

($\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}$) $\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的 微观结构和电学性质*

陈 戈 张家良[†] 郝文涛 谭永强 郑 鹏 邵守福

(山东大学物理系, 济南 250100)

(2009 年 7 月 20 日收到; 2009 年 9 月 22 日收到修改稿)

利用固相反应法在不同烧结温度条件下制备了一系列 ($\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}$) $\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (NBCTO) 陶瓷样品, 研究了它们的晶体结构、微观组织结构、介电性质和复阻抗及其随温度的变化. 实验发现 NBCTO 陶瓷所呈现出的电学性质与 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷相应的电学性质非常类似. 烧结温度为 990℃ 至 1060℃ 范围的 NBCTO 陶瓷样品室温下的低频介电常数 ϵ' 均大于 10000. 随着烧结温度的提高, ϵ' 呈现出先增大后减小的变化, 晶粒尺寸展现出与介电常数相同的变化趋势. 不同烧结温度条件的 NBCTO 陶瓷样品所呈现出的电学性质变化之间有非常大的差异, 但其中也有着一些共同的特征. 在 40 Hz 至 10 MHz 的测试频率范围内, 低温和室温下的介电频谱中只能观测到一个介电弛豫, 而在较高温度下则可以观察到两个介电弛豫.

关键词: 高介电材料, 介电性质, 复阻抗, 内阻挡层电容

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进一步发展的基础. 传统上, 相对介电常数 ϵ' 大于 1000 的高介电氧化物材料一般为铁电体或者铁电弛豫体, 例如 BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 等. 这类材料的高介电性与晶格关联的电偶极矩的电场响应行为密切相关, 由于晶格结构随温度的变化而显示出很强的温度依存性, 因此在实际应用中随着环境温度的变化会导致电子器件工作不稳定. 近年, 人们相继发现了很多氧化物材料呈现出巨大的介电常数, 其中 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) 是一种非常具有代表性意义的材料, 吸引了研究人员的普遍关注^[1-3]. CCTO 的室温低频介电常数 ϵ' 可高达 10^4 量级, 而且于室温附近较宽的温度区域内几乎不随温度发生变化^[4-6]. 低温下, 随着温度的降低, CCTO 的低频介电常数 ϵ' 急剧变小至 100 左右^[5,6]. 对于 CCTO 所呈现出的巨介电性质, 迄今为止, 人们提出

了多种很有争议的起因解释^[4-10]. 其中, Sinclair 等依据实验上测得的复阻抗谱数据, 提出了内阻挡层电容 (IBLC) 效应的解释^[7,8], 得到了较为广泛的支持. 此外, 人们还推测氧缺陷、CuO 析出以及 Ti^{4+} 与 Cu^{2+} 离子的变价对于内阻挡层电容的形成起着重要的作用^[7,8,11-19]. 基于前述的 IBLC 效应的机理解释, 我们会很自然地联想到一些在晶体结构及化学组分方面与 CCTO 很类似的氧化物也应该呈现巨介电性质的问题. 已知的晶体结构及化学组分与 CCTO 很类似的氧化物多达 20 种以上, 可以用化学组分式 $A\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, $B_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 或 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 对它们进行描述, 其中 A 对应 Sr 或 Cd, B 对应 Bi 或其他稀土元素^[4,20,21]. 有趣的是, 在这二十多种 CCTO 类氧化物中, 只有 $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 和 NBCTO 被报道具有与 CCTO 相类似的巨介电性质^[22,23]. 然而, 目前人们尽管已经知道 NBCTO 可以呈现出与 CCTO 相类似的巨介电性, 但对它仍然缺乏深入系统的了解.

在上述的背景下, 开展关于 NBCTO 的研究有助于人们对 CCTO 和类 CCTO 氧化物之间的通性以

* 国家重点基础研究发展计划 (973) 项目 (批准号: 2007CB607504), 教育部“新世纪优秀人才支持计划”项目 (批准号: NCET-06-0587) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: zhangjialiang@sdu.edu.cn

及它们的介电性质的深入认识和理解. 因此, 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 NBCTO 陶瓷样品, 考察了它们的微结构和电学性质. 研究发现 NBCTO 陶瓷与 CCTO 陶瓷之间在物性方面既存在着一定的差异, 也有相类似之处.

2. 样品制备与分析测试

采用 NaCO_3 , Bi_2O_3 , CuO 和 TiO_2 为原料, 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 NBCTO 陶瓷样品. 首先, 按照相应的化学计量比混合后的原料经过球磨、干燥后在 950°C , 10 h 条件下进行预烧使其充分反应. 预烧后的粉料经过再次球磨、干燥后, 在 180 MPa 的压强下压制成直径 15 mm、厚度 3 mm 左右的薄圆片. 最后, 在不同的温度条件下于空气中烧结 10 h 获得了一系列样品. 利用扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪, 分析了陶瓷样品的微观形貌和晶体结构.

对于电学性质测量的样品, 表面用烧渗法被覆了银电极. 利用 Agilent4294A 型阻抗分析仪在 -160°C 至 150°C 的温度范围内测量了介电频谱和

复阻抗谱. 测量时, 室温下的测试频率范围设定为 40 Hz 至 110 MHz, 其他温度条件下的测试频率范围设定为 40 Hz 至 10 MHz.

3. 实验结果与讨论

图 1 给出了不同烧结温度的 NBCTO 陶瓷样品的 SEM 图片, 其中图 1(a)–(f) 分别对应烧结温度为 980°C , 1000°C , 1010°C , 1030°C , 1050°C 和 1060°C . 由此图可知, NBCTO 陶瓷样品的微观组织结构随着烧结温度条件的改变而发生变化. 在低烧结温度样品的微观组织结构中存在着两种粒径尺寸大小不同的晶粒, 在烧结温度为 980°C 的 NBCTO 陶瓷样品的微观组织结构中尤为显著. 在烧结温度为 980°C 至 1030°C 范围, 微观组织结构中的晶粒尺寸随着烧结温度的上升逐渐变大, 而在更高的烧结温度则略有变小、晶粒大小分布更为均一. 其中, 烧结温度为 1030°C 的样品晶粒尺寸最大. 概括地讲, 与 CCTO 陶瓷相比较, NBCTO 陶瓷的烧结温度低, 并且微观组织结构随烧结温度的变化小^[8,11–13,24,25].

图 2 给出了不同烧结温度的 NBCTO 陶瓷样品的 XRD 图谱. 由该图可知, 所有 NBCTO 陶瓷样品的

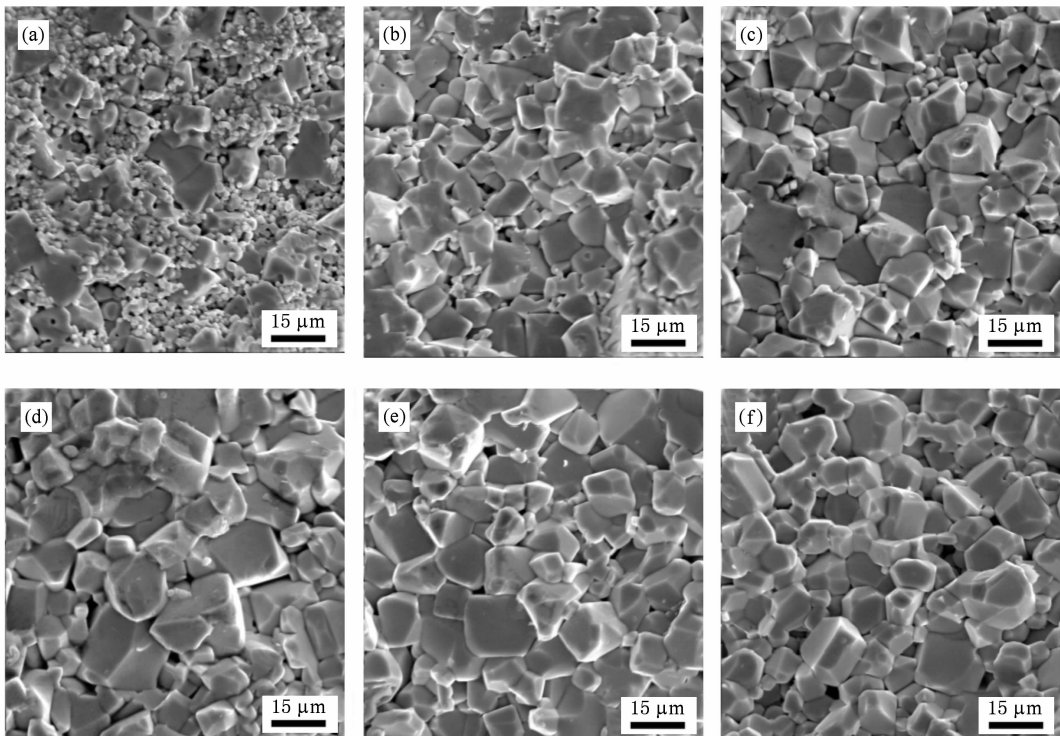


图 1 不同烧结温度条件下制备的 NBCTO 陶瓷样品的 SEM 图片 (a) 980°C ; (b) 1000°C ; (c) 1010°C ; (d) 1030°C ; (e) 1050°C ; (f) 1060°C

主相的晶体结构均为类似于 CCTO 的钙钛矿型衍生结构,而且多数样品的 XRD 图谱中无明显杂峰的出现. 对于烧结温度为 1060°C 的 NBCTO 陶瓷样品,在其 XRD 谱中 $2\theta = 27.4^\circ$ 附近有一对应 TiO_2 的衍射峰(* 标记)的出现,表明该样品中有 TiO_2 杂相的析出.

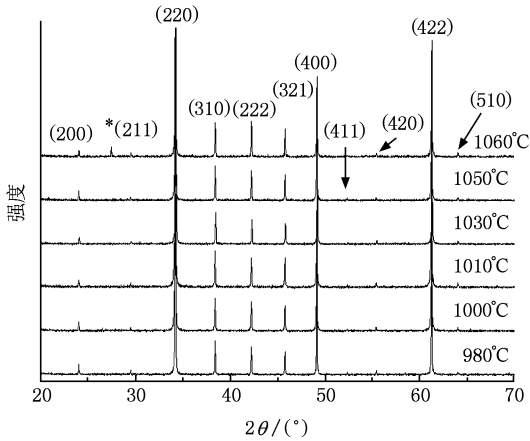
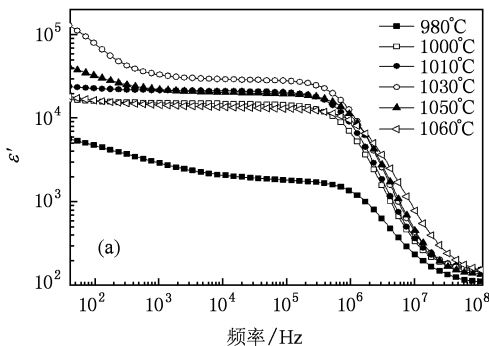


图2 不同烧结温度条件下制备的 NBCTO 陶瓷样品的 XRD 图谱

图3给出了不同烧结温度的 NBCTO 陶瓷样品的室温介电频谱,其中图3(a)和(b)分别代表介电常数的实部和虚部. 由此图可以看出, NBCTO 陶瓷样品的室温介电性质与 CCTO 陶瓷的室温介电性质非常类似. 低频介电常数 ϵ' 很大,在实验所测量的频率范围内可观测到一个介电弛豫,介电弛豫的特征频率为 1 MHz 左右. 另外,如图3(a)所示, NBCTO 陶瓷样品的 1 MHz 以下低频率的介电常数 ϵ' 随着烧结温度的升高呈现出先增大后减小的变化. 烧结温度为 1030°C 的陶瓷样品的介电常数 ϵ' 最大,其 10 kHz 的 ϵ' 值高达 33000. 我们由内阻挡层模型知道,样品的表观介电常数与晶粒尺寸呈正



比,与晶界厚度成反比. 因此,在 1030°C 烧结的样品所具有的最大介电常数可能是由其最大的晶粒尺寸引起的. 与 SEM 图片相对照,我们可以发现 NBCTO 陶瓷样品的室温介电常数随烧结温度的变化规律和其晶粒尺寸的变化规律基本相同,说明介电常数与微观组织结构之间存在着密切的联系^[8,11,12,24-27].

图4给出了具有代表性的三种不同烧结温度的 NBCTO 陶瓷样品的介电频谱随测试温度的变化,其中图4(a),(c)和(e)是低温测量所得到的数据,(b),(d)和(f)是室温以上测量所得到的数据. 低温下,所有的 NBCTO 陶瓷样品的介电频谱都只呈现一个介电弛豫,介电弛豫的特征频率随着测试温度的升高逐渐向高频率端移动. 室温以上,在低于 1 MHz 的低频率范围内,所有的 NBCTO 陶瓷样品的介电频谱中又出现了另一个介电弛豫,其特征频率随着测试温度的上升向高频率端移动. 为了描述简便起见,我们将室温或低温测试条件下可以观测到的介电弛豫称为高频弛豫(HR),在较高的测试温度条件下才可以观测到的介电弛豫称为低频弛豫(LR). 由图4可知,LR 的色散强度随着烧结温度的改变有很大的变化,烧烧结温度为 1010°C 的 NBCTO 陶瓷样品的 LR 色散强度比较小,而烧结温度为 1030°C 的 NBCTO 陶瓷样品的 LR 色散强度则非常大、高达十数万,是其 HR 色散强度的数倍.

图5给出了不同烧结温度的 NBCTO 陶瓷样品的室温复阻抗谱. 如图5(a)所示,在 40 Hz 至 10 MHz 的测试范围内,多数 NBCTO 陶瓷样品的复阻抗谱都呈现出两个半圆弧,即代表晶界电阻的低频范围的大圆弧和代表晶粒电阻的高频范围的小圆弧. 其中,有趣的是,烧结温度为 1030°C 的 NBCTO 陶瓷样品的室温复阻抗谱甚至呈现出了三个半圆弧. 由图5(a)还可知,随着烧结温度的提高,

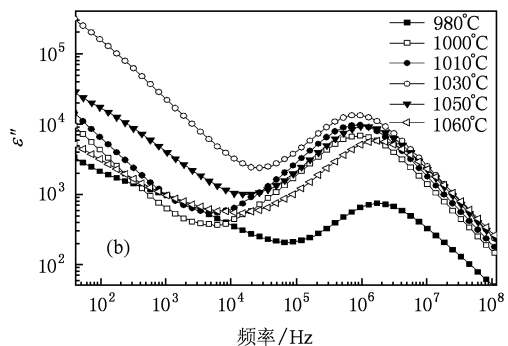


图3 不同烧结温度条件下制备的 NBCTO 陶瓷样品的室温介电常数频谱 (a) 实部;(b) 虚部

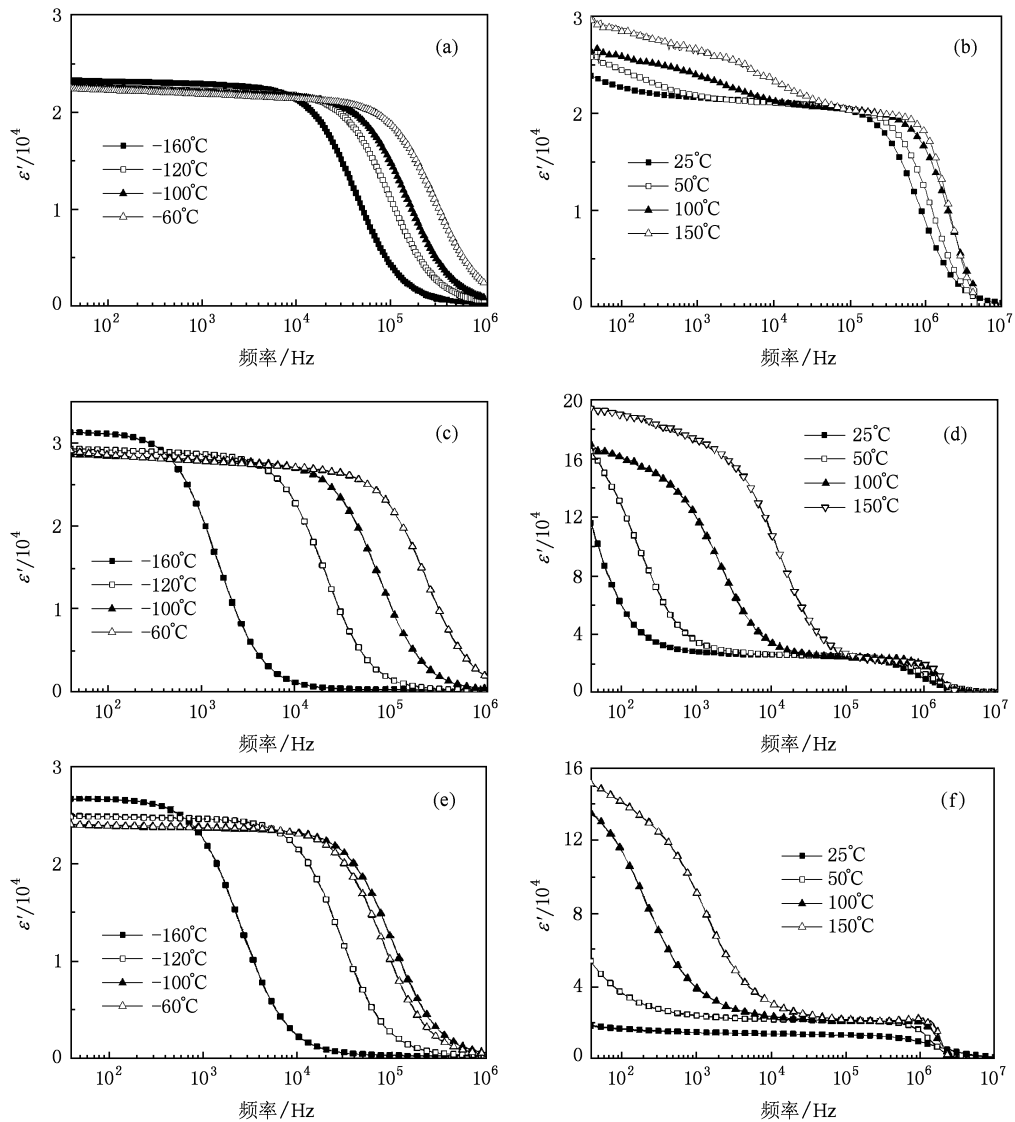


图4 不同烧结温度条件下制备的 NBCTO 陶瓷样品的介电频谱随测试温度的变化 (a)和(b)烧结温度为 1010℃; (c)和(d) 烧结温度为 1030℃; (e)和(f) 烧结温度为 1060℃

NBCTO 陶瓷样品的晶界电阻呈现先下降后上升的变化, 烧结温度为 1030℃ 的陶瓷样品的晶界电阻值最小.

图 6 给出了具有代表性的三种不同烧结温度的 NBCTO 陶瓷样品的复阻抗谱随测试温度的变化. 如图所示, 烧结温度为 1010℃ 的 NBCTO 陶瓷样品的阻抗谱在测试温度范围内只呈现 2 个半圆弧 (代表晶粒电阻的高频半圆弧部分经扩大后可以得到辨认, 这里未给出). 更高烧结温度的 NBCTO 陶瓷样品的复阻抗谱则呈现出三个半圆弧, 如图 6(b) 和 (c) 所示.

根据 RC 并联的等效电路模型, 我们对复阻抗实验数据进行了拟合, 求出了不同烧结温度 NBCTO

陶瓷样品的晶界电阻. 图 7 所示的是由晶界电阻值换算得到的电导随测试温度的变化曲线. 利用 Arrhenius 公式, 从图 7 中的电导随测试温度的变化曲线计算出了不同烧结温度样品的晶界电阻激活能, 如图 8 所示. 晶界电阻的激活能随着烧结温度的上升呈现先增大后减小的变化, 这个变化规律与前文提到的样品室温介电常数随烧结温度的变化规律相类似. 依据内阻挡层电容模型, 我们推测晶界电阻的激活能应与晶界势垒高度应该存在着一定的联系, 对此有待今后作进一步的研究.

如上所述, 我们对各种不同烧结温度条件下制备的一系列 NBCTO 陶瓷样品的介电频谱和复阻抗谱随测试温度变化的行为进行了考察, 发现 NBCTO

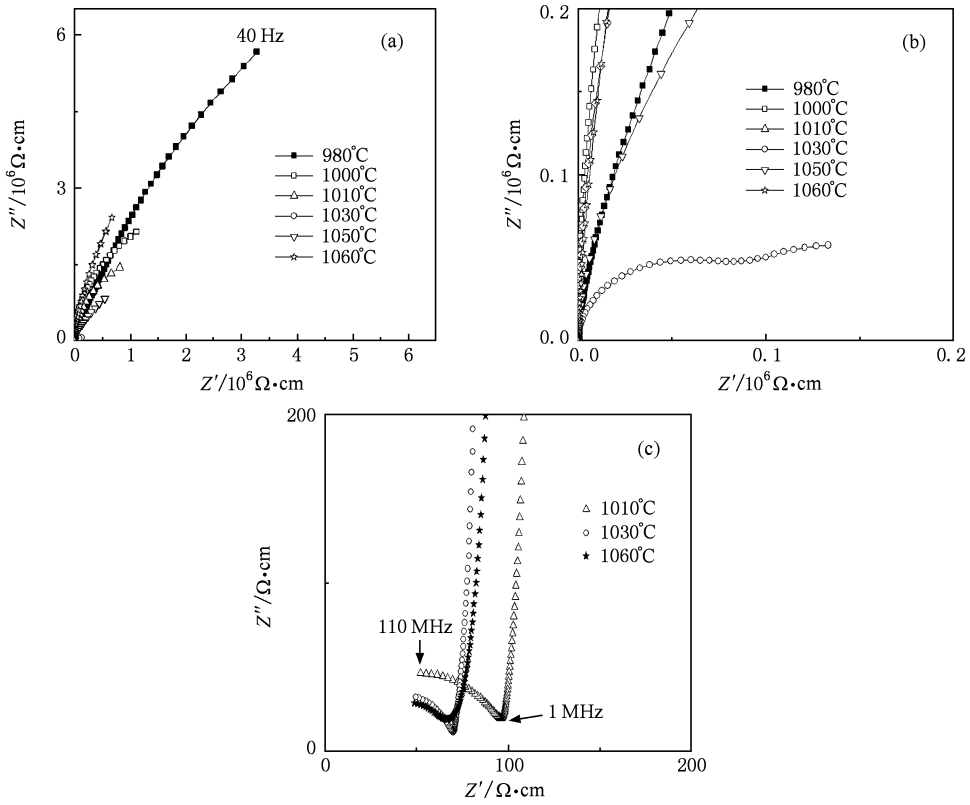


图5 不同烧结温度条件下制备的 NBCTO 陶瓷样品的室温复阻抗谱((b)是(a)放大 10 倍后的结果,(c)是(a)在原点附近的放大图)

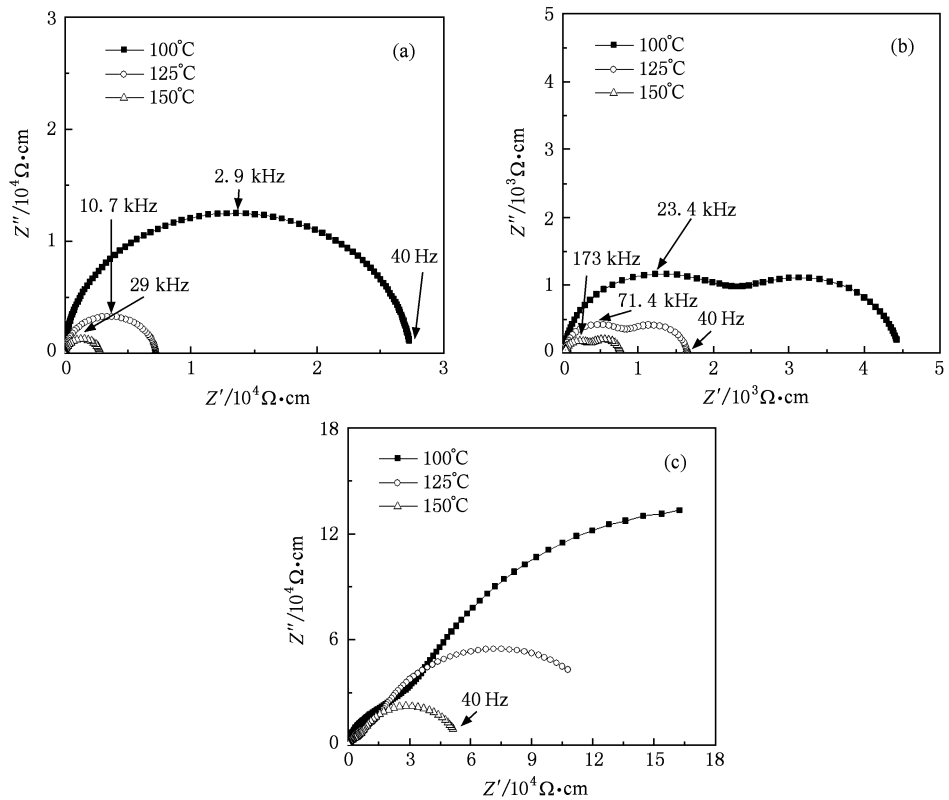


图6 不同烧结温度条件下制备的 NBCTO 样品阻抗谱随测试温度的变化 (a) 烧结温度为 1010°C;(b) 烧结温度为 1030°C;(c) 烧结温度为 1060°C

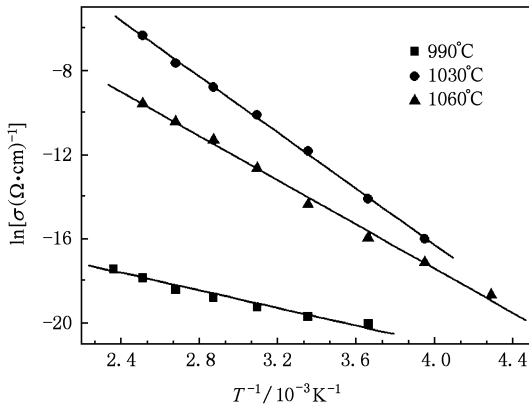


图7 不同烧结温度 NBCTO 陶瓷样品的晶界电导率随测试温度的变化

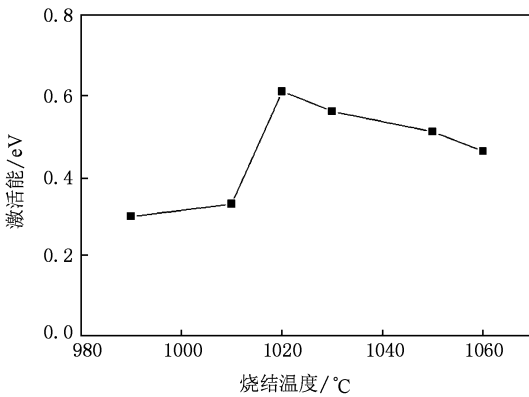


图8 NBCTO 陶瓷样品的晶界电阻激活能随烧结温度的变化

陶瓷的电学性质和 CCTO 陶瓷的电学性质之间是基本类似的. 不同的是, 在 NBCTO 陶瓷的介电频谱中没有出现 CCTO 陶瓷中观察到的低频介电响应^[14,24-27]. 在实验所测试的频率范围内, NBCTO 陶瓷样品的介电频谱室温和低温下只呈现一个介电弛豫, 而在较高的测试温度则展现出两个介电弛豫; 复阻抗谱在较高的测试温度时呈现两个三个半圆弧. 我们曾经提出了由三组 RC 相串联 ($R_g C_g$,

$R_{gb} C_{gb}$ 和 $R_x C_x$ 描述分别晶畴、晶界、畴界等晶粒内部缺陷的贡献) 和与 $R_g C_g$ 相并联、描述空间电荷随频率变化的输运行为的 $Z(\omega)$ 项构成的电学等效电路模型解释了 CCTO 陶瓷的介电频谱和复阻抗谱随测试温度变化的行为^[24-27]. 对于本研究中所观察到的 NBCTO 陶瓷样品的介电频谱和复阻抗谱随测试温度变化的行为, 我们可以利用由 $R_g C_g$, $R_{gb} C_{gb}$ 和 $R_x C_x$ 相串联而构成的电学等效电路模型进行解释.

4. 结 论

采用固相反应法制备了一系列不同烧结温度条件的 NBCTO 陶瓷样品, 系统地考察了它们的晶体结构、微观组织结构、介电频谱和复阻抗频谱的电学性质及其随测试温度的变化, 得到了如下的结果: 与 CCTO 陶瓷相比, NBCTO 陶瓷的烧结温度低. NBCTO 陶瓷的微观组织结构随烧结温度的改变会发生一定的变化, 但不如 CCTO 陶瓷的微观组织结构随烧结温度改变所发生的变化显著. 低烧结温度的 NBCTO 陶瓷样品的微观组织结构中存在着两种粒径尺寸大小不同的晶粒, 随着烧结温度的上升晶粒大小分布逐渐变为均一. NBCTO 陶瓷的介电和复阻抗电学性质与 CCTO 陶瓷的相应性质非常类似. 烧结温度为 990°C 至 1060°C 范围的 NBCTO 陶瓷样品的室温低频介电常数 ϵ' 均大于 10000, 其中烧结温度为 1030°C 的样品 ϵ' 高达 33000. 室温和低温下的介电频谱只呈现一个介电弛豫, 在较高测试温度条件下低频率段内会出现另一个介电弛豫, 两个介电弛豫的特征频率均随测试温度的升高而向高频端移动. NBCTO 陶瓷样品的复阻抗谱呈现两个或者三个半圆弧. 利用由三组 RC 相串联而构成的电学等效电路模型可以解释实验上观测到的 NBCTO 陶瓷的介电和复阻抗电学性质.

- [1] Zhao Y L, Jiao Z K, Cao G H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1500 (in Chinese) [赵彦立、焦正宽、曹光早 2003 物理学报 **52** 1500]
- [2] Zhou X L, Du P Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 354 (in Chinese) [周晓莉、杜丕一 2005 物理学报 **54** 354]
- [3] Liu P, He Y, Li J, Zhu G Q, Bian X B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5489 (in Chinese) [刘鹏、何颖、李俊、朱刚强、边小兵 2007 物理学报 **56** 5489]

- [4] Subramanian M A, Li D, Duan N, Reisner B A, Sleight A W 2000 *J. Solid State Chem.* **151** 323
- [5] Ramirez A P, Subramanian M A, Gardel M, Blumberg G, Li D, Vogt T, Shapiro S M 2000 *Solid State Commun.* **115** 217
- [6] Holmes C C, Vogt T, Shapiro S M, Wakimoto S, Ramirez A P 2001 *Science.* **293** 637
- [7] Sinclair D C, Adams T B, Morrison F D, West A R 2002 *Appl.*

- Phys. Lett.* **80** 2153
- [8] Adams T B, Sinclair D C, West A R 2002 *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **14** 1321
- [9] Cohen M H, Neaton J B, He L, Vanderbilt D 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 3299
- [10] Lunkenheimer P, Fichtl R, Ebbinghaus S G, Loidl A 2004 *Phys. Rev. B* **70** 172102
- [11] Fang T T, Shiau H K 2004 *J. Am. Ceram. Soc.* **87** 2072
- [12] Bender B A, Pan M J 2005 *Mater. Sci. Eng. B* **117** 339
- [13] Ni L, Chen X M, Liu X Q, Hou R Z 2006 *Solid State Commun.* **139** 45
- [14] Zhang L, Tang Z J 2004 *Phys. Rev. B* **70** 174306
- [15] Capsoni D, Bini M, Massarotti V, Chiodelli G, Mozzatic M C, Azzoni C B 2004 *J. Solid State Chem.* **177** 4494
- [16] Li J, Subramanian M A, Rosenfeld H D, Jones C Y, Toby B H, Sleight A W 2004 *Chem. Mater.* **16** 5223
- [17] Fang T T, Li T M, Hei H F 2006 *Acta Mater.* **54** 2867
- [18] Fang T T, Li T M 2007 *J. Am. Ceram. Soc.* **90** 638
- [19] Li M, Feteira A, Sinclair D C, West A R 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 232903
- [20] Subramanian M A, Sleight A W 2002 *Solid State Sci.* **4** 347
- [21] Liu J J, Duan C G, Mei W N 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 093703
- [22] Ferrarelli M C, Adams T B, Feterira A, Sinclair D C, West A R 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 212904
- [23] Zuo R Q, Feng L X, Yan Y Y, Chen B, Cao G H 2007 *Solid State Commun.* **91** 138
- [24] Shao S F, Zhang J L, Zheng P, Zhong W L, Wang C L 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 086104
- [25] Shao S F, Zheng P, Zhang J L, Niu X K, Wang C L, Zhong W L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6661 (in Chinese) [邵守福、郑鹏、张家良、钮效鹏、王春雷、钟维烈 2006 物理学报 **55** 6661]
- [26] Zhang J L, Zheng P, Wang C L, Zhao M L, Li J C, Wang J F 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 142901
- [27] Zhang J L, Zheng P, Shao S F, Su W B, Wang C L 2007 *Ferroelectrics* **356** 85

Microstructures and electrical properties of $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics*

Chen Ge Zhang Jia-Liang[†] Hao Wen-Tao Tan Yong-Qiang Zheng Peng Shao Shou-Fu
(Department of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China)

(Received 20 July 2009; revised manuscript received 22 September 2009)

Abstract

A series of $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (NBCTO) ceramics were prepared by solid-state reaction at different sintering temperatures. The crystal structure, microstructures, dielectric properties and complex impedance and the corresponding temperature dependences were investigated. It has been revealed that the NBCTO ceramics has quite similar electrical properties with those previously found in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. The NBCTO ceramics prepared at sintering temperatures between 990°C and 1060°C exhibit low-frequency ϵ' larger than 10000 at room temperature. With the increasing of sintering temperature, both ϵ' and the grain size in microstructure first increase and then decrease. Although large difference is observed in their dielectric properties and complex impedance for the various NBCTO ceramics, there exist some common features. Whereas only one dielectric relaxation is seen at room temperature or lower temperatures, two are seen in the dielectric spectra within the measured frequency range of 40 Hz—10 MHz at higher temperatures.

Keywords: high- k materials, dielectric properties, complex impedance, internal barrier layer capacitance

PACC: 7700, 7740

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2007CB607504) and the Program of Ministry of Education for New Century Excellent Talents in University (Grant No. NCET-06-0587).

[†] Corresponding author. E-mail: zhangjialiang@sdu.edu.cn