

添加 Nb 对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷介电性能的影响*

刘 鹏† 贺 颖 李 俊 朱刚强 边小兵

(陕西师范大学物理学与信息技术学院 西安 710062)

(2006 年 12 月 17 日收到 2007 年 1 月 24 日收到修改稿)

采用固相反应法制备了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.01, 0.04, 0.08, 0.2$) 陶瓷, 样品在 x 取值范围内形成了连续固溶体. 在 40 Hz—110 MHz 频率范围对样品进行了介电频谱分析, 实验结果表明, 与纯 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 不同, 含 Nb 试样除了在频率大于 10 kHz 范围内出现的德拜弛豫行为外, 室温下在 40 Hz—10 kHz 低频率范围内还存在一个新的德拜弛豫峰, 低于该弛豫特征频率时介电常数达 10^6 以上, 该峰的特征频率随着 Nb 含量的增大向高频方向移动. 根据阻抗谱中观察到的三个半圆弧, 采用阻挡层电容模型, 利用含有三个 RC 的等效电路对上述实验现象作了合理解释.

关键词: 巨介电常数, 德拜弛豫, 阻挡层电容, 等效电路

PACC: 7740, 7790, 7780D, 7750

1. 引 言

在电子元器件的发展中, 陶瓷电容器的小型化要求电介质有更高的介电常数. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) 是近年来发现的一种高介电材料, 低频下这类材料介电常数一般均在 10^4 量级, 在很宽的温区范围 (100—400 K) 和频率范围 ($< 10^6$ Hz) 内介电常数数值几乎不变^[1-3], 这些良好的综合性能引起了人们广泛的兴趣, 其中巨介电常数的起源成为了关注的焦点. 为了解释 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的巨介电现象, 迄今已提出了各种模型, Subramanian 等人从晶体结构分析入手, 提出巨介电常数是由于 Ti—O 键结合的应力加强导致氧八面体的极化率增加而引起的^[4]; Lunkenheimer 等人却认为巨介电常数不是由于晶体结构引起的, 而是由样品表面和电极之间形成的界面耗尽层导致的^[5]; Sinclair 等人根据阻抗谱测量中观察到的两个半圆, 提出 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 是由具有绝缘特性的晶界和半导体晶粒组成, 认为巨介电常数是由晶界阻挡层电容引起的^[6], 而 Chung^[7]和 Fang^[8,9]等人通过对陶瓷显微结构的观察发现, 晶粒内存在畴和畴界, 认为巨介电常数除了晶界阻挡层电容的贡献外, 还应该考虑畴界阻挡层电容. 阻挡层电容模

型目前已被多数研究者所接受, 有关巨介电效应的物理机理仍需进一步探索. 元素取代是探索新材料和研究新现象的重要手段, 本文采用 Nb^{5+} 取代 Ti^{4+} , 研究其对晶粒半导体特性和晶界、畴界绝缘特性的影响, 为弄清巨介电现象的物理机理提供实验依据.

2. 实验方法

本实验采用传统的固相反应法制备了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.01, 0.04, 0.08, 0.2$) 陶瓷样品. 采用高纯的 CaCO_3 (99.99%), CuO (99.9%), TiO_2 (99.99%) 和 Nb_2O_5 (99.99%) 试剂为原料, 按照一定的化学配比混合后进行球磨, 在 1000℃ 温度下预烧 10 h, 再次球磨后, 加入适量的黏合剂, 压制成直径为 12 mm, 厚约 1 mm 的薄片, 所有的样品在 1100℃ 温度下煅烧 18 h. 烧结好的样品经磨平、抛光、被银后在 500℃ 下烘 30 min 以备测试.

采用日本 Rigaku 公司的 D/max-2550/PC 型 X 射线衍射仪对样品进行物相与结构分析; 采用荷兰 Philips-FEI 公司 Quanta 200 型扫描电子显微镜观察样品的微观结构; 采用 Agilent 的 4294A 型阻抗分析仪测试样品的介电性能.

* 国家自然科学基金 (批准号 50572059) 和教育部优秀青年教师资助计划 (2003 年) 资助的课题.

† E-mail: liupeng68@hotmail.com

3. 实验结果与讨论

图 1 为不同组分的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.01, 0.04, 0.08, 0.2$) 陶瓷的 XRD 图谱, 其中 (a) — (e) 分别代表 x 从 0—0.2, 内插图代表 (220) 晶面衍射峰. 由图可见, 随 Nb 含量的增大, 衍射峰向低角方向移动, 表明晶面间距增大, 这可认为是较大的 Nb^{5+} 取代了较小的 Ti^{4+} 的结果. 样品在 x 所取的范围内均没有杂相出现, 形成了连续固溶体, 属于立方相结构. 图中所有样品的相对密度均在 95% 以上.

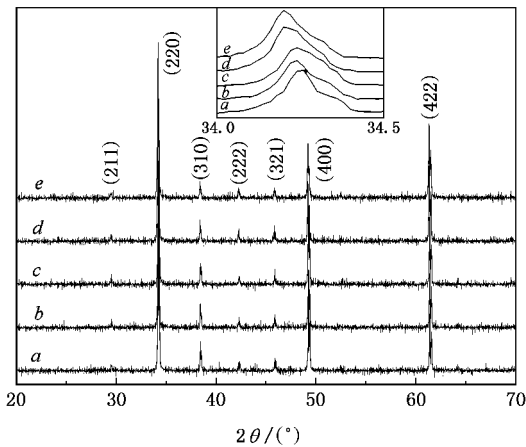


图 1 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ 陶瓷的 XRD 图谱 (内插图代表 220 衍射峰) (a) $x = 0$ (b) $x = 0.01$ (c) $x = 0.04$ (d) $x = 0.08$ (e) $x = 0.2$

不同组分 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ 陶瓷的 SEM 照片示于图 2, 其中 (a) (b) 分别对应 x 取 0 和 0.2. 图中显示两样品的表面致密, 晶粒呈不规则形状, 且大小不均, 部分大晶粒内包裹小晶粒. 与 (a) 相比 (b) 中晶粒明显减小, 即随着 Nb 含量的增大, 样品的晶粒尺寸减小.

图 3 为室温下在 40 Hz—110 MHz 频率范围内测得的不同组分 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.01, 0.04, 0.08, 0.2$) 陶瓷的介电频率谱, 其中 (a) (b) 分别代表介电常数和介电损耗与频率的关系曲线. 由图 3 (a) 可以看出, 所有样品在低频下均具有巨介电常数. $x = 0$ 样品在 40 Hz—1 MHz 频率范围内介电常数数值变化不大, 约为 10^5 , 当频率大于 1 MHz 时, 这一数值急剧下降至 10^2 . 这个弛豫行为的特征频率与介电损耗峰相对应 (如图 3 (b)) 约为 10^7 Hz, 是典型的德拜型弛豫, 与文献中报道的 CCTO 的研究结果相一致^[10]. 当 $x = 0.2$ 时, 除了在频率大于 10 kHz 范围内出现的德拜弛豫行为以外, 室温下 40 Hz—

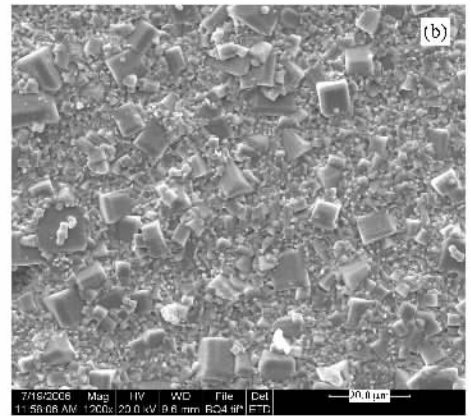
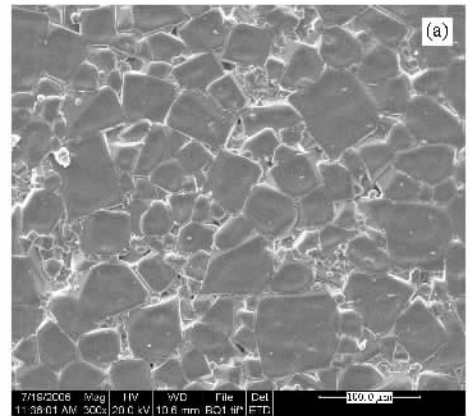


图 2 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ 陶瓷的 SEM 照片 (a) $x = 0$ (b) $x = 0.2$

10 kHz 的频率范围内又观察到一个德拜弛豫行为, 与高频下的弛豫行为相类似, 对应这个弛豫也出现了一个高达 10^6 的介电常数平台 (比 $x = 0$ 样品大一个数量级). 图 3 (b) 中 $\tan\delta$ 峰位所对应的特征频率约为 10 kHz. 在图 3 (a) 中还可以看到, 在频率 10 kHz—1 MHz 范围内 $x = 0.2$ 样品的介电常数又低于 $x = 0$ 样品, 降至 30000 左右. 进一步观察图 3 (b) 可见, 样品的低频介电损耗峰随 Nb 含量的增大向高频方向移动, 同时, 位于 10^7 Hz 附近的损耗峰也向高频段略有移动. 在 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 中 Nb^{5+} 取代 Ti^{4+} 后为什么会在室温下出现上述异常的介电现象呢?

为了弄清楚以上现象, 图 4 (a) 给出了室温下在 40 Hz—110 MHz 频率范围内测得的不同组分的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.01, 0.04, 0.08, 0.2$) 陶瓷的阻抗谱, 其中图 4 (b) 为图 4 (a) 在 origin 附近的放大图. 由图 4 (a) 可以看出, $x = 0, 0.01$ 样品的阻抗谱在所测试的频率范围内均表现一个半圆弧, 从 $x = 0.04$ 开始, 样品的阻抗谱逐渐分裂成两个半圆弧, 且随 Nb 含量的增大, 这两个半圆弧的直径逐渐变小. 进一步放大样品的阻抗谱在高频区域的曲线, 在

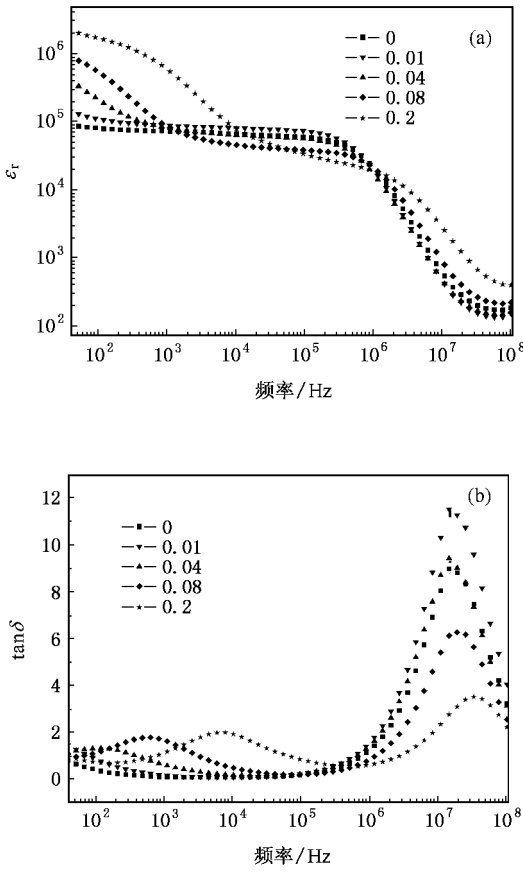


图 3 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ 陶瓷 ($x = 0, 0.01, 0.04, 0.08, 0.2$) 的介电频率谱 (a) 介电常数与频率的关系曲线 (b) 介电损耗与频率的关系曲线

图 4 (b) 中可以清楚地看到 样品的阻抗谱在 Z' 轴的截距是非零的 这表明在我们所能测试的频率范围之外的更高的频率范围内还存在另一个半圆弧 因此 随 Nb 含量的增大 样品的阻抗谱中逐渐出现了三个半圆弧 这三个半圆弧分别代表了不同的电学机理。

根据阻抗谱的测量结果 采用等效电路模型如图 5 (a) 所示 由图可知 此等效电路由三个电阻 (R_d, R_{gb}, R_{db}) 和三个电容 (C_d, C_{gb}, C_{db}) 组成 其中 R_d, C_d, R_{gb}, C_{gb} 和 R_{db}, C_{db} 被认为分别代表畴、晶界和畴界的贡献^[10] 等效电路的复阻抗 Z^* 可表示为

$$Z^* = \frac{1}{R_d^{-1} + i\omega C_d} + \frac{1}{R_{gb}^{-1} + i\omega C_{gb}} + \frac{1}{R_{db}^{-1} + i\omega C_{db}}, \quad (1)$$

其中 (R_d, C_d) (R_{gb}, C_{gb}) 和 (R_{db}, C_{db}) 分别代表畴、晶界和畴界的电阻和电容 ω 是角频率 则复介电常数 ϵ^* 可由下式计算得到：

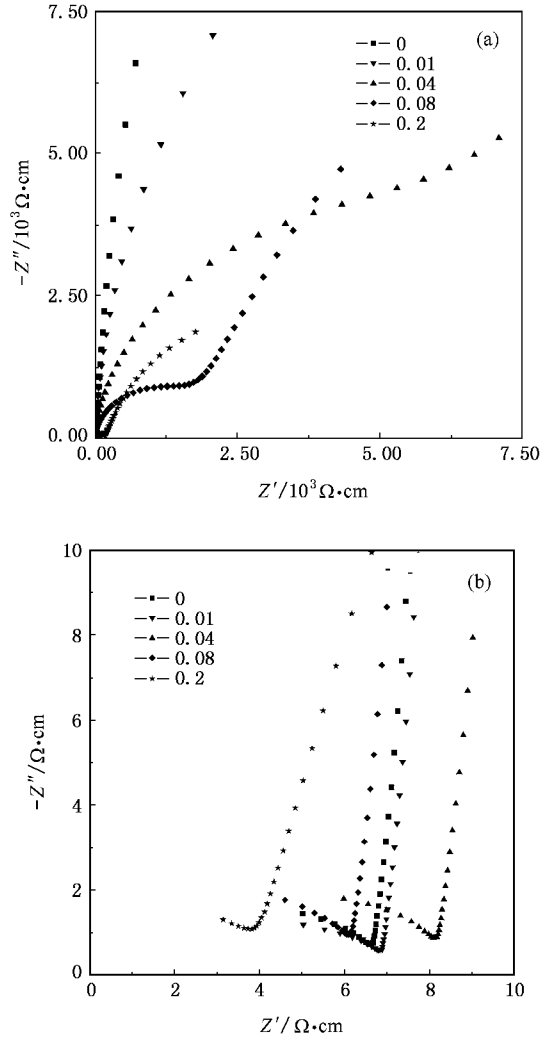


图 4 (a) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ 陶瓷 ($x = 0, 0.01, 0.04, 0.08, 0.2$) 的阻抗谱 (b) 图 (a) 在原点附近的放大图

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*}, \quad (2)$$

其中 C_0 代表样品的真空电容量 每一个 RC 将在阻抗谱中产生一个半圆弧 图 5 (b) 中的三个半圆弧分别由畴、晶界和畴界引起 依次对应于高频段 (> 1 MHz) 中频段 (10 kHz—1 MHz) 和低频段 (< 10 kHz) 半圆弧的直径代表 R_d, R_{gb} 和 R_{db} 的大小 C_d, C_{gb} 和 C_{db} 分别对应图 3 (a) 中高频段、中频段和低频段的三个平台 且 $C_d < C_{gb} < C_{db}$ 需要指出的是 我们在 Nb 掺杂 CCTO 中观察到的低频介电常数增大和介电弛豫现象也可能与样品表面和电极间形成的肖特基势垒或者样品的表面势有关^[11, 12] 有关电极的影响正在研究之中。

根据上述模型 对图 4 进行模拟计算 可得不同组分 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.01, 0.04, 0.08, 0.2$)

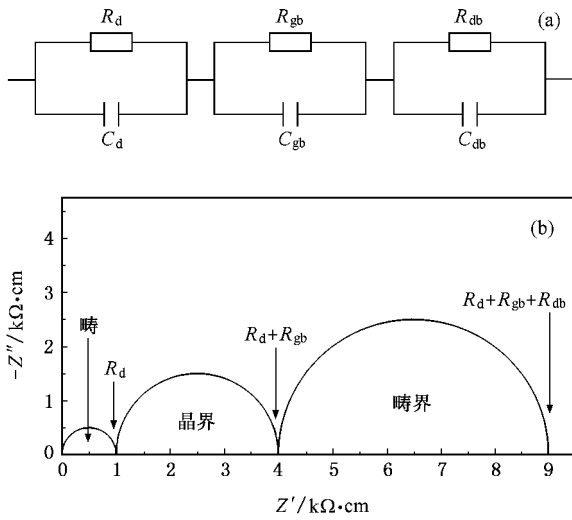


图 5 (a) 陶瓷的等效电路模型 (b) 模拟的阻抗谱

陶瓷的畴电阻 R_d 和晶界电阻 R_{gb} 如图 6 所示。由图 6 可知，随 Nb 含量的增大，晶界电阻 R_{gb} 迅速降低，畴电阻 R_d 却变化不大（ R_d 约在 $5\text{--}9\ \Omega\cdot\text{cm}$ 之间变化）。根据 (1) (2) 式推导可得，样品在 $40\ \text{Hz}\text{--}100\ \text{kHz}$ 频率范围内的弛豫时间 $\tau_1 \sim \epsilon_{db} R_{gb}^{[10]}$ ，由上述结果，随 Nb 含量的增大，晶界电阻 R_{gb} 急剧降低（ R_{gb} 约在 $10^5\text{--}10^2\ \Omega\cdot\text{cm}$ 之间变化）， ϵ_{db} 有所升高（ ϵ_{db} 仅在 $10^5\text{--}10^6$ 之间变化），但 ϵ_{db} 没有 R_{gb} 变化的数量级大，所以 τ_1 逐渐减小，特征频率逐渐增大，而样品在频率大于 $100\ \text{kHz}$ 范围内的弛豫时间 $\tau_2 \sim \epsilon_{gb} R_d^{[10]}$ ，随着 Nb 含量的增大， R_d 变化不大， ϵ_{gb} 有所降低（ ϵ_{gb} 约从 10^5 降至 3×10^4 ），所以 τ_2 减小，特征频率略有增大，这与图 3 中观察到的实验结果相一致。

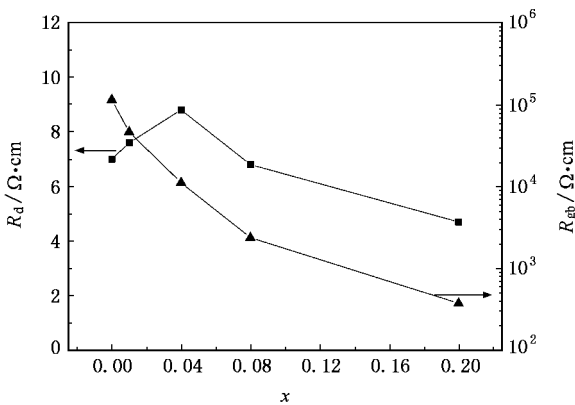


图 6 不同组分 x 与畴电阻 R_d 和晶界电阻 R_{gb} 的关系曲线

室温下 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的低频特征频率很低，因此在已有的文献中仅观察到了一个德拜弛豫行为^[10, 13, 14]，当温度升高时，该特征频率向高频方向移动，在频谱中得以观察^[15]；本实验中 Nb^{5+} 取代 Ti^{4+} 后陶瓷的晶界电阻 R_{gb} 迅速降低，低频特征频率移动到 $40\ \text{Hz}\text{--}100\ \text{kHz}$ 范围之内，使得含 Nb 试样在室温下出现了两个德拜弛豫行为。 R_{gb} 的降低与 Nb^{5+} 取代 Ti^{4+} 后实现 n 型掺杂，引起晶界层内载流子密度的增加有关。畴与畴界之间的阻挡层所产生的有效介电常数 $\epsilon_1 = \epsilon_d t_d / t_{db}^{[9]}$ ，其中 ϵ_d 为畴内介电常数 (< 100)， t_d 和 t_{db} 分别为畴和畴界的厚度，由此估算 CCTO 中 ϵ_1 约为 $10^4\text{--}10^5$ ^[9]。根据试样的 SEM 观察的结果，随着 Nb 含量的增大，样品的晶粒尺寸减小（图 2）。由于畴界的厚度一般在几十纳米范围，大晶粒中包含相对较厚的畴界^[16]，因此， $x = 0.2$ 样品在低频下高达 10^6 介电常数可能与畴界厚度的减小有关，有关畴与畴界的细微组织还有待于进一步研究。晶粒与晶粒边界之间的阻挡层所产生的有效介电常数 $\epsilon_2 = \epsilon_g t_g / t_{gb}^{[9]}$ ，其中 ϵ_g 为晶粒内介电常数 (< 100)， t_g 和 t_{gb} 分别为晶粒大小和晶界层的厚度。图 2 中 $x = 0.2$ 试样的晶粒大小比 $x = 0$ 明显减小，引起图 3(a) 中 $10\ \text{kHz}\text{--}1\ \text{MHz}$ 频率范围内含 Nb 样品介电常数减小。

4. 结 论

采用固相反应法制备了一系列 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) 陶瓷，系统地研究了室温下该材料在 $40\ \text{Hz}\text{--}110\ \text{MHz}$ 频率范围内的介电和复阻抗特性，发现在添加 Nb 后室温下出现了一个新的德拜弛豫行为（ $40\ \text{Hz}\text{--}10\ \text{kHz}$ 围内），与 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷中频率大于 $10\ \text{kHz}$ 范围内出现的德拜弛豫行为不同，低于该弛豫特征频率时介电常数高达 10^6 以上，而且特征频率随着 Nb 含量的增大向高频方向移动。根据阻抗谱中观察到的三个半圆弧，采用阻挡层电容模型利用含有三个 RC 的等效电路，认为低频弛豫峰可能起源于畴与畴界形成的阻挡层，而高频弛豫峰由晶粒边界引起。

- [1] Ramirez A P ,Subramanian M A ,Gardel M ,Blumberg G *et al* 2000 *Solid State Commun.* **115** 217
- [2] Zhao Y L ,Jiao Z K ,Cao G H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1500 (in Chinese)[赵彦立、焦正寇、曹光早 2003 物理学报 **52** 1500]
- [3] Zhou X L ,Du P Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 354 (in Chinese)[周小莉、杜丕一 2005 物理学报 **54** 354]
- [4] Subramanian M A ,Li Dong ,Duan N ,Reisner B A ,Sleight A W 2000 *J. Solid State Chem.* **151** 323
- [5] Lunkenheimer P ,Fichtl R ,Ebbinghaus S G ,Loidl A 2004 *Phys. Rev. B* **70** 172102
- [6] Sinclair D C ,Adams T B ,Morrison F D ,West A R 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2153
- [7] Chung S Y ,Kim I D ,Kang S J L 2004 *Nat. Mater.* **3** 774
- [8] Fang T T ,Shiau H K 2004 *J. Am. Ceram. Soc.* **87** 2072
- [9] Fang T T ,Liu C P 2005 *Chem. Mater.* **17** 5167
- [10] Shao S F ,Zhang J L ,Zheng P ,Zhong W L ,Wang C L 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 084106
- [11] Zhang L 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 022907
- [12] Wang C C ,Zhang L W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 042906
- [13] Adams T B ,Sinclair D C ,West A R 2002 *Adv. Mater.* **18** 1321
- [14] Lin Y H ,Cai J N ,Li M *et al* 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 172902
- [15] Zhang J L ,Zheng P ,Wang C L ,Zhao M L 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 142901
- [16] Chung S Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 052901

Influence of Nb doping on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics^{*}

Liu Peng[†] He Ying Li Jun Zhu Gang-Qiang Bian Xiao-Bing

(College of Physics and Information Technology ,Shaanxi Normal University ,Xi 'an 710062 ,China)

(Received 17 December 2006 ; revised manuscript received 24 January 2007)

Abstract

The $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.01, 0.04, 0.08, 0.2$) ceramics have been prepared by solid-state reaction. The XRD of the sintered ceramics indicated that complete solutions are formed for all compositions x . Dielectric properties have been investigated in the frequency range from 40 Hz to 110 MHz. Compared with the un-doped CCTO sample, a Debye-type dielectric relaxation has been observed for the Nb-doping CCTO samples in the frequency range from 40 Hz to 10 kHz at room temperature, apart from the one already known in the frequency range higher than 10 kHz. Moreover, the dielectric constant reaches 10^6 below the characteristic frequency of the lower frequency dielectric relaxation peak which shifts to higher-frequency with increasing Nb content. The experimental results are well explained in terms of the barrier layer capacitance model and an equivalent circuit containing three RC elements by showing three semicircles in the impedance spectroscopic plane.

Keywords : giant dielectric constant , Debye-type relaxation , barrier layer capacitance , equivalent circuit

PACC : 7740 , 7790 , 7780D , 7750

^{*} Projects supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50572059) and the Excellent Young Teachers Program of MOE China (2003).

[†] E-mail : liupeng68@hotmail.com