

# 巨介电常数氧化物 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的介电 和阻抗特性\*

罗晓婧 杨昌平<sup>†</sup> 宋学平 徐玲芳

(湖北大学物理学与电子技术学院, 铁电压电陶瓷与器件湖北省重点实验室, 武汉 430062)

(2009 年 6 月 26 日收到; 2009 年 9 月 10 日收到修改稿)

采用固相烧结法合成了单相巨介电常数氧化物  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO). 用阻抗分析仪分析了 10—420 K 温度范围内的介电频谱和阻抗谱特性, 并结合 ZVIEW 软件进行了模拟. 结果表明: 温度高于室温时, 频谱出现两个明显的弛豫台阶, 低频弛豫介电常数随温度升高而显著增大, 表现出热离子极化特点; 温度低于室温时, 频谱表现出类德拜弛豫, 且高、低平台介电常数值基本不随温度变化, 表现出界面极化特点和较好的温度稳定性. 频谱中依次出现的介电弛豫对应于阻抗谱中大小不同的三个半圆弧, 表明 CCTO 陶瓷中存在三种不同的非均匀介质区域和极化过程, 其高介电常数主要源于这些非均匀区的非本征极化; 通过利用等效电路对阻抗谱进行拟合, 计算得到它们的激活能分别为 0.05 eV, 0.58 eV 和 0.49 eV.

**关键词:**  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , 介电频谱, 阻抗谱, Cole-Cole 半圆弧

**PACC:** 7740, 7870

## 1. 引 言

自 2000 年 Subramanian 小组发现巨介电常数氧化物  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) 以来<sup>[1]</sup>, 其高介电特性和潜在的应用前景引起人们广泛关注. 相对于其他钙钛矿结构氧化物电介质, CCTO 具有独特的介电特性: 1) 相对介电常数巨大, 室温近  $10^4$ , 在较宽的温度 (100—400 K) 和频率 ( $10^3$  Hz — 1 MHz) 范围内基本保持不变<sup>[1-3]</sup>; 2) 温度低于 100 K 时, 介电常数急剧下降至 100 左右, 该下降与温度的关系符合 Arrhenius law<sup>[1,2]</sup>. CCTO 巨介电常数的起源一直是研究的重点. 早期人们认为其高介电常数源于偏离钛离子中心的局域偶极子的本征运动<sup>[1]</sup>, 后来人们逐渐认识到材料的非本征因素, 包括单个晶粒的内部畴界<sup>[4-5]</sup>, 晶界<sup>[6]</sup>, 晶粒之间的绝缘晶界<sup>[7,8]</sup>等因素起主要作用, 其极化方式为内部阻挡层电容机理 (inner barrier layer capacitor)<sup>[7,8]</sup>. 另外也有一些研究小组认为电极与 CCTO 接触界面的空间电荷层是其巨介电常数的主要原因<sup>[9]</sup>. 直到目前人们对

CCTO 巨介电性的起源也并未完全研究清楚. 本文在较宽温度范围研究了 CCTO 的频率及阻抗特性以研究其巨介电常数的起源. 结果表明随着温度的变化在  $Z' - Z''$  复平面内依次出现大小不同的三个半圆, 分别对应三种不同的介质区域和极化过程, 其高介电常数主要源于材料中的非均匀因素极化.

## 2. 实验方法

采用传统的固相反应法制备  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) 陶瓷样品. 原料为分析纯的  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  和  $\text{TiO}_2$ . 由于  $\text{CaCO}_3$  容易受潮, 300 °C 烘 4 h 充分干燥. 按化学计量比称取  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  和  $\text{TiO}_2$  并充分混合均匀, 压片后 900 °C 预烧 10 h 预合成; 预烧块体粉碎后, 用玛瑙研钵研磨成细料压片, 1000 °C 预烧 12 h, 使第一次预烧不充分的部分再次预烧; 将预烧块体再次粉碎研磨, 20 MPa 下压成直径为 10 mm, 厚度 1.1 mm 左右的薄圆片; 薄片在 1100 °C 烧 12 h 后得到 CCTO 陶瓷样品. 利用 WK6420 精密阻抗分

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10774040, 0911120055) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. Corresponding author. E-mail: cpyang@hubu.edu.cn

析仪(频率范围 20 Hz—3 MHz)测试样品的阻抗谱和频谱. 温度控制采用 Janis 封闭循环低温制冷器系统, 温度范围 10—500 K. 用 ZVIEW 软件对阻抗谱进行等效电路拟合. 利用 Keithley2400 进行  $I$ - $V$  特性曲线的测试.

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 频谱和阻抗谱原理

陶瓷样品由于存在杂质、缺陷和界面等多种非均匀性因素, 形成非电中性的空间电荷层, 对材料的物理性质产生重要影响. 在交流动态测量中, 每种电性区域对介质极化的作用往往可以等效为一个定值电阻与定值电容的并联. 为了更好地说明本实验中实测频谱和阻抗谱的特性, 我们采用等效电路对频谱和复阻抗进行了模拟计算. 图 1 为用 ZVIEW 软件根据相应等效电路计算得到的  $C$ - $\lg f$  频

谱和复阻抗. 由图 1(a)可知, 当电路只有一对  $RC$  并联, 即只存在一种介质或极化时(其中假设  $R_1 = 1000 \Omega$ ,  $C_1 = 1 \times 10^{-7} \text{ F}$ ), 频谱为一恒定的直线, 相应的复阻抗谱为一个完整半圆; 当电路为两对并联的  $RC$  串联(其中  $R_1 = R_2 = 1000 \Omega$ ,  $C_1 = 1 \times 10^{-8} \text{ F}$ ,  $C_2 = 1 \times 10^{-6} \text{ F}$ ), 频谱从一条直线变成两个平台, 两平台之间存在一个缓慢过渡区, 对应材料的界面弛豫(见图 1(b)), 此时相应的复阻抗由于电容值相差较大而分离成两个半圆, 表明材料存在两种不同介质或极化; 依次类推, 当电路为三对并联的  $RC$  串联时(其中  $R_1 = R_2 = R_3 = 1000 \Omega$ ,  $C_1 = 1 \times 10^{-8} \text{ F}$ ,  $C_2 = 1 \times 10^{-6} \text{ F}$ ,  $C_3 = 1 \times 10^{-4} \text{ F}$ ), 除在中高频区域出现两个平台外(由于电容在不均匀区域产生色散, 平台发生倾斜), 在低频部分新增一段相对介电常数  $\epsilon'$  值随频率迅速下降的区域, 与之相应的阻抗谱中则出现三个分离的半圆, 表明材料存在三种不同介质或极化过程(见图 1(c)), 该情形与我们下面的实验结果类似.

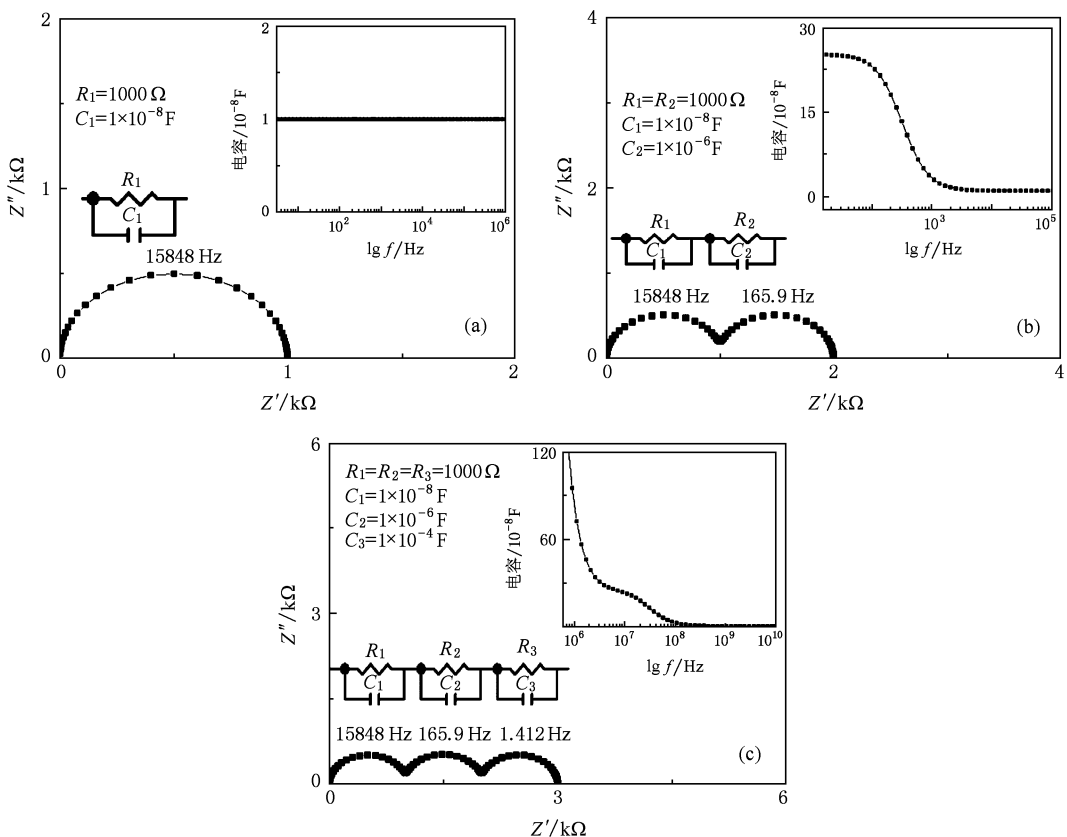


图 1 ZVIEW 软件拟合的阻抗谱和频谱 (a) 单个  $RC$  并联电路; (b) 两对  $RC$  串联电路; (c) 三对  $RC$  串联电路

### 3.2 介电频谱

固体中存在不同方式的电子过程,完成这些过程需要能量和时间,通过动态交流测量可以帮助理解这些电子弛豫过程,对陶瓷样品而言则可通过动态阻抗测量和分析将材料中存在的不同电子过程和非均匀因素剥离开.图2为 CCTO 陶瓷在 60—420 K 的实测介电频谱,其中图 2(a), (b) 分别为样品在高温区和较低温度的频谱,具有以下特点:1) 当温度高于室温时,在低频区 ( $< 10^4$  Hz), 介电常数随频率增加迅速弛豫至低值平台,表现出强烈的

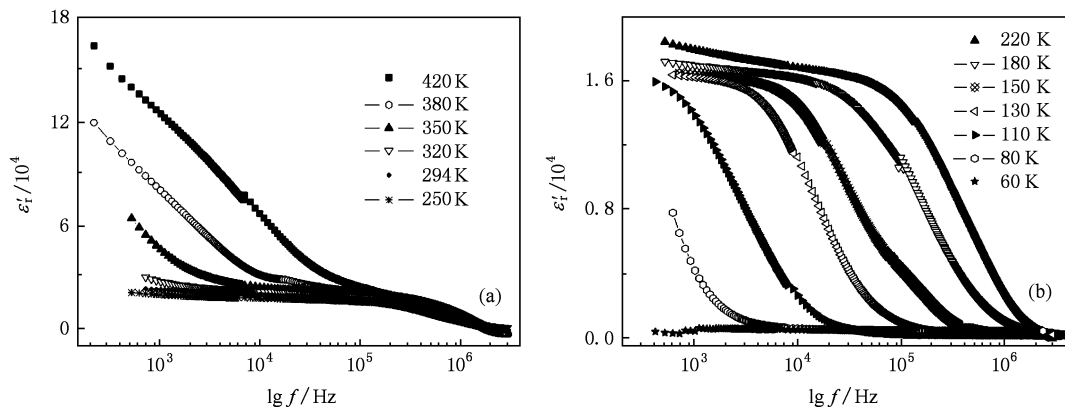


图2 60—420 K 下 CCTO 陶瓷的介电频谱 (a) 250—420 K; (b) 60—220 K

### 3.3 阻抗特性

以上在频谱中显示出的分段弛豫和三种非均匀介质区域的极化可在复阻抗谱中进一步清楚地表示出来.图3为 CCTO 陶瓷在 80—420 K 阻抗谱的测试和拟合结果,其中图 3(a), (b), (c) 分别对应高、中、低温段阻抗谱.从图 3(a) 内插图可见,高温  $T = 420$  K 时,阻抗谱清晰地表现出两个半圆.随着温度的降低,低频段的半圆由于仪器低频极限限制而逐渐消失,较高频段的半圆越来越明显(称为中频段半圆),结合图 2(a) 中相应的频谱,可推断在更高频段应还有一个半圆.拟合外推左侧的半圆与  $x$  轴相交,截距不为零,进一步说明此半圆的存在(称为高频段半圆).随着温度继续降低,低频部分的半圆弧慢慢消失,中频段的半圆弧半径越来越大(见图 3(b)),当温度降至 200 K 时已近似一条直线.温度进一步降低至 120 K 时,高频段的第三个半圆弧开始出现,并随着温度降低而变得越发明显,如  $T = 80$  K (见图 3(c)),这和文献[10]的报道相符.结合图 1(c) 的阻抗模拟和图 2(a) 的频谱可推

低频色散.并且  $\epsilon'_r$  随温度增加迅速增大,在测试低频极限处 ( $> 20$  Hz),不同温度的  $\epsilon'_r$  相差较大,表现出热离子极化特点(见图 2(a)).2) 随着温度降低 ( $T < 320$  K),由于电阻值  $R$  迅速增大,弛豫时间  $\tau = RC$  增加,在  $350$  K  $< T < 420$  K 温度范围内出现的低频弛豫由于仪器的低频极限 ( $> 20$  Hz) 已很难观察到;3) 图 2(a), (b) 分别与图 1(b), (c) 中的理想情况相似,可以推断 CCTO 陶瓷样品中存在三种电学参数(电导,电介常数)差别较大的介质区域或极化过程(由于仪器低频极限限制,图 2(b) 中的低频弛豫没有被观察到,但该弛豫始终存在).

断,CCTO 的阻抗谱中始终存在三个半圆,只是受仪器频域能力的限制,三个半圆没有在同一阻抗谱中显现出来.阻抗 Cole-Cole 图分析结果与上面频谱分析结果相符合.

对于陶瓷多晶样品,存在多种非均匀因素,如不同结构之间的相界,晶粒内的晶畴<sup>[11]</sup>,孪晶之间的孪晶界或不同取向晶粒间的晶界,电极和样品表面之间的接触界面<sup>[6]</sup>以及杂质,位错,氧空位<sup>[12,13]</sup>等等.大部分文献报导了 CCTO 陶瓷阻抗谱中存在两个半圆<sup>[7,14]</sup>,且认为这两个半圆分别来自晶粒和晶粒界面的极化<sup>[13,15]</sup>.目前,这种看法已经被广泛认同.虽然受仪器频域能力限制,我们未能在同一阻抗谱中同时观察到三个半圆,但通过以上分析,特别是通过对样品高温区的频谱分析,CCTO 陶瓷应存在三种不同介质区域或极化过程,我们的结果和张家良小组报道的结果一致<sup>[4,5]</sup>.但文献[4,5]认为,低频半圆的贡献来自于晶粒内部的晶畴<sup>[16]</sup>.晶畴是单一晶粒内部位于晶体取向存在微小差异的两部分之间的区域,其电导和介电常数与晶体本身差别不会太大<sup>[11]</sup>.理论和实验均表明 CCTO 晶体的

本征极化对介电常数的贡献很小 ( $\epsilon'_r \sim 40$ )<sup>[17]</sup> 且弛豫频率在 1 MHz 以上. 所以本实验中在高温 ( $> 300 \text{ K}$ ), 低频 ( $< 10^4 \text{ Hz}$ ) 时出现的介电弛豫由于其介电常数值与发生弛豫的频率与晶体本征极化值相比相差巨大 ( $\epsilon'_r > 10,000$ ), 应该不是由于晶畴引起. 随着对 CCTO 的研究不断深入, 越来越多的研究组相信其巨大介电特性源于陶瓷多晶中的非均匀因素, 包括晶界<sup>[7]</sup>, 电极与 CCTO 表面之间的接触界面<sup>[6]</sup> 以及晶界或表面处存在的缺陷与氧空位<sup>[16]</sup>. 本研究中, 以图 2(a) 中  $T = 380 \text{ K}$  的频谱为例, 1) 高频时 ( $> 1 \text{ MHz}$ ), 其  $\epsilon'_r$  很小并稳定, 为 150 (3 MHz 值) 左右, 与 CCTO 理论计算本征极化值 ( $\epsilon'_r$ ) 量级一致, 所以在阻抗谱中高频部分出现的小半圆弧源于样品本征极化. 2) 在中频区域,  $\epsilon'_r$  出现几乎不随温度和频率变化的平台, 随频率的继续升高, 通过弛豫降低至 CCTO 内禀极化值. 这与多数文献报道结果一致<sup>[7,8]</sup>. 图 4 中我们列出了 420 K 时不同偏压下的阻抗谱, 我们发现尽管改变样品负载的测量电压, 该频率段的  $\epsilon'_r$  也基本保持不变, 进一步说明该极化不是源于电极与 CCTO 的接触界面; 由此我们认为该半圆弧源于陶瓷样品中的晶界极

化具有合理性. 3) 低频时 ( $< 10^4 \text{ Hz}$ ),  $\epsilon'_r$  随频率降低而迅速上升, 远远大于中、低频段的介电常数值. 由于仪器低频能力限制,  $\epsilon'_r$  在低频段没有出现类似中频区域所显示的平台. 从图 2(a) 我们也可以看到低频  $\epsilon'_r$  随温度升高迅速增大, 且不同温度的  $\epsilon'_r$  并不重合, 这与中频段  $\epsilon'_r$  表现出的温度和频率稳定性很不相同; 此外从图 4 阻抗谱中我们发现, 该低频半圆直径随负载电压发生强烈变化, 说明该  $\epsilon'_r$  的起源与中频段的界面极化机制应有所不同. 因该极化表现出热离子极化特点, 我们认为该极化可能源于 CCTO 陶瓷样品中氧缺陷的贡献. 由于阻抗分析只是一种宏观测量, 所反映的只是样品中不同晶粒以及各种非均匀因素的平均效果<sup>[18]</sup>. 究竟该弛豫具体源于何种电学过程, 交流阻抗测量不能给出确切的回答, 还需要更进一步的实验以明确其极化实质. 在钙钛矿锰氧化物陶瓷中, 由氧缺陷产生的陷阱态偶极子对陶瓷的介电行为起着重要作用. 在金属电极和绝缘陶瓷接触界面, 氧空位通常以受主形式俘获电子, 影响材料的导电行为<sup>[19]</sup>. 图 5 给出了样品在循环电压冲击下的  $I-V$  特性曲线, 7 次电压循环冲击后,  $I-V$  特性曲线实现了从非线性到线性的转变,

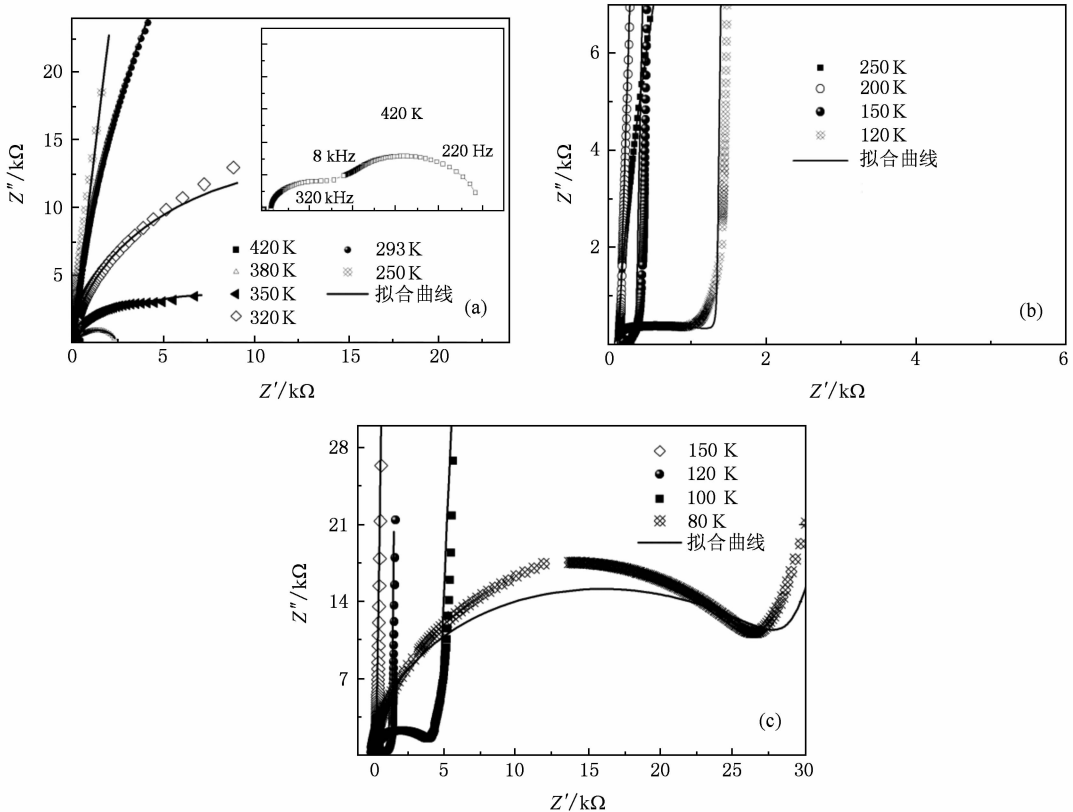


图3 80—420 K 下 CCTO 陶瓷的阻抗谱 (a) 高温区; (b) 中温区; (c) 低温区

表明材料内部存在着由氧空位形成的空间电荷势垒耗尽层<sup>[20]</sup>. 长期电压作用下, 位于样品表面和晶界处形成的氧空位空间电荷层下降<sup>[21]</sup>, 以致电流迅速增大, 表现出线性转变, 电导率的转变带来材料的极化行为的改变<sup>[22]</sup>, 这与图 4 中低频半圆直径随电压增大而减小一致, 进一步说明低频区氧空位对极化的贡献.

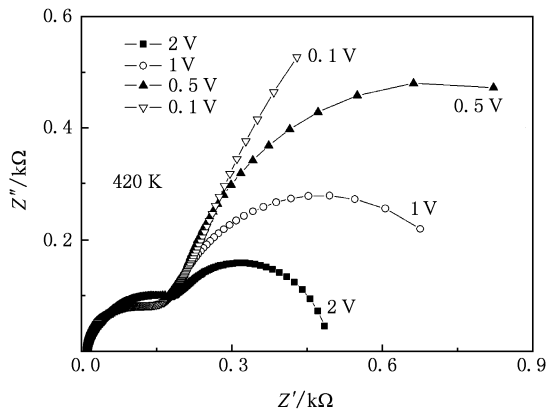


图 4 420 K 加偏压下 CCTO 陶瓷阻抗谱特性

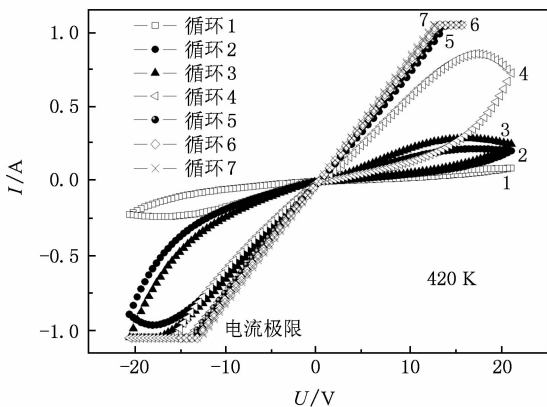


图 5 420 K 时在循环偏压下 CCTO 陶瓷的 I-V 特性曲线

将介质极化过程在复阻抗谱中用 Cole-Cole 图表现出来的一个好处是可以通过等效电路拟合得到不同极化过程的激活能. 根据以上分析, 我们将晶粒、晶界和氧空位的极化分别用三对 RC 等效电路表示(见图 6), 并对 80—420 K 下的阻抗谱分别进行了模拟. 根据  $\tau = RC$ ,  $\tau = \tau_0 \exp(-E/k_B T)$ , 其中  $\tau$  为弛豫时间,  $E$  为激活能,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,

$T$  为绝对温度, 作出时间常数的对数 ( $\ln \tau$ ) 与温度倒数 ( $1/T$ ) 之间的关系, 由该图中的曲线斜率求出相应的激活能. 图 7 示出了计算结果, 并得到相应的激活能  $E_g = 0.05$  eV (晶粒本征极化),  $E_{gb} = 0.58$  eV (晶界极化) 和  $E_o = 0.49$  eV (氧空位极化), 该结果与文献报道晶粒活化能 0.054 eV<sup>[3]</sup>, 0.08 eV<sup>[7]</sup>, 晶界活化能 0.60 eV<sup>[7]</sup>, 0.76 eV<sup>[2]</sup>, 氧空位缺陷活化能 0.52 eV<sup>[16]</sup> 一致.

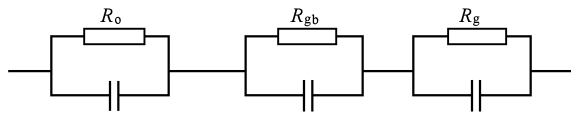


图 6 CCTO 陶瓷的电学等效电路

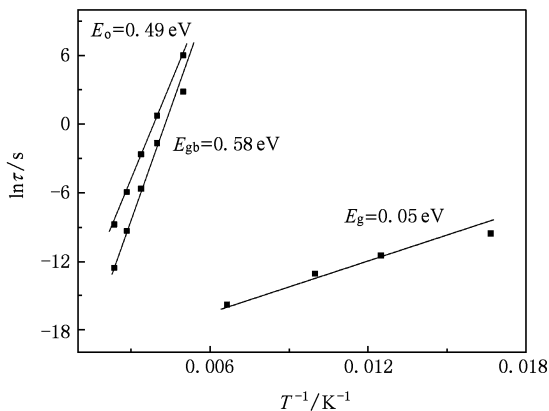


图 7 通过 CCTO 陶瓷三个 Cole-Cole 半圆弧计算得到相应的激活能(其中  $E_g$ ,  $E_{gb}$  和  $E_o$  分别来自于 CCTO 陶瓷多晶的晶粒, 晶界和氧空位的贡献)

### 4. 结 论

用传统的固相反应法制备了 CCTO 陶瓷, 考察了室温及室温以下较宽的温度范围内的介电频谱和阻抗谱特性. 通过等效电路拟合, 得出 CCTO 陶瓷样品中不同极化过程的激活能. 这三种极化过程分别来自于陶瓷多晶样品的晶粒, 晶界和氧空位的贡献.

感谢武汉理工大学材料科学与工程学院的陈文、周静等在研究中给予的无私帮助.

- [1] Subramanian M A, Li D, Duan N, Reisner B A, Sleight A W 2000 *J. Solid State Chem.* **151** 323
- [2] Ramirez A P, Subramanian, Gardel M 2000 *Solid State Commun.* **115** 217
- [3] Homes C C, Vogt T, Shapiro S M, Wakimoto S, Ramirez A P 2001 *Science* **293** 673
- [4] Zhang J L, Zheng P, Wang C L, Zhao M L 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 142901
- [5] Shao S F, Zhang J L, Zheng P, Zhong W L, Wang C L 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 084106
- [6] Cao G H, Feng L X, Wang, C 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 2889
- [7] Sinclair D C, Adams T A, 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.* **18** 1321
- [9] Lunkenheimer P, Fichtl R, Ebbinghaus S G, Loidl A 2004 *Phys. Rev. B* **70** 172102
- [10] Sun D L, Wu A Y, Yin S T 2008 *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 169
- [11] Chung S Y, Kim I D, Kang S J L 2004 *Nat. Mater.* **3** 774
- [12] Adams T B, Sinclair D C, West A R 2006 *Phys. Rev. B* **73** 094124
- [13] Li J, Cho K, Wu N, Ignatiev A 2004 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **11** 534
- [14] Zang G Z, Zhang J L, Zheng P, Wang J F, Wang C L 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 1824
- [15] Adams T B, Sinclair D C, West A R 2006 *J. Am. Ceram. Soc.* **89** 3129
- [16] Shao S F, Zheng P, Zhang J L, Niu K X, Wang C L, Zhong W L 2006 *Acta Phys. Sin.* **58** 523 (in Chinese) [邵守福、郑鹏、张家良、钮效鹁、王春雷、钟维烈 2006 物理学报 **55** 6661]
- [17] He L, Neaton J B, Morrel H, Vanderbilt D 2002 *Phys. Rev. B* **65** 21411
- [18] Ni L, Chen X M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 122905
- [19] Yin G L, Li J Y, Li S T 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 523 (in Chinese) [尹桂来、李建英、李盛涛 2009 物理学报 **58** 4219]
- [20] Krzysztof S, Wolfgang S, Gustav B, Rainer W 2006 *Nat. Mater.* **5** 312
- [21] Li S T, Cheng P F, Zhao L, Li J Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 523 (in Chinese) [李盛涛、成鹏飞、赵雷、李建英 2009 物理学报 **58** 523]
- [22] Yang F X, Zhang D M, Deng Z W 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3840 (in Chinese) [杨凤霞、张端明、邓宗伟等 2008 物理学报 **57** 3840]

# Dielectric and impedance performances of giant dielectric constant oxide $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ \*

Luo Xiao-Jing Yang Chang-Ping<sup>†</sup> Song Xue-Ping Xu Ling-Fang

(The Key Laboratory of Ferroelectric and Piezoelectric Materials and Apparatus of Hubei Province, Faculty of Physics and Electronic Technology, Hubei University, Wuhan 430062, China)

(Received 26 June 2009; revised manuscript received 10 September 2009)

## Abstract

Pure colossal dielectric constant oxide  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ( CCTO ) compound was prepared by traditional ceramic processing. Dielectric dispersion and complex impedances spectra were investigated using a impedance analyzer within a temperature range of 10—420 K. The data were simulated by “ZVIEW” software. The result indicates that there are two obvious relaxations in the dielectric dispersion spectra when the temperature is higher than room temperature and the dielectric constant increases remarkably with increasing temperatures at a low frequency, which indicates a thermal ionic polarization. However, the frequency spectra becomes similar to Debye-type relaxation when the temperature is lower than room temperature and the low-and high-frequency relaxation step almost keeps unchanged with temperature, which reveals a feature of interface polarization and considerable temperature stability for CCTO. The relaxation revealed in the frequency spectra corresponds to the three different semicircles revealed by the impedance spectra, which indicated there are three inhomogeneous regions or polarization processes in CCTO ceramics and the colossal dielectric constant mainly comes from the extrinsic polarization of these inhomogeneities. The activation energies are found to be respectively 0.05 eV, 0.58 eV and 0.49eV for the three different polarization processes by simulating the impedance semicircles using an equivalent circuit.

**Keywords:**  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramic, dielectric frequency spectra, impedance spectra, Cole-Cole semicircles

**PACC:** 7740, 7870

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 10774040;0911120055 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: cpyang@hubu.edu.cn