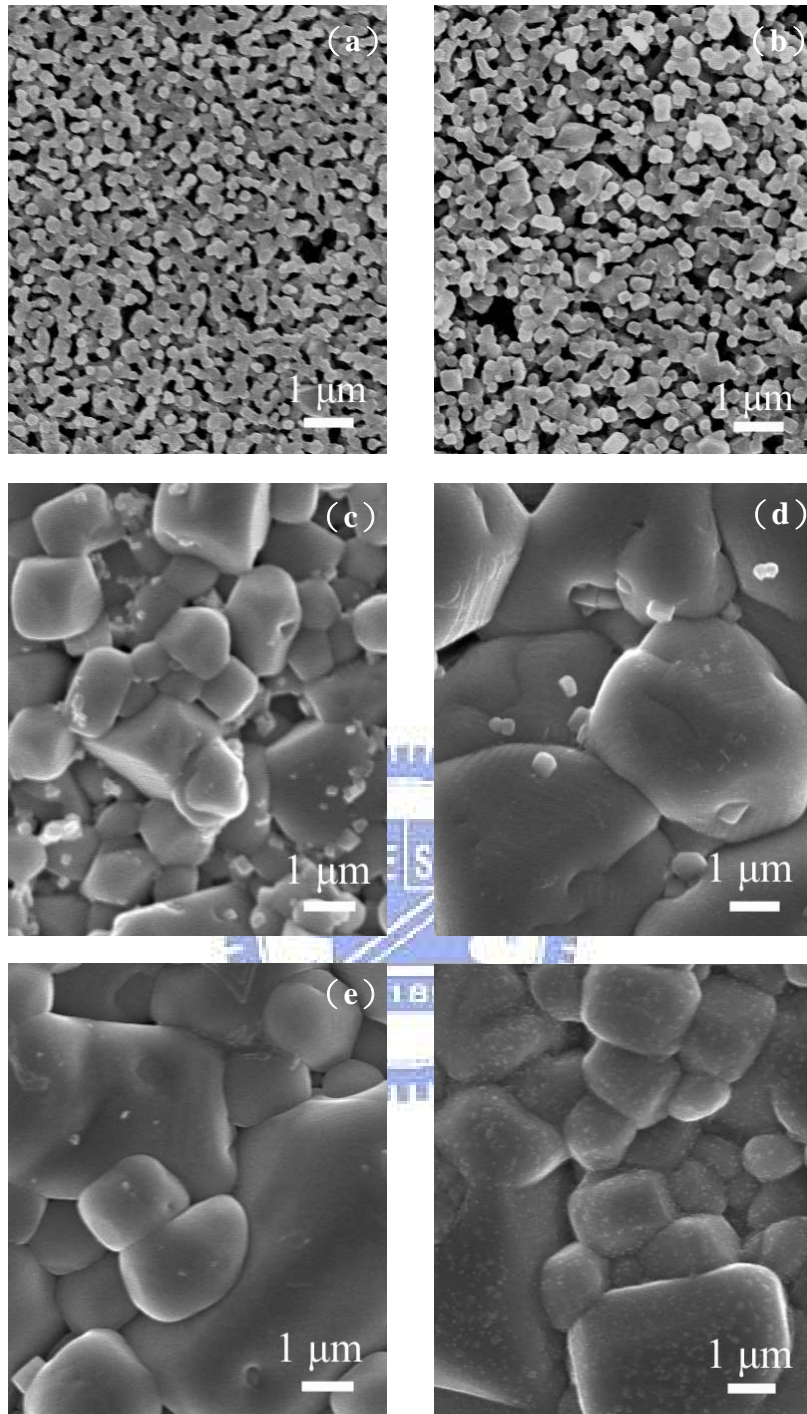


圖 4-8. BTC4 試樣經 (a) 700 (b) 800 (c) 900 (d) 1000 (e) 1100 與 (f) 1200°C、6 小時持溫燒結之表面形貌。

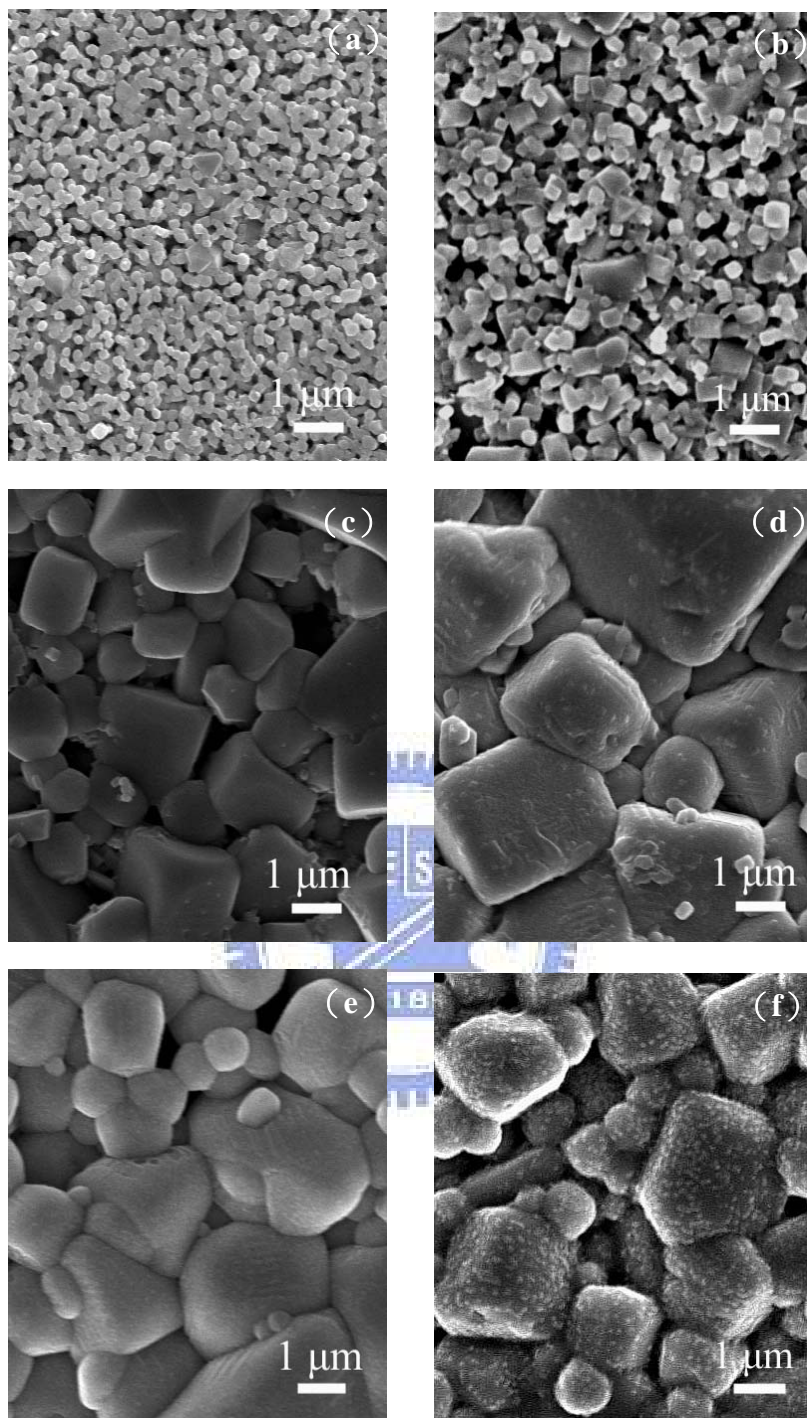


圖 4-9. BTC6 試樣經 (a) 700 (b) 800 (c) 900 (d) 1000 (e) 1100 與 (f) 1200°C、6 小時持溫燒結之表面形貌。

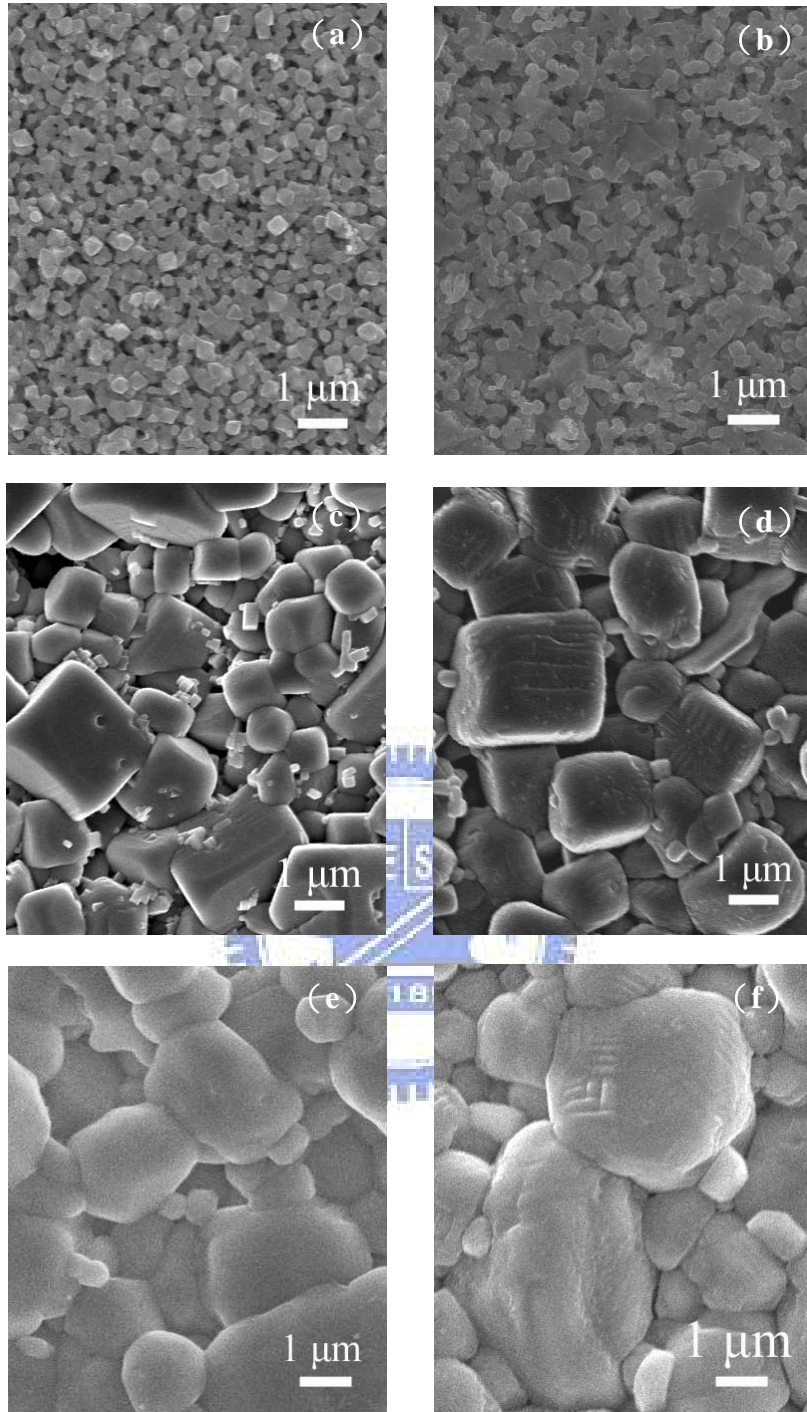


圖 4-10. BTC10 試樣經 (a) 700 (b) 800 (c) 900 (d) 1000 (e) 1100 與 (f) 1200°C、6 小時持溫燒結之表面形貌。

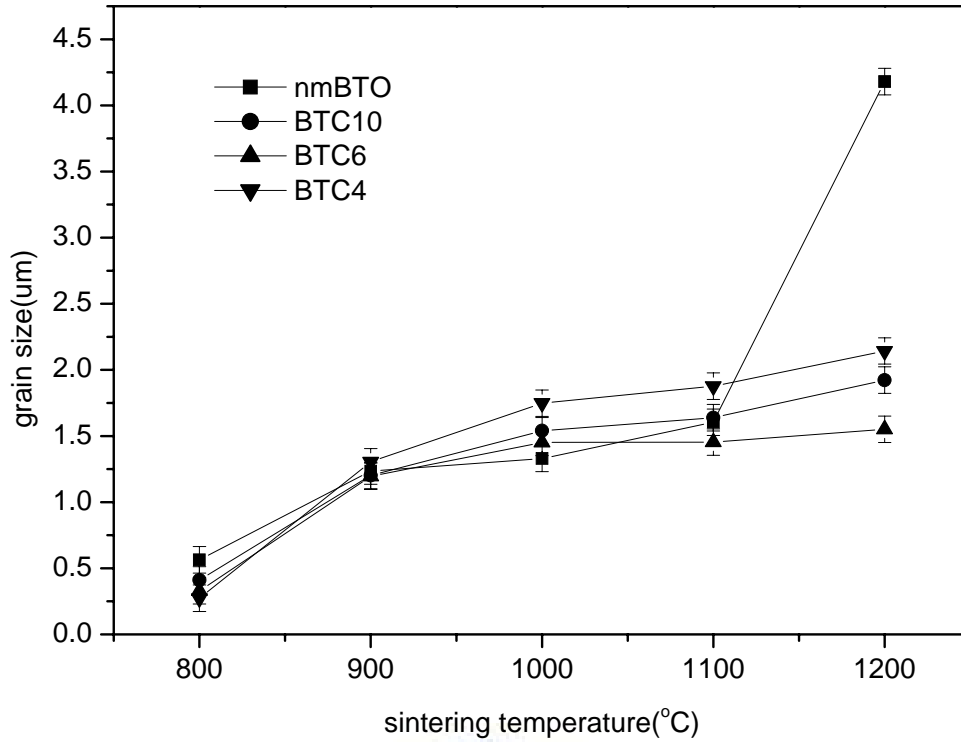


圖 4-11. 不同燒結溫度對不同塊材之晶粒大小的變化情形。

表 4-1. μm -BTO、nm-BTO 與 BTC 系列之晶粒大小一覽表。

燒結溫度 (°C)	晶粒大小 (μm)			
	nm-BTO	BTC4	BTC6	BTC10
800	0.56	0.27	0.33	0.41
900	1.24	1.30	1.20	1.20
1000	1.33	1.75	1.45	1.54
1100	1.60	1.88	1.45	1.64
1200	4.18	2.14	1.55	1.92

爲了比較摻雜 CeO_2 對 BaTiO_3 的影響，本實驗亦針對 nm-BTO 之顯微結構進行探討。如圖 4-12 所示，隨著燒結溫度升高，其晶粒成長與緻密化的過程大致符合如前段所述之三個不同階段。在燒結初期（700 至 800°C），其晶粒大小約 560 nm 左右；燒結中期（800 至 1000°C）即隨著燒結溫度升高晶粒有大幅度成長，孔洞的體積亦逐漸減小，晶粒大小約介於 1.2 至 1.3 μm 之間；當進入燒結末期階段（1000 至 1200°C），則其晶粒繼續成長，約爲 1.6 μm 至 4 μm 。

由前節之密度量測與本節之晶粒尺寸變化與表面形貌觀察結果可知，BTC

系列與 nm-BTO 的燒結行為大致相同，添加 CeO_2 並對 BaTiO_3 在燒結中期之緻密化並無明顯之影響；然而燒結溫度大於 1200°C 後，添加 CeO_2 具有抑制晶粒成長的功能（見圖 4-11）。

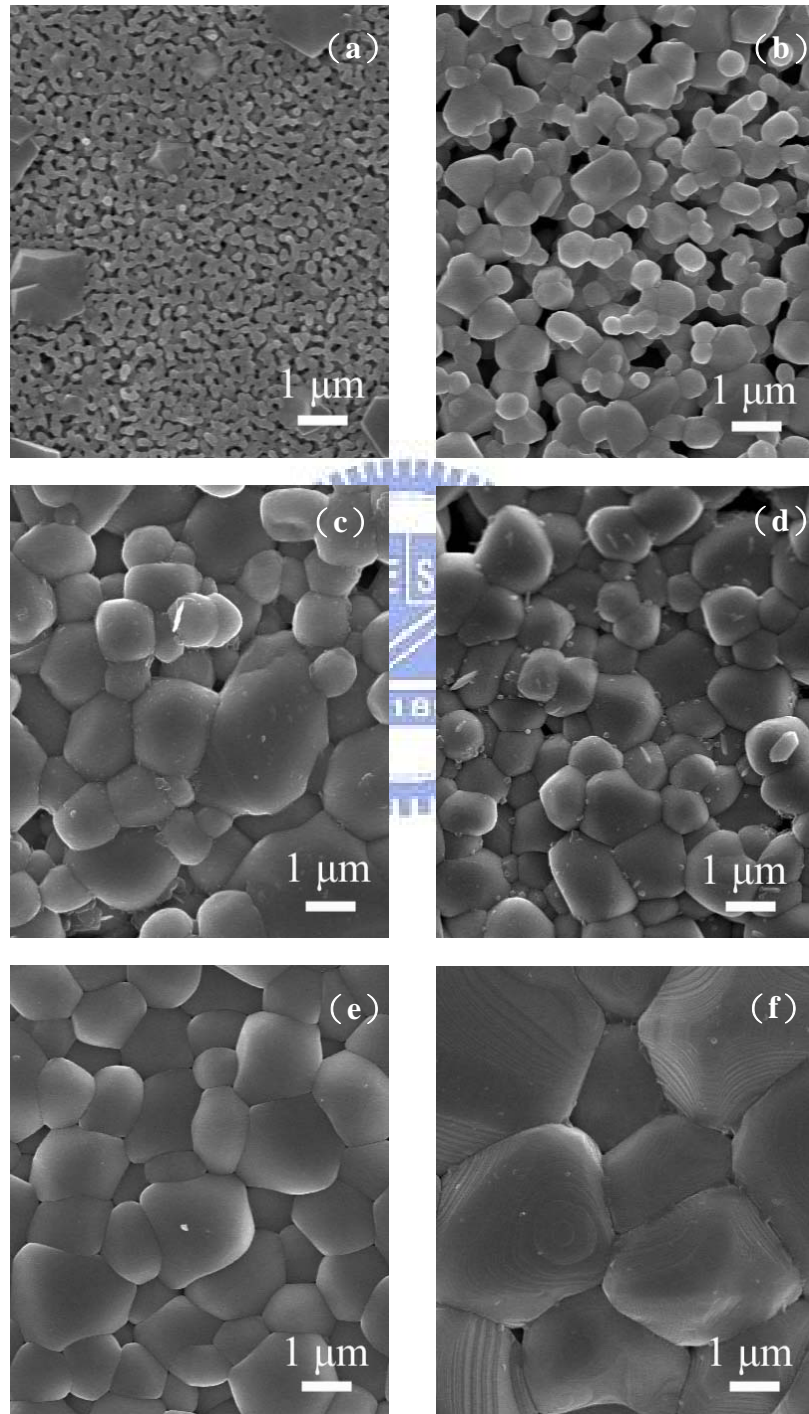


圖 4-12. nm-BTO 試樣經 (a) 700 (b) 800 (c) 900 (d) 1000 (e) 1100 與 (f) 1200°C 、6 小時持溫燒結之表面形貌。

4.3 介電性質分析

圖 4-13、圖 4-14(a)至 4-14(e)分別為不同燒結溫度下之 μm -BTO、nm-BTO、BTC10、BTC6 和 BTC4 試樣 1 kHz 介電常數與介電損失隨量測頻率變化的情形；表 4-2 則為 μm -BTO、nm-BTO 與 BTC 系列之燒結密度與介電性質總整理。實驗結果顯示，介電常數均隨著外加頻率越大而逐漸降低，施加頻率大於 10 MHz 之後，介電常數均下降並呈一平坦曲線，由極化機制可推測此時之空間電荷極化會跟不上外加頻率的變化，導致其極化現象逐漸消失，可能只剩下配向極化、離子極化與電子極化機制，故介電常數下降。

此外，文獻[21-26]指出當晶粒大小約 1 μm 左右時，晶粒尺寸與電偶極晶域的尺寸相近，並且因為 90°晶域壁的厚度變小，導致在單位體積所佔的表面能增加，因而可提升其介電常數，故奈米級試樣之介電常數較微米級試樣之介電常數大。量測頻率 1 kHz 時，nm-BTO 經 1000°C 燒結可得到最高介電常數約 3075，介電損失則約 0.644； μm -BTO 經 1000°C 燒結之介電常數則僅約 959，介電損失則為 0.694。至於 BTC 系列，其介電常數隨摻雜量多寡似乎並沒有太明顯的關係，但是均隨燒結溫度之增加而降低，雖然 800°C 燒結試樣之介電常數雖然呈現最大值 (≈ 7500 至 8000)，但其介電損失介於 1.5 至 3 之間，故在此條件下之試樣已失去電容的特性，屏除 800°C 之實驗結果；而在 900°C 時不但晶粒大小僅約 1 μm 左右（見表 4-1），並且其介電常數較其餘燒結溫度下試樣之介電常數高，因此歸納 BTC 系列的最佳燒結溫度為 900°C。Ang Chen 等人摻雜 10 mol.%之 CeO_2 所能得到最佳介電性之燒結溫度為 1540°C（介電常數 = 3700，介電損失 = 0.1）[10,11]；實驗室過去之成果顯示 nm-BTO 具有最佳介電性之燒結溫度則為 1100°C（介電常數 = 8000，介電損失 = 1.5×10^{-4} ）[39]；將本實驗所得結果和以上之既往研究相比較，說明摻雜 CeO_2 的奈米 BaTiO_3 可降低燒結溫度至 900°C；其中 BTC6 雖然具有最高的介電常數約 6920，但是介電損失卻高達 1.31 左右，也已失去電容的特性，因此最佳摻雜量為 BTC10，其介電常數和介電損失分別約為 5369 以及 0.83。

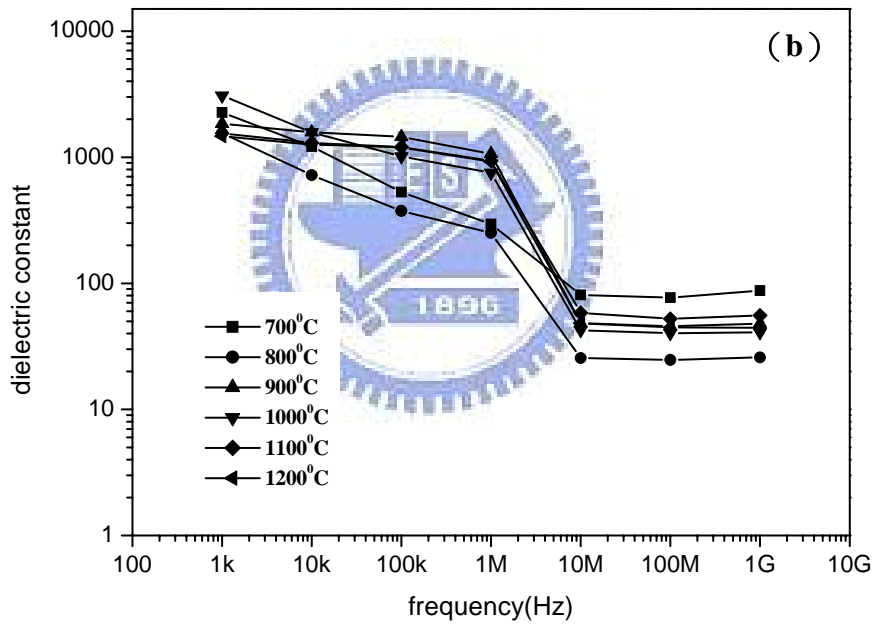
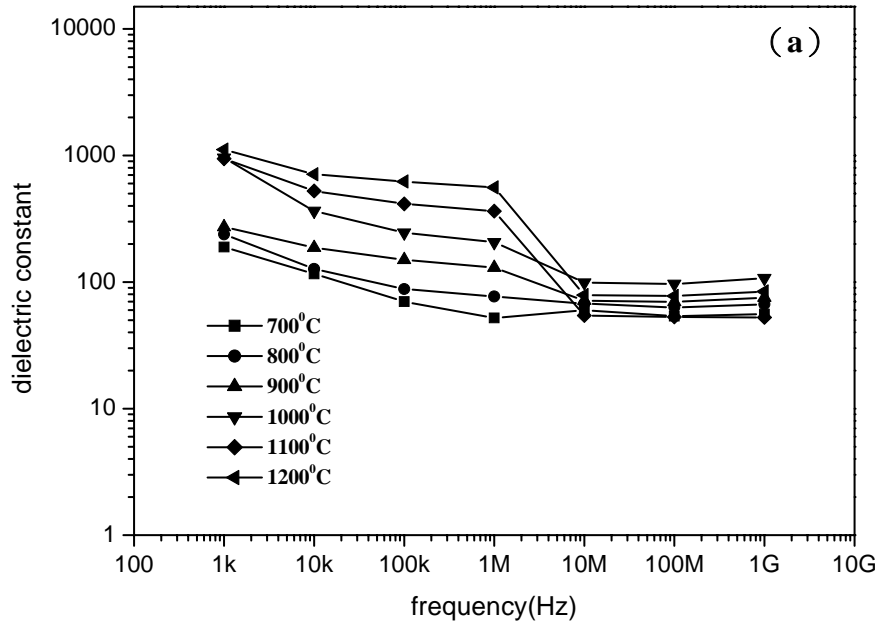


圖 4-13. (a) $\mu\text{m-BTO}$ (b) nm-BTO (c) BTC4 (d) BTC6 (e) BTC10 經不同溫度燒結後之介電常數隨頻率之變化。(下頁續)

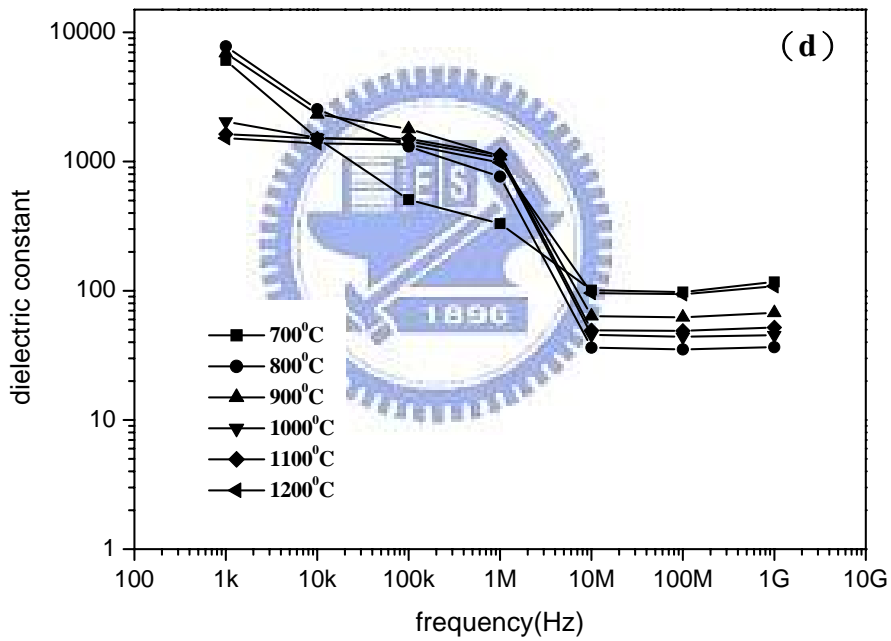
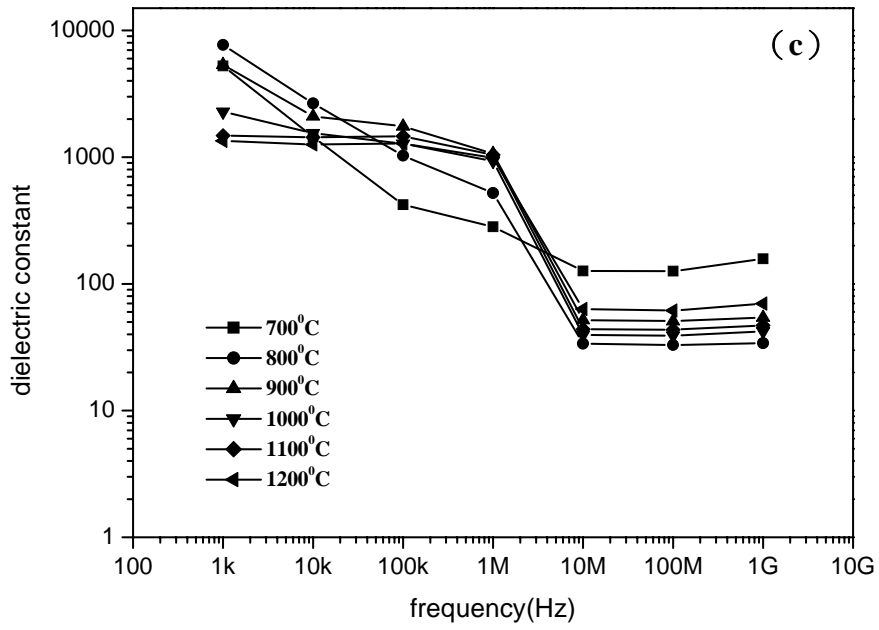


圖 4-13. (a) μm -BTO (b) nm-BTO (c) BTC4 (d) BTC6 (e) BTC10 經不同溫度燒結後之介電常數隨頻率之變化。(下頁續)

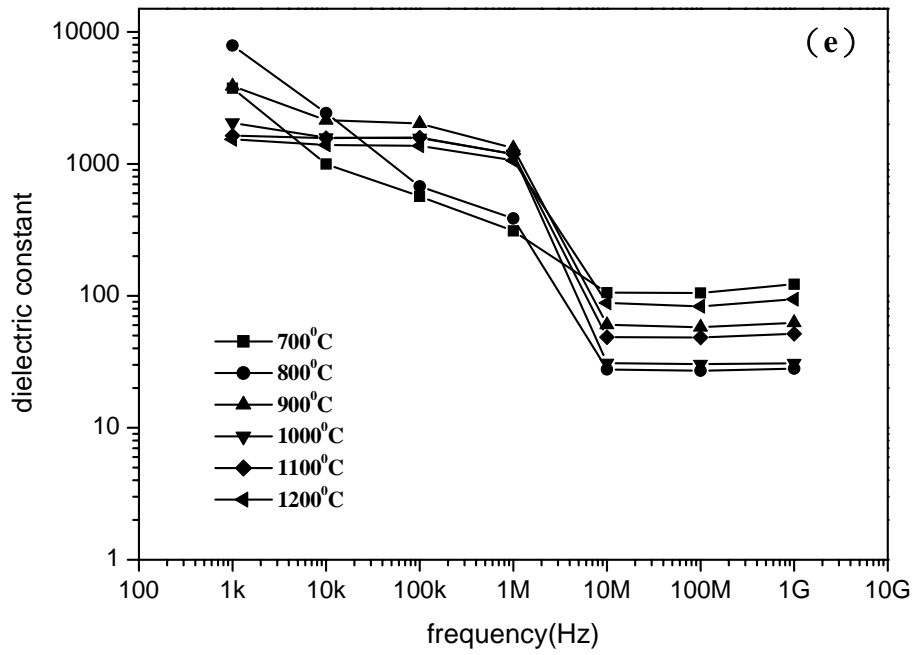


圖 4-13. (a) μm -BTO (b) nm-BTO (c) BTC4 (d) BTC6 (e) BTC10 經不同溫度燒結後之介電常數隨頻率之變化。(續上頁)

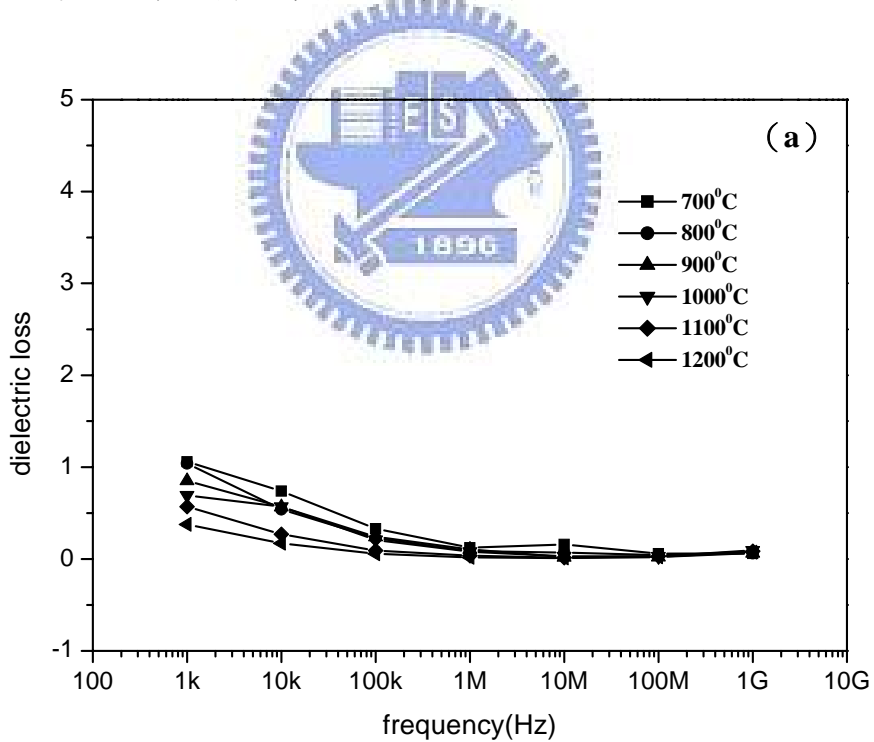


圖 4-14. (a) μm -BTO (b) nm-BTO (c) BTC4 (d) BTC6 (e) BTC10 經不同溫度燒結後之介電損失隨頻率之變化。(下頁續)

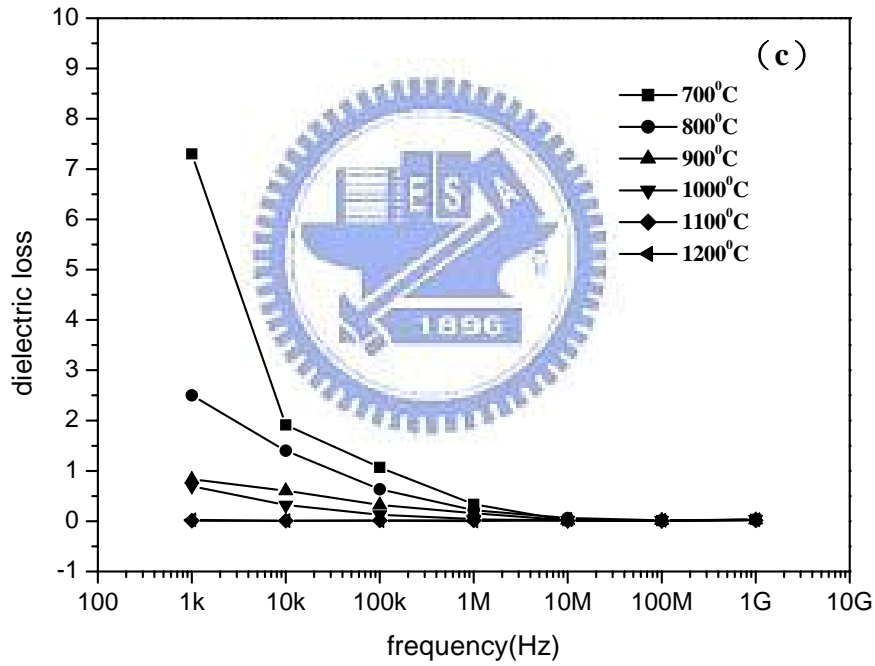
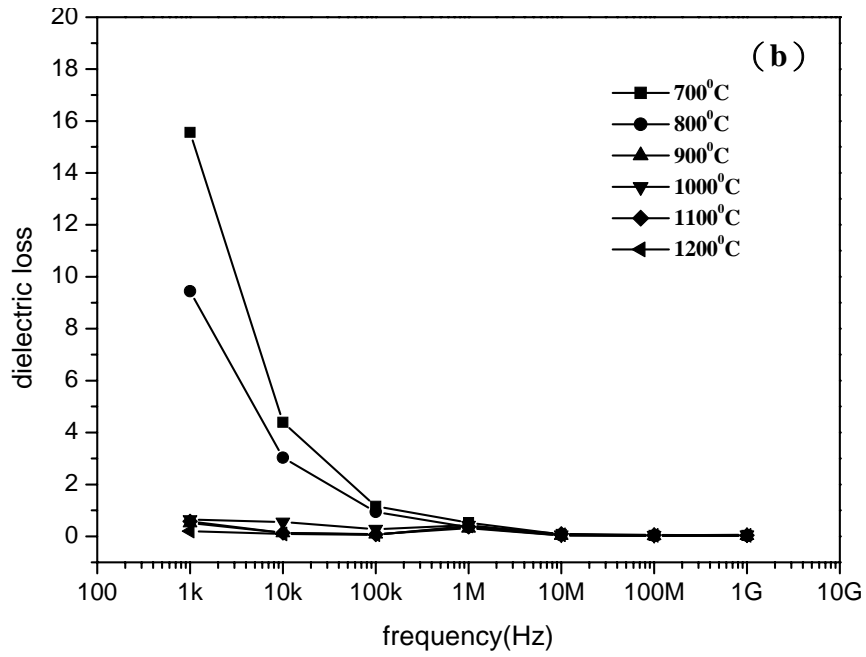


圖 4-14. (a) μm -BTO (b) nm-BTO (c) BTC4 (d) BTC6 (e) BTC10 經不同溫度燒結後之介電損失隨頻率之變化。(下頁續)

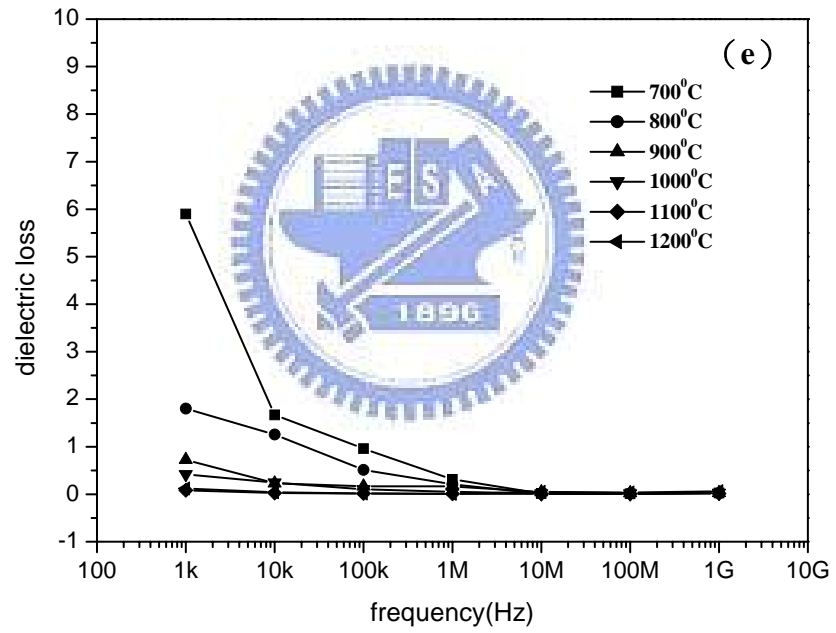
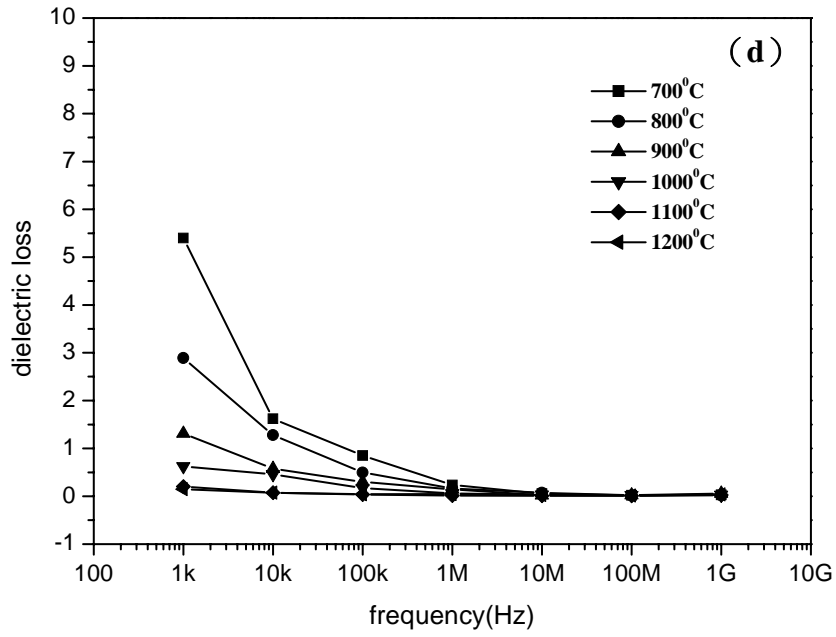


圖 4-14. (a) μm -BTO (b) nm-BTO (c) BTC4 (d) BTC6 (e) BTC10 經不同溫度燒結後之介電損失隨頻率之變化。(續上頁)

表 4-2. μm -BTO、nm-BTO 與 BTC 系列之燒結密度與 1 kHz 介電性質一覽表。

試樣	燒結溫度 (°C)	燒結密度 (%)	介電常數	介電損失
μm -BTO	700	43.5	189	1.06
	800	44.4	238	1.04
	900	45.1	273	0.851
	1000	45.4	959	0.694
	1100	51.1	941	0.57
	1200	66	1113	0.377
nm-BTO	700	49.5	2261	15.56
	800	57.6	1553	9.447
	900	83.3	1844	0.512
	1000	93.8	3075	0.644
	1100	94.3	1548	0.574
	1200	98	1465	0.201
BTC4	700	49.3	3753	5.9
	800	71	7879	1.8
	900	89.1	3888	0.724
	1000	92.6	2049	0.417
	1100	94.5	1636	0.082
	1200	96.3	1534	0.119
BTC6	700	50.3	6066	5.4
	800	71.1	7806	2.89
	900	93.8	6920	1.31
	1000	93.1	2041	0.72
	1100	94.8	1632	0.203
	1200	95.7	1518	0.148
BTC10	700	48.4	5249	7.3
	800	68.4	7693	2.5
	900	90.2	5369	0.83
	1000	89.5	2282	0.696
	1100	93.8	1480	0.01
	1200	95.5	1343	0.026

由上述之結果可知，BTC 系列在 800°C 可得到極高之介電常數，然而其介電損失卻極差。相關文獻[25,40]指出當塊材之孔洞愈多將造成漏電流愈大，進而導致介電損失的增加，而根據之前的實驗量測顯示在 800°C 燒結之試樣密度不高

(約介於 68 至 71%之間), 顯然是因為緻密度不足導致介電損失性質不佳, 故本實驗亦嘗試調整燒結製程條件以提高其緻密度, 由於 900°C 之燒結密度已可達 90%以上, 因此調整方法為先提升至 900°C 使緻密化, 再降溫至 800°C 以抑制晶粒成長, 表 4-1 所列為嘗試調整的燒結製程與試樣對應之介電性質。

表 4-3. BTC6-800°C 修整的燒結製程與對應之介電性質。

升溫速率	燒結製程	介電常數	介電損失
10°C/分鐘	25°C → 900°C/開啓爐門直接降溫 → 800°C/6 小時	4510	1.77
3°C/分鐘	25°C → 900°C/15 分鐘 → 800°C/6 小時	2093	0.428
	25°C → 900°C/30 分鐘 → 800°C/6 小時	2305	0.387
	25°C → 900°C/1 小時 → 800°C/6 小時	2421	0.382
	25°C → 900°C/1.5 小時 → 800°C/6 小時	2566	0.415
	25°C → 800°C/6 小時	7806	2.89

實驗結果顯示, 以上之調整方法均無法有效降低介電損失, 同時又能維持高介電常數; 比較圖 4-15 與圖 4-9 (b) 之 SEM 照片, 發現當溫度升高至 900°C 並持溫一小段時間已造成晶粒的成長, 因此雖然塊材顯得較為緻密, 的確降低了介電損失, 但也因為晶粒成長使介電常數已無法維持如 800°C 時之高。

此外, 圖 4-16 為介電常數隨 CeO₂ 摻雜量的變化趨勢, 之前 XRD 與 TEM 分析顯示 CeO₂ 與 BaTiO₃ 無固溶現象, 故本實驗之 BTC 系列試片如同一 BaTiO₃ 摻雜 CeO₂ 的複合材料, 依據複合材料介電性質的理論, $\epsilon_{\text{composite}} = \epsilon_{\text{BaTiO}_3} V_{\text{BaTiO}_3} + \epsilon_{\text{CeO}_2} V_{\text{CeO}_2}$, 式中 V_{BaTiO_3} 為 BaTiO₃ 之體積分率, V_{CeO_2} 為 CeO₂ 之體積分率, 如果 $\epsilon_{\text{BaTiO}_3} > \epsilon_{\text{CeO}_2}$, 則 $\epsilon_{\text{composite}}$ 應隨 CeO₂ 之添加量增加而降低, 圖 4-16 的結果大致符合此一理論之預測; BTC6 試片出現不合理論預測的結果可能是肇因於介電常數受其它因素 (晶粒大小、燒結溫度等) 影響所致, 此一結果亦與既往研究 (即固溶 CeO₂ 的 BaTiO₃ 之介電常數隨 CeO₂ 之添加量增加而降低) 相符 [9,10]。

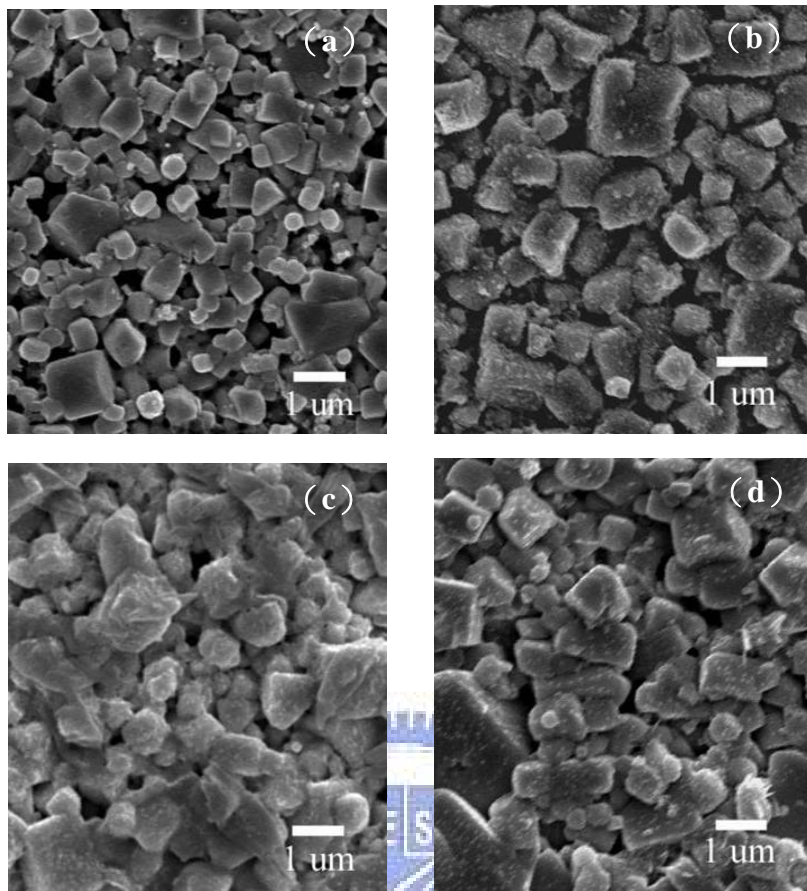


圖 4-15. BTC6 試樣於 900°C 持溫 (a) 15 分鐘 (b) 30 分鐘 (c) 1 小時 (d) 1.5 小時再降溫至 800°C 燒結 6 小時之表面形貌。

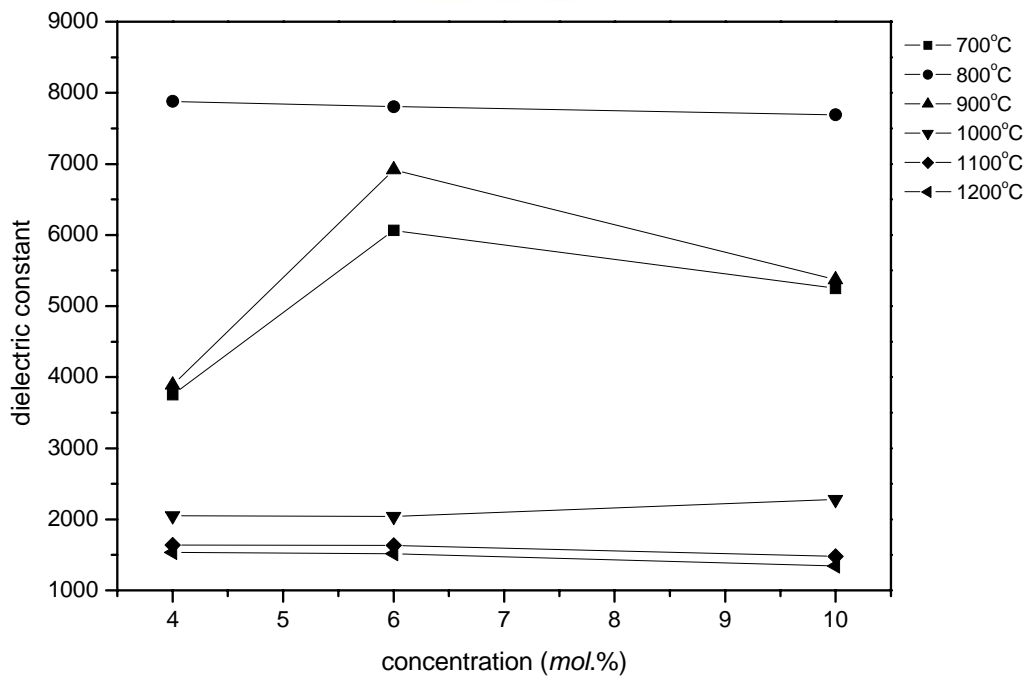


圖 4-16. 介電常數隨 CeO_2 摻雜量之變化趨勢圖。

4.4 T_C 點的量測

當溫度低於 T_C 時， BaTiO_3 為具有自發性極化之 Tetragonal 結構，又熱擾動可幫助永久偶極在外加電場下隨著溫度升高而趨於平行電場方向，因此介電常數隨溫度升高而逐漸增大；當溫度高於 T_C 時， BaTiO_3 便轉變為無自發性極化之 Cubic 結構，因此介電常數便隨著溫度升高而下降，於是在 T_C 點時介電常數趨向無限大（相變化一般稱為奇異點，Singular Point）。圖 4-17 為外加電壓 1 V、施加頻率 1 kHz 時，nm-BTO-1000°C 與 BTC 系列 900°C 試樣之介電常數隨溫度的變化。根據上述之理論，可推測這四個試樣之 T_C 溫度範圍，如表 4-4 所示，由於沒有固溶情況，因此塊材之主要成分仍為 BaTiO_3 ，導致 T_C 沒有太大的偏移狀況；此外，隨著摻雜量的不同，室溫下之介電常數的分佈趨勢也和 4.3.1 節的實驗結果相符。

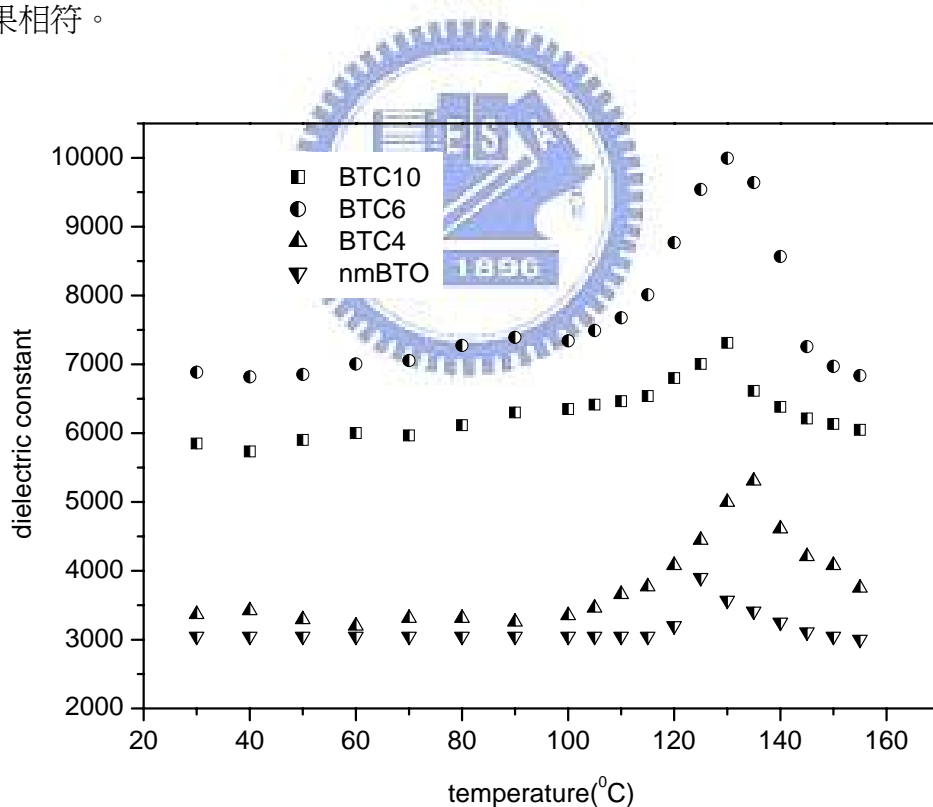


圖 4-17. 具有最佳介電性質之塊材的介電常數隨溫度之變化。

表 4-4. nm-BTO-1000°C 與 BTC 系列 900°C 之 T_C 溫度範圍。

試樣	燒結溫度 (°C)	T_C (°C)
nm-BTO	1000	120 ~ 125
BTC4	900	125 ~ 130
BTC6	900	125 ~ 130
BTC10	900	130 ~ 135

4.5 DSC 之 T_C 測定

圖 4-18 (a) 為 nm-BTO 經 1200°C 燒結之 DSC 圖譜，發現 T_C 前後之基線有偏移的情況發生，因為 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ ，表示 T_C 前後之 C_p 不連續，並根據熱力學原理

$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T}$ ，可知 $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p$ 在 T_C 亦不連續，即此試樣之 Gibbs 自由能隨壓力的二階導數不連續，因此得到 BaTiO_3 在 T_C 的相轉換為二階相變化，並測得其 T_C 為 120.14°C。

圖 4-18 (b) 至 4-18 (d) 則為 BTC 系列經 900°C 燒結之 DSC 圖譜，分別得到 BTC10、BTC6 以及 BTC4 之 T_C 為 123.62、124.45 和 127.83°C。將實驗結果和表 4-4 相比較，發現實際測出來的 T_C 較低，可能因為熱電偶所量測到的溫度和塊材在爐管內的實際溫度有些微差距，造成輸出之訊號可能之延遲所致。

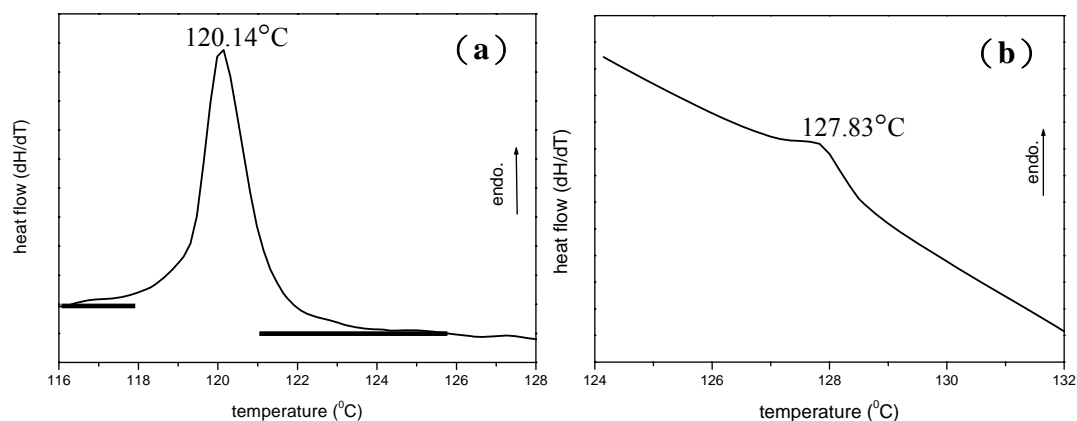


圖 4-18. 經 1200°C 燒結之 (a) nm-BTO 及經 900°C 燒結之 (b) BTC4 (c) BTC6 (d) BTC10 試樣之 DSC 圖譜。(下頁續)

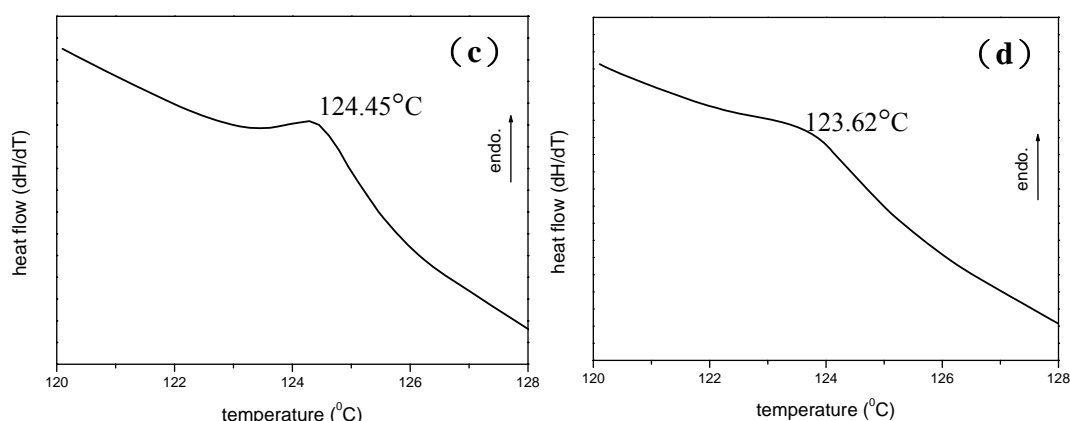


圖 4-18. 經 1200°C 燒結之 (a) nm-BTO 及經 900°C 燒結之 (b) BTC4 (c) BTC6 (d) BTC10 試樣之 DSC 圖譜。(續上頁)

4.6 電滯曲線

4.3.1 節引用了前人研究來說明奈米級塊材之介電常數較微米級塊材大的原因，本實驗亦利用鐵電測試系統觀察極化量對電場的變化。圖 4-19 (a) 和 4-19 (b) 分別為 μm -BTO 與 nm-BTO 之 P - E 曲線圖，而實驗所求得之 E_c 、 P_s 與 P_r 整理如表 4-5 所示。根據前人研究[41]指出晶粒尺寸變小將導致晶界變多，可能會抑制晶域的成長 (Domain Growth)，當晶粒大小約 1 μm 左右時，晶粒尺寸與電偶極晶域的尺寸相近，此時一個晶粒約等於一個晶域，因為晶界是材料中結構不連續 (Structural Discontinuity) 之處，相鄰晶粒間之電偶極之耦合預期較小，相鄰電偶極以反平行之方式排列之機率應較小，粗晶粒之介電材料中相鄰晶域之電偶極因庫倫力之效應，以反平行之方式排列之機率較大，因相鄰電偶極相互抵銷，故材料中之總極化量較小；而細晶粒之介電材料中相鄰晶域之電偶極則因反平行之方式排列之機率應較小，故電偶極間之極化量相互抵銷之機率亦小；也因相鄰電偶極耦合較小，故當施予外加電場時，電偶極較容易呈順電場方向排列，造成巨觀之總極化量較大；表 4-5 顯示 nm-BTO 無論在任何外加電壓下均具有較 μm -BTO 大的 P_s 與 P_r ，合乎前述之理論，表示奈米級塊材之極化量較大，因此介電常數亦較大，此外，根據 Arlt 的論點，此時 nm-BTO 之 90° 晶域壁因厚度較薄，因此在單位體積所佔的表面能增加，故可得到較高的介電常數，亦符合上述

之實驗結果。

表 4-5. μm -BTO 與 nm -BTO 之 E_c 、 P_s 與 P_r 值。

		$+P_s(\mu\text{c}/\text{cm}^2)$	$+P_r(\mu\text{c}/\text{cm}^2)$	$-P_r(\mu\text{c}/\text{cm}^2)$	$+E_c(\text{kV}/\text{cm})$	$-E_c(\text{kV}/\text{cm})$
4V	μm -BTO	0.452	0.087	-0.101	0.002	-0.005
	nm -BTO	0.757	0.263	-0.29	0.006	-0.009
8V	μm -BTO	0.925	0.18	-0.213	0.004	-0.01
	nm -BTO	1.531	0.534	-0.592	0.013	-0.019
12V	μm -BTO	1.413	0.284	-0.329	0.006	-0.016
	nm -BTO	2.307	0.796	-0.903	0.021	-0.028
16V	μm -BTO	1.903	0.394	-0.453	0.009	-0.022
	nm -BTO	3.083	1.117	-1.184	0.026	-0.037
20V	μm -BTO	2.309	0.497	-0.597	0.012	-0.027
	nm -BTO	3.718	1.27	-1.498	0.035	-0.045

本實驗亦針對 BTC4 系列進行 $P-E$ 曲線之量測，以驗證所測得之介電常數隨燒結溫度降低而升高的實驗趨勢，結果如圖 4-20 所示。表 4-6 為此系列所量測得到之 E_c 、 P_s 與 P_r 的數據整理，其中 800 以及 900°C 的塊材量測出來之 P_r 均比 P_s 大，可能因為塊材的燒結密度不夠緻密導致漏電流過大，造成塊材之鐵電性質崩潰而不具參考價值，因此未將數據與圖示列出；而由 1000 至 1200°C 的實驗數據可看出極化量會隨著燒結溫度降低而有逐漸增大的趨勢，此結果和介電常數隨燒結溫度之變化的趨勢是相呼應的。

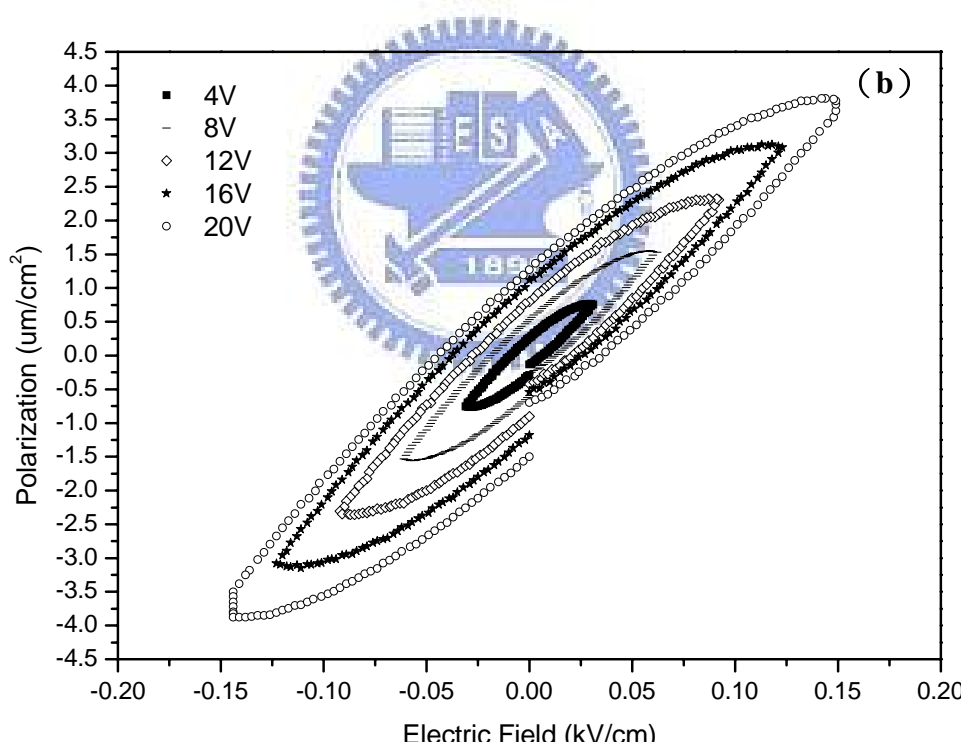
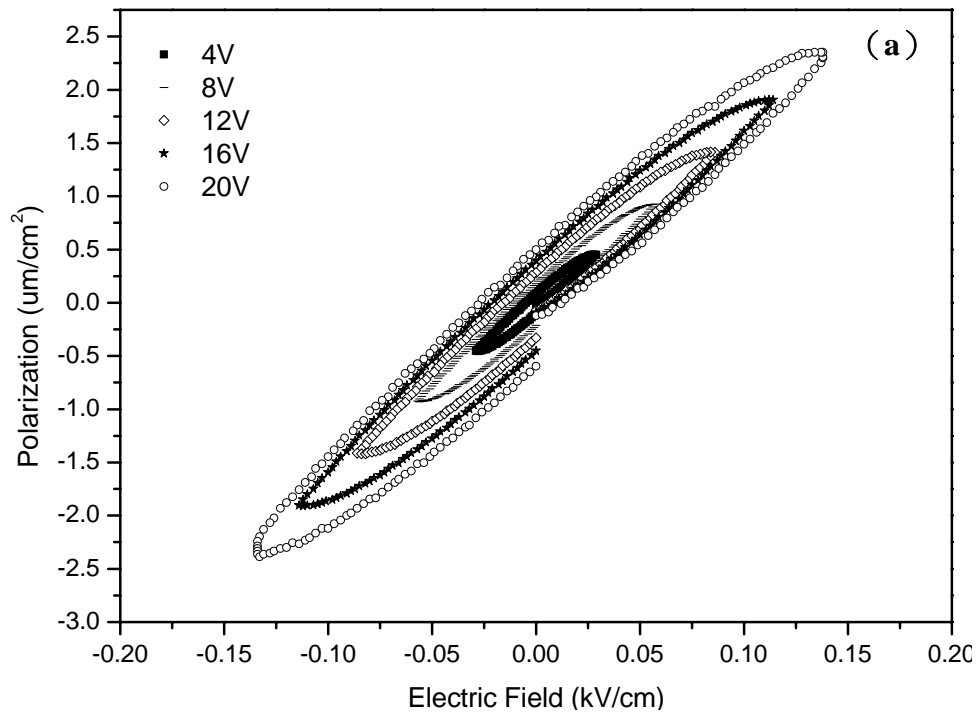


圖 4-19. 經 1000°C 燒結之 (a) μm -BTO (b) nm-BTO 之 P - E 曲線圖。

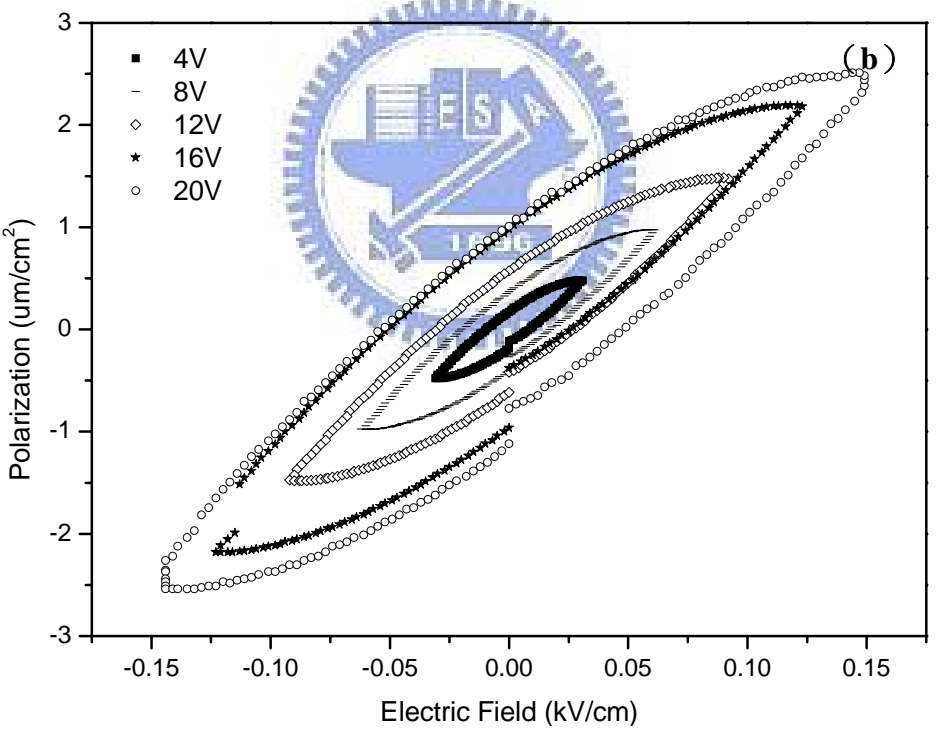
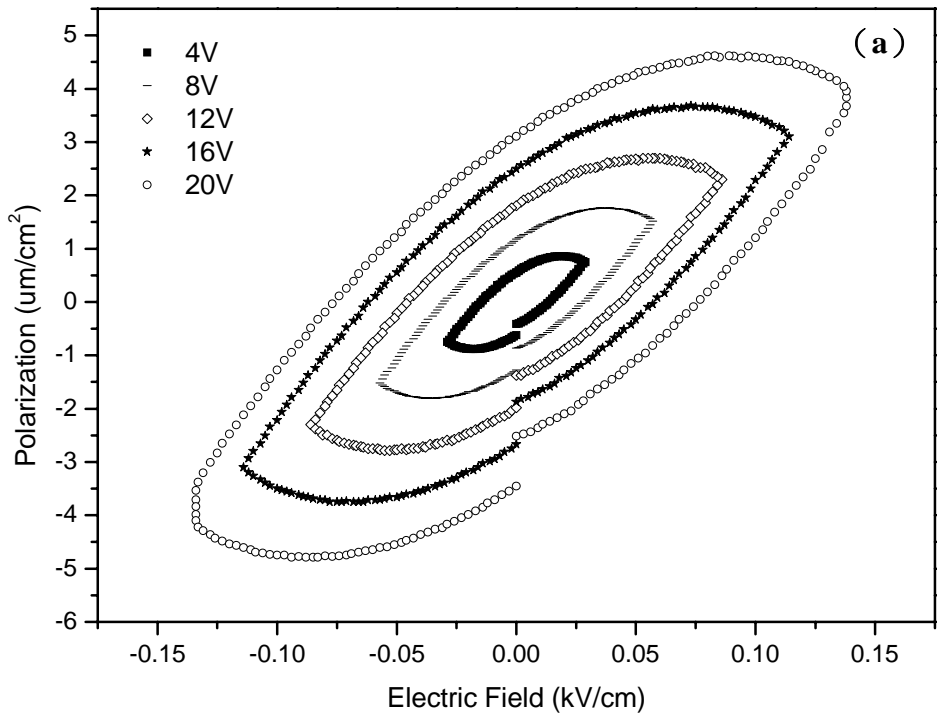


圖 4-20. 經 (a) 1000 (b) 1100 (c) 1200°C 燒結之 BTC4 試樣 P - E 曲線圖。(下頁續)

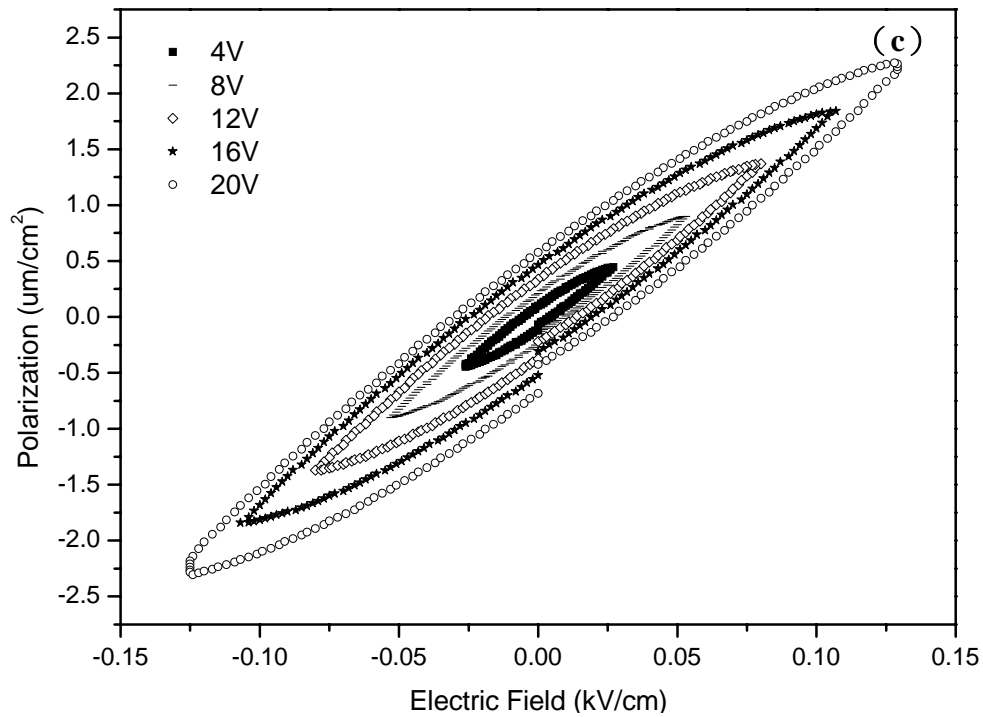


圖 4-20. 經 (a) 1000 (b) 1100 (c) 1200°C 燒結之 BTC4 試樣 P - E 曲線圖。(續上頁)

表 4-6. BTC4 塊材之 E_c 、 P_s 與 P_r 的比較。

	燒結溫度(°C)	+ P_s ($\mu\text{c}/\text{cm}^2$)	+ P_r ($\mu\text{c}/\text{cm}^2$)	- P_r ($\mu\text{c}/\text{cm}^2$)	+ E_c (kV/cm)	- E_c (kV/cm)
4V	1000	0.749	0.562	-0.621	0.014	-0.015
	1100	0.478	0.173	-0.188	0.008	-0.01
	1200	0.446	0.099	-0.113	0.004	-0.006
8V	1000	1.516	1.176	-1.275	0.028	-0.03
	1100	0.974	0.369	-0.402	0.017	-0.02
	1200	0.901	0.211	-0.235	0.009	-0.012
12V	1000	2.3	1.804	-1.983	0.043	-0.046
	1100	1.474	0.573	-0.616	0.027	-0.031
	1200	1.371	0.339	-0.373	0.014	-0.018
16V	1000	3.099	2.493	-2.672	0.058	-0.062
	1100	2.179	0.981	-0.962	0.026	-0.051
	1200	1.842	0.464	-0.522	0.019	-0.025
20V	1000	3.835	3.106	-3.45	0.076	-0.076
	1100	2.441	1.008	-1.12	0.048	-0.054
	1200	2.239	0.576	-0.684	0.027	-0.03

第五章

結 論

本研究探討添加 CeO_2 對 BaTiO_3 之介電性質與微觀結構之影響，綜合前述之實驗結果之結論如下：

- (1) XRD 分析顯示經 700 至 1200°C 燒結之 BTC 試樣中並沒有產生固溶現象， CeO_2 係以 Cubic 結構存在於 Tetragonal 結構之 BaTiO_3 基材內；TEM 觀察亦顯示相同的結果。
- (2) 由 nm-BTO 和 BTC 系列塊材之微觀結構觀察顯示，nm-BTO 之晶粒大小隨燒結溫度升高會有大幅度的成長，尤其當燒結進入了末期階段（1000 至 1200°C），其晶粒大小迅速地由 1.6 μm 成長至 4 μm ；BTC 系列之晶粒成長較為緩和，其晶粒大小約在 2 μm 以內，晶粒大小隨溫度變化較小的試樣為 BTC6；整體而言，BTC 系列與 nm-BTO 的燒結行為大致相同，添加 CeO_2 對 BaTiO_3 在燒結中期之緻密化並無明顯之影響；在燒結溫度大於 1200°C 時，添加 CeO_2 具有抑制晶粒成長的功能。
- (3) BTC 系列試樣之介電性質量測結果顯示，隨著燒結溫度越低則介電常數越高， $P-E$ 曲線量測亦驗證此一結果；但低燒結溫度所得試樣之緻密度不足，反而造成介電損失過高。歸納介電性質量測之結果，900°C 燒結之 BTC 系列介電性質最佳（BTC10：介電常數 = 5369；介電損失 = 0.83），與 nm-BTO 之性質（介電常數 = 1844；介電損失 = 0.512）比較， CeO_2 的添加可降低 BaTiO_3 之燒結溫度並改善介電性質；SEM 結果發現 BTC10 試樣之晶粒大小僅約 1 μm 左右，相對理論密度為 90 至 93%，亦符合理論推測優良介電常數之條件。
- (4) 介電常數隨溫度變化的量測與 DSC 分析確定 BaTiO_3 在 T_c 之相轉換為二階相變化；所得之 nm-BTO、BTC4、BTC6 以及 BTC10 之 T_c 依序為

120.14、127.83、124.45 和 123.62°C，故 CeO_2 的添加對 T_C 值無明顯影響。

- (5) $P-E$ 曲線圖可知道 nm-BTO 之極化量 P_r 或 P_s 均較 $\mu\text{m-BTO}$ 大，故 nm-BTO 具有較 $\mu\text{m-BTO}$ 高之介電常數。其成因推測可能為：粗晶粒試樣中相鄰晶域之電偶極因庫倫力之效應，以反平行之方式排列之機率較大，因相鄰電偶極相互抵銷，故材料中之總極化量較小；而細晶粒試樣中，晶粒尺寸小於晶域尺寸，因晶界為結構不連續之處，故相鄰晶粒之電偶極耦合較小，故以反平行之方式排列之機率應較小，故電偶極間之極化量相互抵銷之機率亦小，造成巨觀之總極化量較大；也因相鄰電偶極耦合較小，故當施予外加電場時，電偶極較容易呈順電場方向排列，故細晶粒試樣有較高之介電常數。



第六章

未來研究與展望

本實驗發現 CeO_2 即使沒有和 BaTiO_3 產生固溶，雖然無法抑制晶粒成長，但仍具有降低燒結溫度的效果，在 800°C 時雖然得到極高的介電常數，但是由於其介電損失超過 1 而失去了電容的實用性，因此如何控制試樣晶粒大小在只有數百個奈米且能獲得高緻密度結構的燒結製程是未來應努力的方向，使用 Tetragonal 的 BaTiO_3 作為起始基材較 Cubic 結構之 BaTiO_3 已知能有抑制晶粒成長的效果 [42][43]，未來或可嘗試之；又本實驗嘗試過將燒結溫度提高至 900°C 再降溫至 800°C 以達到緻密化效果，但也因為造成晶粒成長而無法有效改善其介電率，所以將來可嘗試利用熱壓燒結法以求達到此目的。

此外，為求實驗系統之完整性，應試驗添加 Ce_2O_3 對 BaTiO_3 之電氣性質與微觀結構的影響，但是在本實驗的進行過程中無法購得 Ce_2O_3 粉末，而無法比較兩者之間的差異，因此將來應可嘗試利用 Sol-gel 法自行合成 $(\text{Ba,Ce})\text{TiO}_3$ 粉末，並進行同樣的實驗流程，使得添加鈰系列的系統能更為完善。

參考文獻

1. 邱碧秀，*電子陶瓷材料*，徐氏基金會，(1992)，461-464 頁。
2. 汪建民主編，“介電陶瓷”，*陶瓷技術手冊*，中華民國粉末冶金協會，(1999)。
3. Kahn M., “Influence on Grain Growth on Dielectric Properties of Nb-doped BaTiO₃”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(1971), p.455-457.
4. Yamaji A., Enomoto Y., Kinoshita K. and Murakami T., “Preparation, Characterization, and Properties of Dy-doped Small-grained BaTiO₃ Ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(1977), p.97-101.
5. 吳朗編著，“高 K 型介電陶瓷”，*電子陶瓷：介電陶瓷*，全欣科技圖書，(1994)。
6. D. Makovec, Z. Samardaija and D. Kolar, “Solid Solubility of Cerium in BaTiO₃”, *J. Solid State Chem.*, **123**(1995), p. 30-38.
7. J. P. Guha and D. Kolar, “Subsolidus Equilibria in the System BaO-CeO₂-TiO₂”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(1973), p.5-6.
8. M.A.A. Issa, N.M. Molokhia and Z.H. Dughaish, “Effect of Cerium Oxide (CeO₂) Additives on the Dielectric Properties of BaTiO₃ Ceramics”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **16**(1983), p.1109-1114.
9. Ang Chen, Yu Zhi, Jing Zhi, P.M. Vilarinho and J.L. Baptista, “Synthesis and Characterization of Ba(Ti_{1-x}Ce_x)O₃ Ceramics”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **17**(1997), p.1217-1221.
10. Zhi Jing, Zhi Yu and Chen Ang, “Crystalline Structure and Dielectric Properties of Ba(Ti_{1-y}Ce_y)O₃ Ceramics”, *J. Mater. Sci.*, **38**(2003), p.1057-1061.
11. Zhi Jing, Zhi Yu and Chen Ang, “Crystalline Structure and Dielectric Behavior of (Ce,Ba)TiO₃ Ceramics”, *J. Mater. Res.*, **17**(2002), p.2787-2793.

12. Marin Cernea, Odile Monnereau, Philip Llewellyn, Laurence Tortet and Carmen Galassi, "Sol-Gel Synthesis and Characterization of Ce Doped-BaTiO₃", *J. Europ. Ceram. Soc.*, **26**(2006), p.3241-3246.
13. 陳皇鈞譯著, "介電性質", *陶瓷材料概論*, 下冊, 曉園出版社, (1988)。
14. 林振華編譯, "高介電常數材料", *電子材料*, 全華科技圖書, (2001)。
15. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, (1975).
16. L.L. Hench and J.K. West, "Nonlinear Dielectrics", *Principles of Electronic Ceramics*, John Wiley & Sons, New York, (1990).
17. F. Valdivieso, M. Pijolat, and M. Soustelle, "Kinetic Study of a Solid State Synthesis of Barium Titanate", *Chemical Engineering Science*, **51**(1996), p.2535-2540.
18. 陳碧義, "內埋式被動元件材料塗料分散配製技術", *材料會訊第 12 卷三期*, 中國材料科學學會出版委員會, (2005), 30-31 頁。
19. G. Arlt and P. Sasko, "Domain Configuration and Equilibrium Size of Domains in BaTiO₃ Ceramics", *J. Appl. Phys.*, **51**(1980), p.4956-4960.
20. A.J. Moulson and J.M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, and Application*, Chapman & Hall, (1990), p.18-20.
21. G. Arlt, "Twinning in Ferroelectric and Ferroelastic Ceramic: Stress Relief", *J. Mater. Sci.*, **25**(1990), p.2655-2666.
22. E.A. Little, "Dynamic Behavior of Domain Walls in Barium Titanate", *Phys. Rev.*, **98**(1955), p.978-984.
23. W.R. Buessem, L.E. Cross and A.K. Goswami, "Phenomenological Theory of High Permittivity in Fine-grained Barium Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(1966), p.33-36.
24. W.R. Buessem, L.E. Cross and A.K. Goswami, "Effect of Two-dimensional

- Pressure on the Permittivity of Fine- and Coarse-grained Barium Titanate ”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(1966), p.36-39.
25. H. Kniepkamp and W. Heywang, “Depolarization Effects in Polycrystalline BaTiO₃”, *Z. Angew. Phys.*, **6**(1954), p.385-390.
26. Yoshihiro Hirata, Akihiko Nitta, Soichiro Sameshima and Yoshitaka Kamino, “Dielectric Properties of Barium Titanate Prepared by Hot Isostatic Pressing”, *Materials Letter*, **29**(1996), p.229-234.
27. G. Arlt, D. Hennings and G. de With, “Dielectric Properties of Fine-grained Barium Titanate ceramics”, *J. Appl. Phys.*, **58**(1985), p.1619-1625.
28. 蔣國璋, “鈮摻雜之鈹鈦氧塊材與薄膜之研究”, 東華大學, 碩士論文, 民國 95 年。
29. D.A. Porter and K.E. Easterling, *Phase Transformation in Metals and Alloys*, 2nd ed., Chapman & Hall, (1992), p.358-361.
30. 楊慧德編著, “單程份系統的相變化與相平衡”, 冶金熱力學第四版, 鼎茂圖書, (2003)。
31. Kenji Uchino, *Ferroelectric Devices*, Marcel Dekker, (2000), p.38-40.
32. A.S. Chaves, F.C.S. Barreto and R.A. Nogueira, “Thermodynamics of an Eight-site Order-disorder Model for Ferroelectrics”, *Phys. Rev. B*, **13**(1976), p.207-212.
33. Randall M. German, “Introduction to Sintering”, *Sintering Theory and Practice*, John Wiley & Sons, New York, (1996).
34. M.N. Rahaman, “Theory of Solid-state and Viscous Sintering”, *Ceramic Processing and Sintering*, 2nd ed., Marcel Dekker, (2003).
35. Michael E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*, Chapman & Hall, New York, (1988), p.30-38.
36. Kuo-Liang Ying, Tsung-Eong Hsieh and Yi-Feng Hsieh, “Colloidal Dispersion of

- Nano-scale ZnO Powders Using Amphibious and Anionic Polyelectrolytes”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, accepted.
37. Zhe Zhao, Vincenzo Buscaglia, Massimo Viviani, Maria Teresa Buscaglia, Liliana Mitoseriu, Andrea Testino, Mats Nygren, Mats Johnsson and Paolo Nanni, “Grain-size Effects on the Ferroelectric Behavior of Dense Nanocrystalline BaTiO₃ Ceramics”, *Phys. Rev. B*, **70**(2004), p.024107.
 38. J.W. Edington, *The Operation and Calibration of the Electron Microscopy vol.1-5*, Philips Technical Library, (1985), p.9; *ibid*, p.80.
 39. Kuo-Liang Ying and T.-E. Hsieh, “Sintering Behavior and Dielectric Properties of Nanocrystalline Barium Titanate”, *Mat. Sci. and Eng. B*, accepted.
 40. 吳振名，高介電常數二氧化鈦薄膜之研製，國科會計畫，民國 90 年。
 41. Xiangyun Deng, Xiaohui Wang, Hai Wen, Liangliang Chen, Lei Chen, and Longtu Li, “Ferroelectric Properties of Nanocrystalline Barium Titanate Ceramics”, *Appl. Phys. Letters*, **88**(2006), p.252905.
 42. Weidong Zhu, Sheikh A. Akbar, Reza Asiaie and Prabir K. Dutta, “Sintering and Dielectric Properties of Hydrothermally Synthesized Cubic and Tetragonal BaTiO₃ Powders”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**(1997), p.214-221.
 43. Huarui Xu and Lian Guo, “Tetragonal Nanocrystalline Barium Titanate Powder: Preparation, Characterization, and Dielectric Properties”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**(2003), p.203-205.