

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 块材和薄膜的巨介电常数*

赵彦立¹⁾ 焦正宽¹⁾²⁾ 曹光阜¹⁾

¹⁾ 浙江大学物理系 杭州 310027)

²⁾ 台州学院物理系 临海 317000)

(2002 年 7 月 12 日收到, 2002 年 10 月 31 日收到修改稿)

用固相反应法和脉冲激光沉积(PLD)制备了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 块材和薄膜, 获得了相对介电常数 ϵ' (1kHz, 300K) 高于 14000 的介电特性, 是目前该体系最好的结果. 报道了(001)取向高质量 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 外延薄膜及其介电性质. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 相对介电常数 ϵ' 在 100—300K 温度范围内基本保持恒定, 稳定性好. 基于跳跃电导模型, 对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 薄膜介电电导的频率依赖关系作了合理解释.

关键词: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, 巨介电常数, PLD

PACC: 7340R, 7755, 7780

1. 引言

器件的超高速、高密度和小型化一直是驱动信息技术不断发展的动力. 以电容器作为动作元件的记忆器件, 其小型化程度最终取决于铁电材料的相对介电常数 ϵ' . 寻找高稳定性的铁电材料, 长期以来一直是人们追求的目标. Subramanian 等人报道了具有高介电常数的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 材料^[1]. 这种材料在 1kHz 交流电场作用下, ϵ' 可达 12000, 在 100K 到室温甚至更高的温度范围内, 这个数值基本不变; Homes 等人发现, 单晶样品低频相对介电常数 ϵ' 可达 $10^{5[2]}$. 而高质量 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 外延薄膜及其介电性质和影响因素还需进一步研究^[3]. 本文采用 PLD 方法制备了具有类钙钛矿结构的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 薄膜, 并进一步研究了其介电特性及损耗机理. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 块材和薄膜优异的介电特性显示这类材料有可能成为一种信息存储器件更新换代最现实的候选材料.

2. 实验方法

本实验所用的样品采用常规的粉末烧结工艺制备. 以纯度为 99.9% 的粉末为原料, 把符合化学配

比的 CaCO_3 , CuO 和 TiO_2 混合并充分研磨后, 在 1000℃ 左右预烧 8h, 重新研磨, 并压成直径为 1cm, 厚度约为 2.5mm 的圆片, 在空气中 1100℃ 左右的条件下焙烧 26h, 缓慢降温到室温. 为了便于测量, 在高质量的单晶衬底 LaAlO_3 上, 采用 PLD 方法, 顺序生长 Ag, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 和 Ag 三层薄膜, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 薄膜位于金属电极 Ag 膜中间, 构成一种夹心结构. 背电极 Ag 膜典型制备工艺过程为: 在 10^{-4} Pa 的高真空背景下, 衬底加热到 600℃, 激光能量密度约为 $1.5\text{J}/\text{cm}^2$, 脉冲频率为 6Hz, 沉积时间 40min; $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的典型制备条件为: 在高真空背景下, 衬底加热到 750℃, 氧气压在 50Pa, 脉冲频率为 6Hz, 沉积时间为 60min; Ag 和 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 薄膜的厚度约为 500 和 2000nm 左右. 为了防止 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 薄膜在制备其上表面电极时氧含量发生变化, 作为上表面电极 Ag 薄膜的制备同样是在高真空下, 与背电极制备相比, 惟一的改变是把衬底温度降低到 200℃.

本实验采用 ZL5 型智能 LCR 测量仪直接测量样品电容和介电损耗, 电桥的基本精确度为 0.05%, 温度范围为 80—300K. 为了比较, 利用锁相放大器灵敏度高、抗干扰性强的优点^[4], 实验中部分样品同时采用 LCR 仪和 Model 5210 型锁相放大器两种方法进行测量. 在实验误差允许的范围内, 两种

* 国家重点基础研究专项经费和自然科学基金(批准号: 10274070)资助的课题.

测量方法给出的数据基本一致。

3. 实验结果和讨论

1979 年,Bochu 等人采用中子衍射的方法精确地测定了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的晶体结构^[5]。简单地讲, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 具有类钙钛矿结构,属于 $Im\bar{3}$ (No. 204) 空间群。在单胞中各原子坐标为: $\text{Ca}(0\ 0\ 0)$; $\text{Cu}(0\ 1/2\ 1/2)$; $\text{Ti}(1/4\ 1/4\ 1/4)$; $\text{O}(0.3038\ 0.1797\ 0)$ 。x 射线衍射(XRD)和拉曼散射测量已经证明^[6],即使冷却到 35K,也不发生任何长程结构相变。 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 铁电相结构示意图如图 1 所示。为了便于观察,图中详细标注了不同位置的各个原子。与通常的钙钛矿结构铁电体类似^[7],Ti 原子处于氧原子构成的八面体的中心,Cu 原子通过 4 个键与 O 原子相连,而 Ca 与 O 没有形成化学键。图中共显示 16 个这样的八面体。

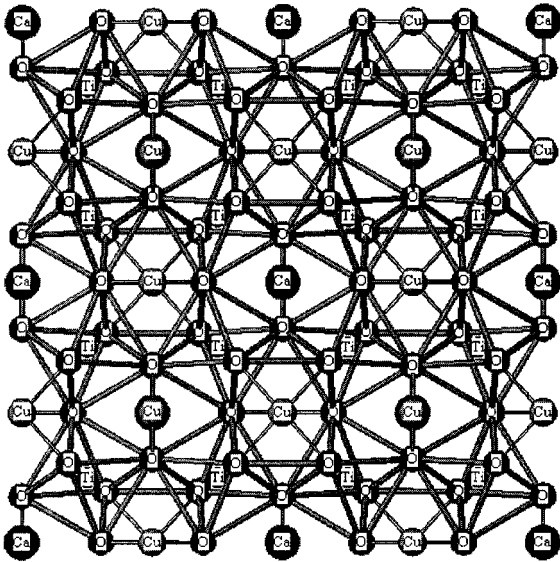


图 1 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的铁电相结构

图 2 给出了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 块材和薄膜的室温 XRD 曲线。在插图中比较了薄膜和块材(004)衍射谱,薄膜和块材的衍射谱半宽分别为 0.30° 和 0.28° 。用固态反应方法制备的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 块材和用 PLD 方法制备的外延薄膜 XRD 衍射结果与标准数据基本符合。薄膜与块材相比,衍射峰位置向大角度方向偏移。据我们所知,这是具有高度择优取向的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 外延薄膜的最好结果^[3]。

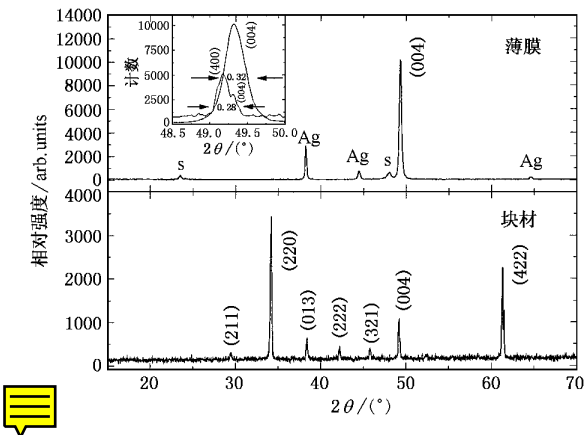


图 2 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 薄膜和块材的 XRD 曲线 (S 表示来自衬底 LaAlO_3 的衍射峰,Ag 表示来自银电极的衍射峰,插图是块材和薄膜(004)衍射谱的比较)

图 3 给出了块材和薄膜相对介电常数 ϵ' 随温度的变化关系。1kHz 频率下在温度为 100—300K 范围内,块材 ϵ' 基本保持在 14000 附近不变。这个数值高于文献的报道^[6]。在同样的频率和温度范围内,薄膜的介电常数值高达 14700,高于块材的数值。在 BaTiO_3 材料中,所报道的薄膜的介电常数值通常远低于块材的数值^[8],而在我们的实验中,却得到了介电常数高于块材的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 薄膜材料。我们认为择优取向的薄膜在外电场作用下,可以使偶极子择优排列,所以介电常数很大。类似地,文献报道的单晶的介电常数值^[2]比块材^[1]几乎大一个数量级,也可以为判断这个问题提供证据。

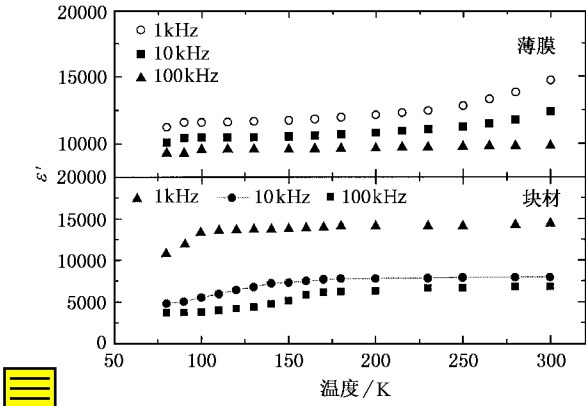


图 3 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 薄膜和块材不同频率相对介电常数 ϵ' 随温度的变化

对于 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的巨介电常数特性及其反常温度依赖关系的理解,首先从典型的铁电材料 BaTiO_3 的原子结构得到启示^[7]。目前普遍认为

BaTiO₃ 晶体的自发极化是由 Ti 离子的位移引起的. BaTiO₃ 晶体属于钙钛矿结构, Ti 离子处于氧的八面体中央, Ba 则处在 8 个氧八面体间隙里. 研究发现, 在 BaTiO₃ 晶体中, 晶格常数为 $a = 0.401\text{nm}$ (稍高于 120°C), Ti 与氧离子之间的距离是 0.2005nm , 而钛与氧离子的半径之和为 $r = r_{\text{Ti}} + r_{\text{O}} = 0.064\text{nm} + 0.132\text{nm} = 0.196\text{nm}$. 这表明 Ti 与氧离子之间的距离比钛与氧离子的半径之和大, Ti 离子有条件在八面体中位移, 从而诱发铁电相变. 与上述材料相比, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 具有更大的内应力. 有人做过计算^[1], 如果假设 Ti—O 和 Cu—O 键间距均为 0.196nm (钛与氧离子的半径之和为 $r = r_{\text{Ti}} + r_{\text{O}} = 0.064\text{nm} + 0.132\text{nm}$) 并且 Ti—O 八面体不发生畸变, 由计算得单胞边长为 0.7383nm , Ca—O 距离为 0.261nm . 实验测得的相应数值分别为 0.7391nm 和 0.2604nm . 而基于离子半径计算得到的 Ca—O 距离为 0.272nm . 因此对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 来说, Ca^{2+} 占据晶格位置显得太“拥挤”了, 这就使整个 Ti—O 键处于很大的应力状态下, 增加了 TiO_6 八面体的极化率. 综上所述, 从原子结构的角度, 我们分析了可能引起 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 巨大介电常数的原因. 和在 BaTiO_3 ($Pm3m$, 顺电相) 中相比, 在 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 中 Ti^{4+} 的对称性降低, 使其沿三重轴的运动实际上是 4 个不同的方向, 这是在这种材料中很宽温度范围内没有观察到铁电相变的原因.

XRD 研究表明, 薄膜与块材相比, 衍射峰位置向大角度方向偏移, 这种偏移表明薄膜的晶格常数比块材小. 由上面讨论可知, 与块材相比, 薄膜中应该存在更大的内应力, 这样在我们的实验中观察到薄膜的巨介电常数特性就不难理解.

为了进一步分析 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 薄膜的损耗机理, 图 4 给出了薄膜相对介电常数 ϵ' 随频率的变化曲线. 介电常数 ϵ' 在低频时急剧增大, 意味着存在界面极化^[9-11]. 在电场作用下电荷载流子迁移必然受到 Ag 电极和 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 薄膜之间形成的界面的影响. 这种影响会导致界面极化^[12,13]. Argall 等人研究了 Al 和 Au 两种不同电极材料对氧化铝薄膜电容对频率依赖性的影响, 证明了这种界面极化会导致低频区介电常数 ϵ' 的增加^[14]. 并且发现在低频区介电常数 ϵ' 随着频率的增加而降低, 在高频区达到一个常数值, 这种现象与 Goswami^[15] 等人提出的模型相符合. 当然, 介电常数对频率的这种依赖关系, 也可能是由于三种极化机制, 即电子位移, 离子位移和取

向极化在低频下均起作用, 而在高频条件下, 则只有电子位移和离子位移起作用, 取向极化很难出现所致^[7].

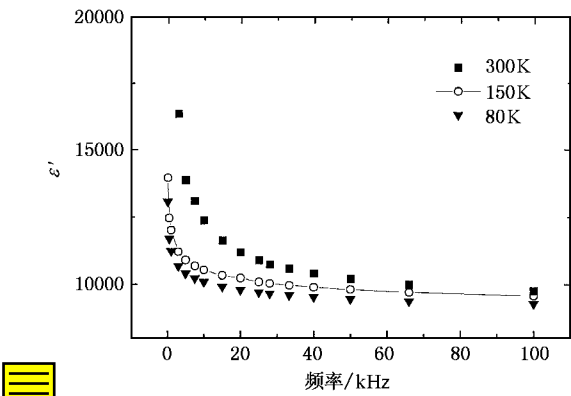


图 4 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 薄膜不同温度相对介电常数 ϵ' 随频率的变化

图 5 研究了介电电导 σ_d 随频率的变化, 图中垂直短线段将介电电导 σ_d 随频率的变化曲线分成斜率不同的两个部分, 为了清楚起见, 竖线段左边实验结果用直线连接, 右端粗实线是 Pollak 等人提出的跳跃电导模型, 即 (1) 式对实验曲线的拟合^[16]:

$$Re(\sigma_d) \propto \omega(14.8 - \frac{1}{2} \ln \omega)^4. \tag{1}$$

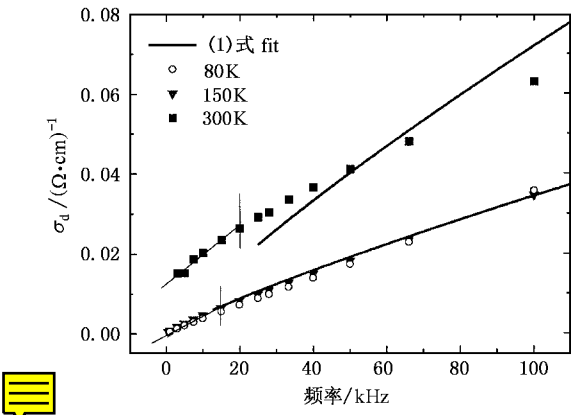


图 5 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 薄膜不同温度介电电导 σ_d 随频率的变化

在我们的实验中, 发现 1) 的 Pollak 模型对 80K 和 150K 曲线的拟合是比较合理的, 但对 300K 的曲线理论和实验略有偏离, 2) 80—150K 温度区间电导率基本相同, 但与 150K 相比, 在 300K 电导发生急剧增加, 这可能源于热助跳跃 (thermal-assistant hopping) 过程的启动, 此时电导主要来源于杂质和热缺陷等带电粒子越障运动的贡献, 3) 300K 的曲线在高频和低频 ($< 20\text{kHz}$) 显示不同的斜率, 可能源于不同的传导机制. 综上所述, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 薄膜高频介电电

导 σ_d 可以用 Pollak 等提出的跳跃电导来解释 ;在低频范围 ,跳跃电导受到额外的极化机理的影响 .考虑到介电常数 ϵ' 趋于低频时增加 ,我们认为界面极化的存在导致了低频 σ_d 的频率依赖偏离跳跃电导行为 .

4. 结 论

成功地制备了具有类钙钛矿结构的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 块体材料 ,获得了 ϵ' (300K ,1kHz)高达

14000 的巨介电特性 ,高于文献报道值 ;首次采用脉冲激光沉积(PLD)方法制备了具有(001)取向高质量的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 外延薄膜 ,获得了介电常数 ϵ' (300K ,1kHz)高于 14700 的介电特性 ,且块材和薄膜二者在 100—300K 的温区上 ϵ' 值基本保持不变 .提出大的内应力可能是薄膜出现巨介电常数的原因 .在高频范围 ,跳跃电导模型可以很好的解释介电电导随频率的变化 ;在低频范围 ,跳跃电导 σ_d 受到额外的极化机理的影响 ,我们认为界面极化的存在导致了低频 σ_d 的频率依赖偏离跳跃电导行为 .

[1] Subramanian M A , Li Dong , Duan N , Reisner B A , and Sleight A W 2000 *J. Solid State Chem.* **151** 323

[2] Homes C C , Vogt T , Shapiro S M , Wakimoto S and Ramirez A P 2001 *Science* **295** 673

[3] Hassini A , Gervais M *et al* 2001 *Materials Science and Engineering B* **87** 164

[4] Zhao S F 1985 *Physics* (in Chinese) **14** 30[赵世富 1985 物理 **14** 301]

[5] Bochu B , Deschizeaux M N and Joubert J C 1979 *J. Solid State Chem.* **29** 291

[6] Ramirez A P , Subramanian M A , Gardel M , Blumberg G *et al* 2000 *Solid State Commun.* **115** 217

[7] Zhong W L 1998 *Physics of Ferroelectric* (Chinese Science Press) Chapter 2[钟维烈 1998 铁电体物理学(科学出版社)第二章]

Zhao M L , Zhong W L *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1856(in Chinese) [赵明磊 , 钟维烈等 2002 物理学报 **51** 1856]

[8] Thomas R , Dube D C , Kamalasanan M N and Chandra S 1999 *Thin Solid Films* **346** 212

[9] Sakthi K D 1999 *Material Letters* **41** 1

[10] Jayalekshmi S , Krishna P M G 1984 *Thin Solid Films* **122** 197

[11] Hippel A Von , Gross E P , Jelatis J G , Geller M 1953 *Phys. Rev.* **91** 568

[12] Sutton P M 1964 *J. Am. Ceram. Soc.* **47** 188

[13] Birey H 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 2898

[14] Argall F and Jonscher A K 1968 *Thin Solid Films* **2** 185

[15] Goswami A , Goswami A P 1973 *Thin Solid Films* **16** 175

[16] Pollak M and Geballe T H 1961 *Physical Review* **122** 1742

High dielectric constant in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ bulk and thin films^{*}

Zhao Yan-Li¹⁾ Jiao Zheng-Kuan^{1 2)} Gao Guang-Han¹⁾

¹⁾(Department of Physics , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China)

²⁾(Department of Physics , Taizhou College , Linhai 317000 , China)

(Received 12 July 2001 ; revised manuscript received 31 October 2002)

Abstract

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ bulk and thin films are prepared successfully by solid-state reaction and pulsed laser deposition (PLD). Dielectric constants ϵ' (1kHz , 300K) higher than 14000 are found in both types of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ materials , which is the best result in this system. We first report the c -axis-oriented epitaxial $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin film and its dielectric properties. Such a high dielectric constant does not depend much upon temperature in the range of 100-300K , showing that this material has high thermal stability. The behaviour of dielectric conductivity σ_d against frequency can be well explained in terms of the hopping mechanism.

Keywords : $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, high dielectric constant , PLD

PACC : 7340R , 7755 , 7780

^{*} Project supported by the Special Foundation of Key Fundamental Research of China and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10274070).