

CaCu₃Ti₄O₁₂陶瓷的微观结构和电学性能*

邵守福 郑 鹏 张家良† 钮效 王春雷 钟维烈

(山东大学物理系, 济南 250100)

(2006年2月20日收到)

利用传统的固相反应工艺,在不同的烧结温度下制备了一系列的 CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷样品,考察了其微观结构以及介电和复阻抗方面的电学性质.研究发现这些样品在微观结构方面可分为三种类型,高介电性与微观结构有着密切的关联性.室温下,样品的低频介电常数随陶瓷晶粒尺寸的增大而提高.随着测试温度的升高,不同微观结构类型的样品呈现出不同的电学性质的变化,但其中也存在着一些相同的特征.高温下,介电频谱呈现出一个低频介电响应和两个类 Debye 型弛豫色散,复阻抗谱呈现出三个 Cole-Cole 半圆弧.将实验上观测到的电学性质的起因归于陶瓷多晶微结构中的晶畴、晶界和晶粒内的缺陷.

关键词: CaCu₃Ti₄O₁₂, 微观结构, 电学性质

PACC: 7700, 7740

1. 引 言

高介电材料是电容器、谐振器、滤波器、存储器等重要电子器件向高性能化和尺寸微型化方向进一步发展的基础,受到越来越多的关注.近年来,人们相继发现了一些呈现巨大介电常数的氧化物,其中 CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO)是一种最具有代表性的材料. CCTO 不论其单晶形态还是多晶陶瓷形态都呈现出异常高的介电常数^[1-5]. 室温下,低频(100 kHz 以下)介电常数很大并且基本上不依存于频率,而且在较宽的温度区域内几乎不随温度发生变化^[1-3]. 然而在 100 K 的低温,低频介电常数急剧变小,降至约 100 左右.该动态介电行为呈现出类 Debye 型弛豫的特征,特征频率随着温度的变化大致遵循 Arrhenius 规则^[2,3]. 有趣的是中子粉末衍射、高分辨 X 射线衍射以及拉曼谱、热膨胀和比热的测量都表明,在 20—600 K 范围内没有发生任何结构相变^[1,2]. 对 CCTO 高介电性的起源问题,既有认为起源于材料内在的晶格结构的^[1,3],也有认为起因于内部阻挡层电容(IBLC)效应的^[4,5],还有归结为样品与电极之间的耗尽层(SBLC)影响的^[6],在机制解释方面存在着很大的争议.

本文利用传统的固相反应工艺在不同的烧结温度下制备了一系列的 CCTO 陶瓷样品,考察了它们的微观结构和电学性质.研究发现这些陶瓷样品微观结构可分为三种类型, CCTO 陶瓷的高介电性与微观结构有密切的关联性.不同微观结构类型的样品呈现出不同的随测试温度变化的电学性质,但其中存在着一些共同的特征.

2. 样品制备与分析测试

采用分析纯的 CaCO₃ (99.0%), CuO (99.0%) 和 TiO₂ (99.8%) 为原料,利用传统的固相反应工艺,制备了一系列的 CCTO 陶瓷样品.首先,按化学计量比称量、混合后的原料经过球磨、干燥、压块,在 650 °C 条件下进行预烧 8 h,使其充分发生化学反应.将预烧块粉碎、球磨、干燥后的粉料在 180 MPa 的压力条件下制成直径为 15 mm、厚度为 1.5 mm 左右的薄圆片.最后,于空气中在不同的温度条件下烧结 20 h 得到陶瓷样品.用于电学性质测试的样品,其表面利用烧渗法被覆了银电极.

利用扫描电子显微镜分析陶瓷样品的表面微观形貌.在 25—280 °C 的温度范围内,利用 Agilent 4294A 型阻抗分析仪测量表面被覆银电极的陶瓷样

* 国家自然科学基金(批准号 50572055)和山东省优秀中青年科研奖励基金(批准号 2005BS04013).

† E-mail: zhangjialiang@sdu.edu.cn

品的介电频谱和复阻抗谱. 室温下的频率测试范围为 40 Hz—110 MHz, 升温测试时的频率测量范围为 40 Hz—4.5 MHz.

3. 实验结果及讨论

3.1. 微观结构

图 1 给出了不同烧结温度下制备的一些陶瓷样品的表面微观形貌图片. 由此可知, 随烧结温度条件的变化, 样品的微观结构发生很大的变化, 并且可分为三种类型: A 类样品的晶粒较小, 但尺寸分布较均

匀, B 类样品是两种不同尺寸的晶粒共存态, C 类样品的晶粒尺寸很大而且分布较为均匀. 烧结温度为 1000—1020 °C 的样品属于 A 类, 如图 1(a)(b) 所示. 晶粒尺寸约为数微米并随着烧结温度的升高而增大. 烧结温度为 1040 °C 的样品属于 B 类, 如图 1(c) 所示, 两种尺寸相差数十倍的晶粒同时共存. 在本研究中采用对陶瓷样品的表面微观形貌观察的方法进行了微观结构的分析, 但所获得的结果与利用样品表面抛光后热处理技术^[7]或断面观察方法^[8,9]得到的结果是一致的. 烧结温度为 1060—1080 °C 的样品属于 C 类, 如图 1(d)(e) 所示, 晶粒尺寸很大 (达百微米) 而且分布比较均匀.

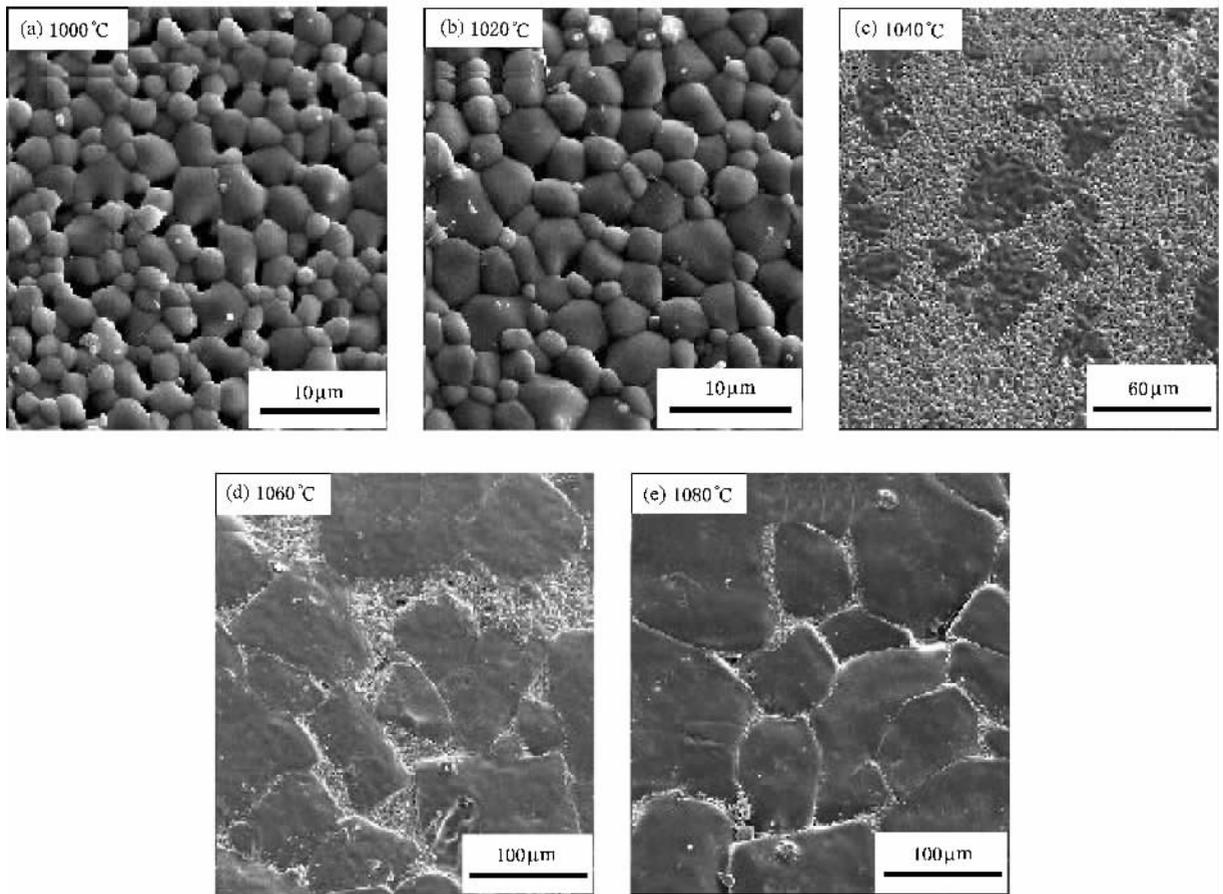


图 1 不同烧结温度条件下制备的 CCTO 陶瓷样品的表面微观形貌 (a)(b) 为 A 类样品 (c) 为 B 类样品 (d)(e) 为 C 类样品

3.2 介电频谱

图 2 给出了不同烧结温度条件下制备的样品室温介电频谱. 由图 2 可知, 所有的陶瓷样品室温下的介电常数都很大, 介电常数实部在 $f < 100$ kHz 低频范围内基本上不随频率发生变化, 而在 $f > 100$ kHz

频率段呈现急剧下降的变化. 相应地, 介电常数虚部伴随着一个介电峰. 室温下的介电频谱呈现出一个类 Debye 型弛豫性的色散, 与文献 [4,5] 报道相符. 另外, 从图 2 中还可以看出, 低频介电常数随着烧结温度的升高而增大, 介电常数虚部峰值频率向低频方向移动. 与图 1 相对照, 我们不难得知 CCTO 陶瓷

的高介电性与微观结构有着密切的联系.

与空间局域电荷的跃迁运输有关^[11,12].

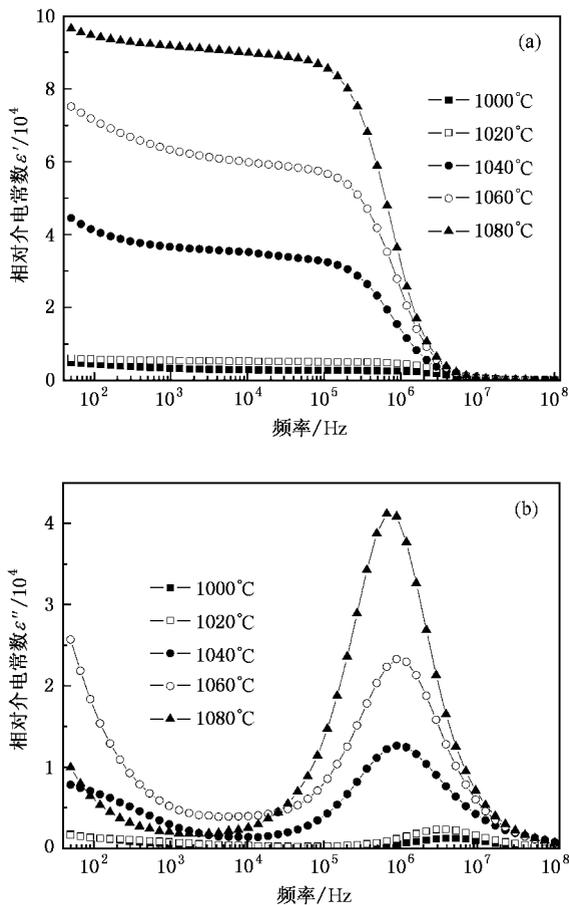


图2 不同烧结温度条件下制备的样品室温介电频谱 (a)实部 (b)虚部

下面,我们选择烧结温度条件为 1020,1040 和 1080 °C 的三种样品作为代表,讨论不同微观结构类型的 CCTO 陶瓷的电学性质.图 3 给出了这三种样品的介电频谱的实部随测试温度变化的结果.由图 3 可知,随着测试温度的升高,介电频谱又一个弛豫性介电色散出现在 $f < 100$ kHz 范围^[10].为了描述的简便,我们以下称此中频段介电弛豫为 MFDR,区别于室温下也可以观察到出现在 $f > 100$ kHz 的频率段的高频段介电弛豫 HFDR. MFDR 在性质上与 HFDR 很相似,特征频率随测试温度的升高向高频方向移动,但前者的色散强度比后者的色散强度大.对于烧结温度为 1020 °C 的样品, MFDR 与 HFDR 的色散强度比例大约为 30 倍;对于烧结温度为 1080 °C 的样品,色散强度比例约为 1.8 倍.由此可见,两者的色散强度比例随烧结温度的升高而下降.另外,从图 3 还可以得知,高温下的介电频谱在低频段还有一个较大的介电响应,推断此介电响应可能

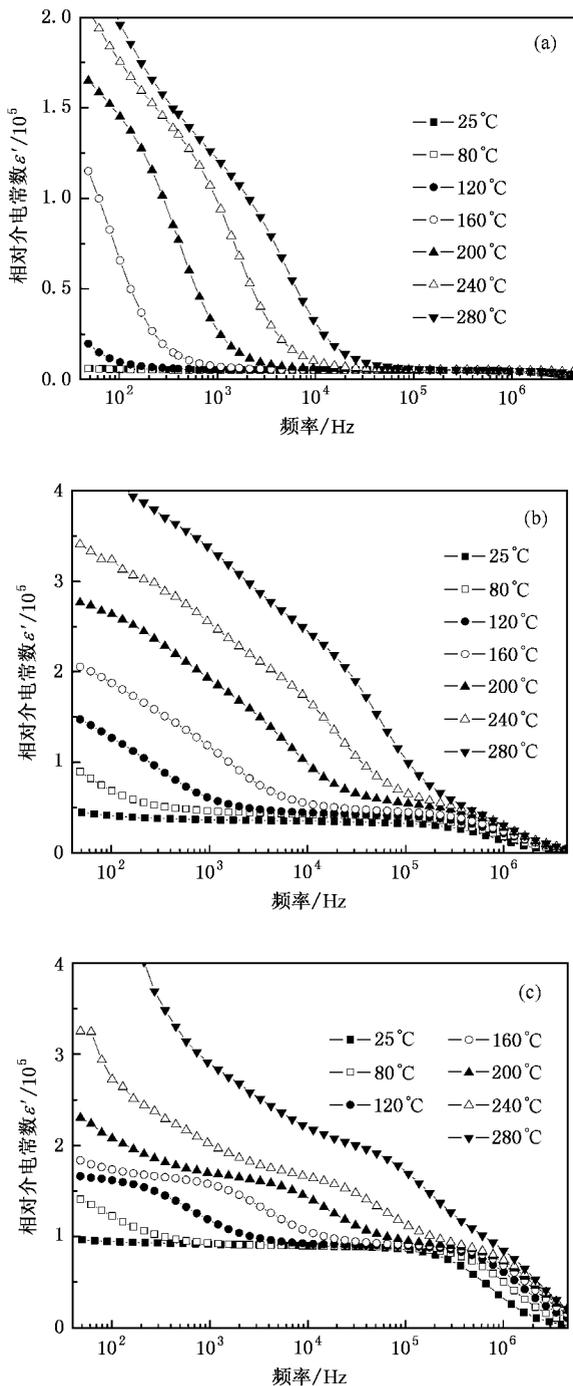


图3 不同微观结构类型中的典型样品的介电频谱随测试温度的变化 (a)烧结温度为 1020 °C (b)烧结温度为 1040 °C (c)烧结温度为 1080 °C

图 4 给出了烧结温度为 1080 °C 样品的介电常数在不同测试频率下随测试温度变化的情况.低频介电常数在 100—330 K 的测试温度范围内基本不随温度发生变化,而在 100 K 附近发生急剧下降.介

电常数发生急剧变化的温度随着测试频率的提高而升高,与文献报道的数据相符^[2,3,13].由图4还可以看出,随着测试温度的升高,介电常数在高温(330 K以上)区域内还存在一个急剧的变化^[5],这与图3(c)所示的介电频谱随测试温度变化的结果是一致的.

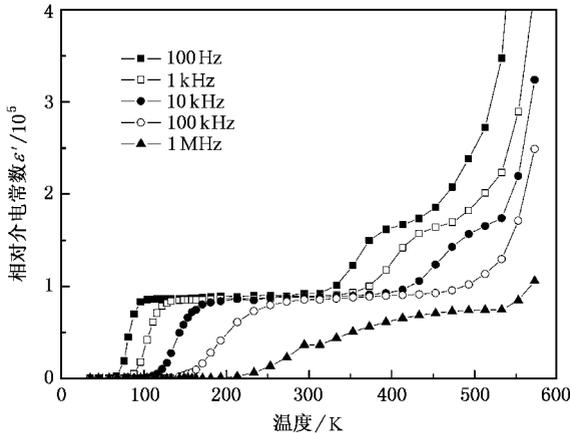


图4 烧结温度为 1080 °C 样品的介电常数随测试温度的变化

3.3. 复阻抗谱

图5给出了烧结温度为 1020, 1040 和 1080 °C 三种样品室温下 Cole-Cole 形式的复阻抗谱.可以看出,室温下的复阻抗谱图在测试频率 40 Hz—110 MHz 范围内呈现两个半圆弧(MFIR, HFIR),与文献^[4,5]报道相符.通过延伸右侧的大半圆弧的左端至 Z' 轴,我们容易得出三种样品的晶粒电阻 R_g 分别为 89.9, 35.5 和 25.6 Ωcm ,在数量级上与文献^[4,5]报道的数值相符.我们认为这里观察得到低频段的大半圆弧(MFIR)起源于晶界,而左侧的另一小半圆弧(HFIR)起因于晶粒(更准确地,应归结于晶粒内部的晶畴).晶粒电阻 R_g 比晶界电阻 R_{gb} 小得多,并且随着烧结温度的升高而降低,前者可能与氧空位的浓度有关.

图6(a)给出了烧结温度为 1020 °C 样品的复阻抗谱随测试温度的变化.可以看出,随着测试温度的升高,室温下观察到的大圆弧(MFIR)逐渐演变成两个大小不等的半圆弧(MFIR, LFIR),而与半圆顶点对应的特征频率随测试温度的升高向高频方向移动.通过对高温复阻抗谱进一步的详细分析,我们会发现对 MFIR 半圆左端的延伸而与 Z' 轴的交点不通过原点,如图6(b)中的内插图所示.可以推测,在本实验测试范围外的更高频率段内还应有一个小的半圆弧(HFIR)存在.这一推测与上述的室温下在较宽

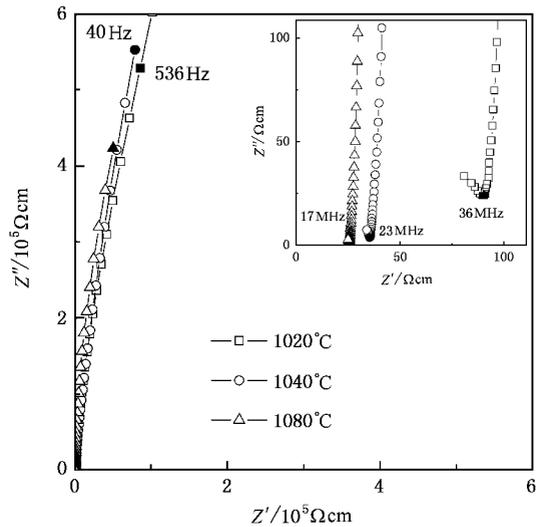


图5 不同微观结构类型中典型样品的室温复阻抗谱

的频率范围内进行测试的结果是相符的,也与文献^[7]所作的推断是一致的.因此,我们得出 CCTO 陶瓷在高温下复阻抗谱中在宽频率范围内存在着三个 Cole-Cole 半圆弧的结论.烧结温度为 1040 和 1080 °C 样品的复阻抗谱在其两半圆弧的大小、两半圆弧间的比例以及特征频率呈现出不同于烧结温度为 1020 °C 样品随测试温度的变化.但定性上,高温下复阻抗谱中在宽频率范围内存在着三个 Cole-Cole 半圆的结果则与烧结温度为 1020 °C 样品是相同的.

在文献^[10]中,我们报道了对电极耗尽层效应影响的实验验证结果,发现不同种类的电极样品间基本上没有大的差别,排除了电极耗尽层效应的影响.将观测到的电学性质归结于 CCTO 陶瓷内部的多晶形态的微观结构,并提出了如图7所示的等效电路模型.在文献^[10]中,我们曾经利用 $R_g C_g$ 描述晶粒的贡献,用 $R_x C_x$, $R_{gb} C_{gb}$ 描述晶界的影响,用 $\chi(\omega)$ 描述空间电荷随频率变化的输运行为.但是,我们近期发现对此电学等效电路的解释有必要做一些修正,即应将 $R_g C_g$, $R_{gb} C_{gb}$ 和 $R_x C_x$ 分别用来描述晶畴、晶界和晶粒内部缺陷的影响.

利用图7所示的等效电路模型,对上述实验观测到的介电频谱和复阻抗谱的数据可以比较容易地得到理解.复阻抗谱中 LFIR、MFIR 和 HFIR 三个半圆弧可以解释为分别由等效电路中的 $R_x C_x$, $R_{gb} C_{gb}$ 和 $R_g C_g$ 而决定. C_x , C_{gb} 和 C_g 几乎不随温度变化,它们之间有着 $C_x > C_{gb} \gg C_g$ 的关系; R_x , R_{gb} 和 R_g 随着温度的升高而降低,呈现出热激活的性质,室温

下有着 $R_x \gg R_{gb} \gg R_g$ 的关系. 介电频谱中的 HFDR, MFDR 的色散强度取决于 $C_{gb} - C_g (\approx C_{gb})$ 和 $C_x - C_{gb}$. 特征频率 f_p 则实质上取决于 $C_{gb} R_g$ 和 $C_x R_{gb}$. 实质上, 室温介电频谱由 C_{gb}, C_g 和 R_g 三个参数决定. 室温下, MFDR 的 f_p 很低 ($f_p \approx 1/(2\pi C_x R_{gb})$), 对本研究的测试频率范围内的介电频谱的贡献非常小. 室温下观测到的介电频谱只呈现 HFDR. 随着测试温度的升高, 由于 R_{gb} 的降低使 MFDR 的 f_p 升高, 导致高温介电谱中呈现出 MFDR.

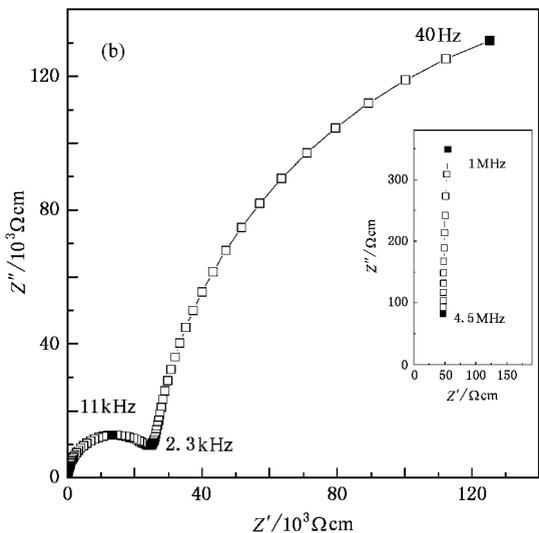
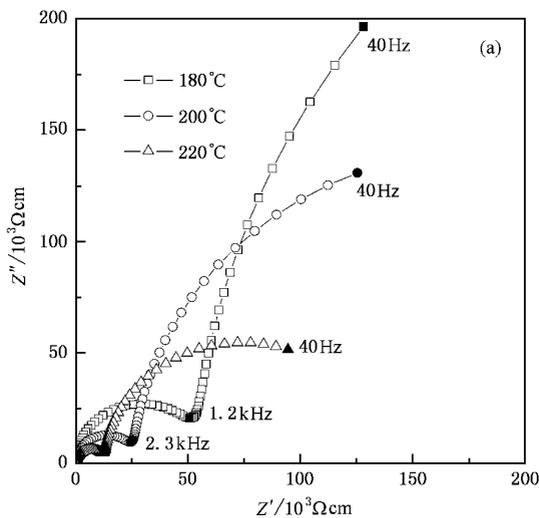


图 6 烧结温度为 1020 °C 样品不同测试温度时的复阻抗谱 (b)是(a)图中测试温度为 200 °C 曲线的放大

我们对于早期提出的等效电路模型所做的上述重新解释是以近期文献报道的一些实验事实为基础的. 透射电子显微镜和电子衍射分析表明,

CCTO 陶瓷的大多数晶粒内部都有畴界的存在, 畴界的厚度为几纳米到数百纳米, 尺寸大的晶粒中的畴界的厚度较大^[14, 15]. X 射线衍射和 X 射线能谱分析证实了 CCTO 陶瓷中氧化铜在晶界上的析出^[7, 16]. 基于报道的诸实验事实, 我们可以做出 CCTO 陶瓷的微观结构由晶畴、畴界等晶粒内部的缺陷和晶界三个部分构成, 晶畴是半导体性的、电阻率较小, 而畴界和晶界则基本上是绝缘性的推断^[7]. 畴界关联的有效电容取决于单位体积的畴界面积比, 晶界关联的有效电容近似地正比于晶粒尺寸的大小. 随着晶粒尺寸的增大, 单位体积内的畴界面积在减少, 畴界关联的有效电容变小. 因此, 本研究中观测到的 MFDR 与 HFDR 间的色散强度比例随烧结温度的升高而下降的现象可以得到定性的理解.

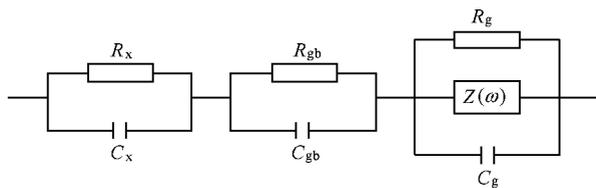


图 7 CCTO 陶瓷的电学等效电路

4. 结 论

1) 利用传统的固相反应工艺, 在不同的烧结温度条件下制备了一系列的 CCTO 陶瓷样品, 发现样品在微观结构方面可以分为三种类型.

2) 在室温至 280 °C 的温度范围内, 考察了介电频谱和复阻抗谱方面的电学性质. 发现 CCTO 陶瓷的高介电性与其微观结构有着密切的关联性, 室温下样品的低频介电常数随陶瓷晶粒尺寸的增大而升高.

3) 不同微观结构类型的样品的电学性质随着测试温度的改变呈现出不同的变化, 但其中存在着一些共同的特征, 即高温介电频谱呈现一个低频段介电响应和两个类 Debye 型弛豫色散, 高温复阻抗谱呈现三个 Cole-Cole 半圆弧.

4) 将观测到的 CCTO 陶瓷的电学性质归于陶瓷内部多晶形态的微观结构, 给出了电学等效电路, 解释了介电频谱和复阻抗谱的实验数据. 认为 CCTO 陶瓷的电学性质与晶畴、晶界和晶粒内部缺陷的影响有关.

- [1] Subramanian M A , Li D , Duan N *et al* 2000 *J. Solid State Chem.* **151** 323
- [2] Ramirez A P , Subramanian M A , Gardel M *et al* 2000 *Solid State Commun.* **115** 217
- [3] Homes C C , Vogt T , Shapiro S M *et al* 2001 *Science* **293** 673
- [4] Sinclair D C , Adams T A , Morrison F D *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2153
- [5] Adams T B , Sinclair D C , West A R 2002 *Adv. Mater.* **18** 1321
- [6] Lunkenheimer P , Fichtl R , Ebbinghaus S G *et al* 2004 *Phys. Rev. B* **70** 172102
- [7] Fang T T , Shiau H K 2004 *J. Am. Ceram. Soc.* **87** 2072
- [8] Bender B A , Pan M J 2005 *Mater. Sci. Eng. B* **117** 339
- [9] Pan M J , Bender B A 2005 *J. Am. Ceram. Soc.* **88** 2611
- [10] Zhang J L , Zheng P , Wang C L *et al* 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 142901
- [11] Elliott S R 1987 *Adv. Phys.* **36** 135
- [12] Lunkenheimer P , Bobnar V , Pronin A V *et al* 2002 *Phys. Rev. B* **66** 052105
- [13] Zhou X L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 358 (in Chinese) [周小莉 2005 *物理学报* **54** 358]
- [14] Chung S Y , Kim I D , Kang S J L 2004 *Nat. Mater.* **3** 774
- [15] Chung S Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 052901
- [16] Capsoni D , Bini M , Massarotti V *et al* 2004 *Solid State Chem.* **177** 4494

Microstructures and electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics^{*}

Shao Shou-Fu Zheng Peng Zhang Jia-Liang[†] Niu Xiao-Kun Wang Chun-Lei Zhong Wei-Lie

(Department of Physics , Shandong University , Jinan 250100 , China)

(Received 20 February 2006)

Abstract

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics are prepared by the conventional solid-state reaction method with various sintering temperatures. Microstructures are examined by scanning electronic microscopy , and it is found that they could be categorized into three different types. Dielectric properties and complex impedances are investigated in the frequency range of 40 Hz—110 MHz over a temperature range of 25—280 °C . The room temperature dielectric constant increases with sintering temperature. With increasing the measuring temperature , ceramics with different microstructures show diverse electrical properties. However , some common features exist among the electrical properties. For all of the ceramics , dielectric dispersion shows a low-frequency response and two Debye-type relaxations , and there exist three semicircles in the complex impedance plane at high temperatures. The observed electrical properties are ascribed to the detailed internal polycrystalline microstructure , i. e. , to come from the contributions of the domains , the grain boundaries and defects inside grains such as domain boundaries , etc.

Keywords : $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, microstructure , electrical properties

PACC : 7700 , 7740

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50572055) and the Distinguished Scientists Research Foundation of Shandong Province , China (Grant No. 2005BS04013).

[†] E-mail : zhangjialiang@sdu.edu.cn