

CaCu₃Ti₄O₁₂-MgTiO₃ 陶瓷的介电性能 与 *I-V* 非线性特征*

曹 蕾 刘 鹏[†] 周剑平 王亚娟 苏丽娜 刘 成

(陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062)

(2010年1月27日收到;2010年6月7日收到修改稿)

采用固相反应法制备了一系列 CaCu₃Ti₄O₁₂-*x*MgTiO₃ (*x* = 0, 0.25, 0.5, 1.0) 复相陶瓷, 研究了 MgTiO₃ 掺杂对 CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) 陶瓷相结构、显微组织、介电性能和 *I-V* 非线性特征的影响. 研究发现: MgTiO₃ 掺杂不仅使 CCTO 低频介电损耗降低, 压敏电压提高, 而且使 *I-V* 非线性系数显著增大. 电学性能的改善与由 MgTiO₃ 掺杂后导致晶粒尺寸均匀化, 晶界厚度减薄且绝缘性提高有关. 其中, CaCu₃Ti₄O₁₂-0.5MgTiO₃ 陶瓷具有良好的综合电学性能: $\epsilon_r = 53958$, $\tan\delta = 0.06$ (1 kHz), 压敏电压 $E_b = 295$ V/mm 且非线性系数 $\alpha = 66.3$.

关键词: *I-V* 非线性系数, 巨介电常数, 压敏电压

PACS: 77.22. Gm, 77.22. Jp, 77.22. - d

1. 引言

随着微电子技术和产业的发展, 电子器件日益小型化和集成化, 高介电常数材料有着越来越广阔的应用前景. 近几年来, CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) 以其巨介电常数 (10^5), 良好的介电常数温度稳定性和电流-电压 (*I-V*) 非线性特征引起研究学者的广泛关注^[1-7]. 文献[4]测得 CCTO 两个晶粒之间的 *I-V* 非线性系数 α 高达 912, 并指出该材料有望应用于传感器或变阻器. 但是实际 CCTO 陶瓷材料所表现的非线性系数 α 只有 3 左右^[8-18], 通过掺杂改性, α 可以提高到 $7.9^{[12]}$, 这一数据与目前广泛使用的 ZnO ($\alpha > 50^{[19,20]}$) 和 SrTiO₃ 变阻器相比, 仍显太小. 因此, 提高 CCTO 陶瓷非线性系数是此材料应用于变阻器领域必须解决的问题.

掺杂改性^[9-18,21,22] 是改善材料性能的有效手段, 目前文献报道的通过掺杂来优化 CCTO *I-V* 非线性行为的方法主要有在 CCTO 中掺杂 Eu₂O₃^[11], TiO₂^[12] 和 Bi₂O₃^[13] 等金属氧化物. 本文研究了 MgTiO₃ 掺杂对 CCTO 陶瓷的相结构、显微组织、介电性能和 *I-V* 非线性特征的影响, 以期获得具有

巨介电常数、低损耗和高 *I-V* 非线性系数 α 的综合性能较好的介电材料.

2. 实验方法

本实验采用传统的固相反应法制备了 CaCu₃Ti₄O₁₂-*x*MgTiO₃ (*x* = 0, 0.25, 0.5, 1.0) 陶瓷样品. 使用高纯的 CaCO₃ (99.99%), CuO (99.9%), TiO₂ (99.99%) 和 MgTiO₃ (99.5%) 试剂为原料, 按照一定的化学配比混合后进行球磨, 在 850 °C 下预烧 6 h, 再次球磨后, 加入适量的黏合剂, 压制成直径为 11.5 mm、厚约 1 mm 的薄片, 所有样品在 1100 °C 下烧结 10 h. 烧结好的样品经磨平、被银后在 500 °C 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 (配有能量色散 X 射线 (EDX) 谱测试装置) 观察样品的微观结构; 采用 Agilent E 4980A 型阻抗分析仪测试样品的介电性能; 采用美国 Radiant Premier II 型铁电材料分析仪测试样品的压敏电压和 *I-V* 非线性系数.

* 国家自然科学基金 (批准号: 50872078 和 50772065) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: liupeng@snnu.edu.cn

3. 实验结果与讨论

图 1 为不同组分的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{MgTiO}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 1.0$) 陶瓷的 XRD 图谱. $x = 0$ 时为单相立方结构的 CCTO, 当 x 增大到 0.25, 样品中仍未检测出明显的第二相, 但是 (220) 衍射峰向低角度方向偏移 (图 1 内插图), 这表明, CCTO 与 MgTiO_3 之间发生了离子扩散. 考虑到 Cu^{2+} 通过 4 个键与 O^{2-} 相连, Cu^{2+} (4 配位) 半径为 $0.57 \text{ \AA}^{[23]}$, Ti^{4+} (6 配位) 半径为 $0.605 \text{ \AA}^{[23]}$, Mg^{2+} (6 配位) 半径为 $0.72 \text{ \AA}^{[23]}$. 可见, Mg^{2+} 半径更接近 Ti^{4+} 半径, Mg^{2+} 易占据 Ti 位取代 Ti^{4+} , 使 CCTO 晶胞体积增大, 导致峰位向低角度偏移. 当 MgTiO_3 的掺杂量 $x \geq 0.5$ 时样品中出现了 MgTiO_3 和 MgTi_2O_5 相, 衍射峰没有再发生明显的移动. 另外, MgTiO_3 在反应过程中易转化为 $\text{MgTi}_2\text{O}_5^{[24]}$, 因此, 掺入的 MgTiO_3 一部分固溶在 CCTO 相中, 另一部分以 $\text{MgTiO}_3/\text{MgTi}_2\text{O}_5$ 第二相的形式存在.

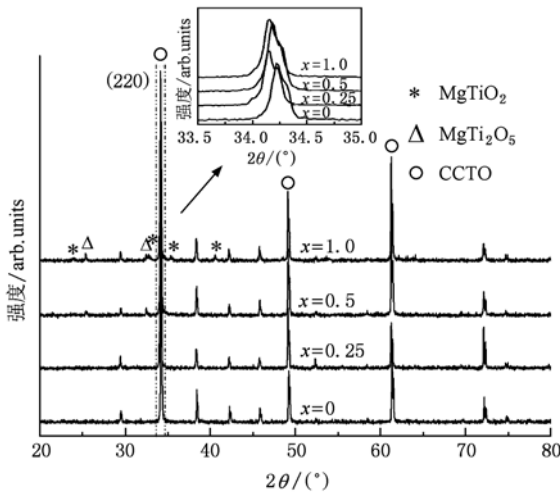


图 1 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{MgTiO}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 1.0$) 陶瓷的 XRD 图谱

图 2 给出了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{MgTiO}_3$ ($x = 0, 0.5$) 陶瓷的 SEM 照片. 对于纯 CCTO 样品, 大晶粒镶嵌在小晶粒基底中或很厚晶界之间 (图 2(a)). 分别对大晶粒和晶界进行 EDX 谱分析, 发现大晶粒接近 CCTO 化学计量比, 而晶界富集大量 Cu 元素, 这一结果与 Fang^[25] 和 Prakash^[26] 等关于纯 CCTO 组分非均匀的报道相一致. MgTiO_3 掺杂后, CCTO 的显微结构发生了显著变化: 在促使小晶粒长大的同

时, 抑制了大晶粒的生长, 样品呈现晶粒饱满且尺寸分布均匀、晶界清晰的微观形貌, 而且平均晶粒尺寸减小, 晶界变薄 (图 2(b)). 进一步观察图 2(b) 发现, 样品中存在两类不同形状的晶粒, 即近似为等轴晶粒和棒状晶粒. 等轴晶粒是 CCTO, 同时含一定量的 Mg 元素, 而棒状晶粒富含大量 Mg 和 Ti 元素, 是以 $\text{MgTiO}_3/\text{MgTi}_2\text{O}_5$ 存在的第二相 (图 1). 这种第二相的存在引起样品微观结构发生明显变化. 根据烧结传质过程的熔解-沉淀学说^[27], 低熔点的 CuO 可作为烧结助剂参与液相烧结, 在纯 CCTO 中, 低熔点的富 Cu 物质可不断地熔化且沉淀在大晶粒外表面上, 逐渐形成较厚的晶界第二相; MgTiO_3 掺杂后, 较高熔点的 $\text{MgTiO}_3/\text{MgTi}_2\text{O}_5$ 第二相颗粒出现, 使得参与烧结的粉粒熔点得以提高, 在一定程度上阻止烧结液相的产生, 从而减少富 Cu 物质在晶界处的堆积, 使晶界厚度减薄.

图 3 为室温下 20 Hz—2 MHz 频率范围内不同组分 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{MgTiO}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 1.0$) 陶瓷的介电频谱. 从图中见, 所有样品的介电常数在 $20-10^4$ Hz 范围内保持较高的值 ($\epsilon_r > 10000$). 随着 MgTiO_3 掺杂量的增大, ϵ_r 减小, 同时低频介电损耗 $\tan\delta$ 降低.

为了解释低频介电损耗的变化规律, 利用文献 [28] 给出的基于 IBLC 模型 (internal barrier layer capacitance model) 的介电损耗表达式: 由于 IBLC 结构可等效为包含两个电阻 ($R_{\text{ins}}, R_{\text{sc}}$) 和两个电容 ($C_{\text{ins}}, C_{\text{sc}}$) 的等效电路模型, 其中, R_{ins} 和 R_{sc} 分别代表绝缘晶界和半导性晶粒的电阻, C_{ins} 和 C_{sc} 分别代表绝缘晶界和半导性晶粒的电容. R_{ins} 和 C_{ins} 并联构成一个 RC 单元, 代表绝缘晶粒的贡献, R_{sc} 和 C_{sc} 并联构成另一个 RC 单元, 代表半导性晶界的贡献, 两个 RC 单元之间相互串联. 根据这一等效电路模型, 介电损耗可近似表示为^[28]

$$\tan\delta = \frac{1}{\omega R_{\text{ins}} C_p} + \omega R_{\text{sc}} C_p, \quad (1)$$

式中 R_{ins} 和 R_{sc} 的值可由阻抗谱得出, R_{ins} 与低频半圆的直径相对应, R_{sc} 则对应 Z' 轴高频范围的截距.

图 4 为不同组分 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{MgTiO}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 1.0$) 陶瓷的阻抗谱. 从图中可以看出, 当 $x = 0.25$ 时, 与纯 CCTO 相比, R_{ins} 显著增大; 随着 MgTiO_3 掺杂量的进一步增加, R_{ins} 又略有减小, 但较纯 CCTO 仍有很大幅度的提高. 经拟合, 四个组分样品的晶界电阻分别为 $8 \times 10^4 \Omega$, $3.9 \times 10^6 \Omega$, $2.2 \times 10^6 \Omega$ 和 $8 \times 10^5 \Omega$. 掺杂前后 R_{sc} 变化不大, 在 5—

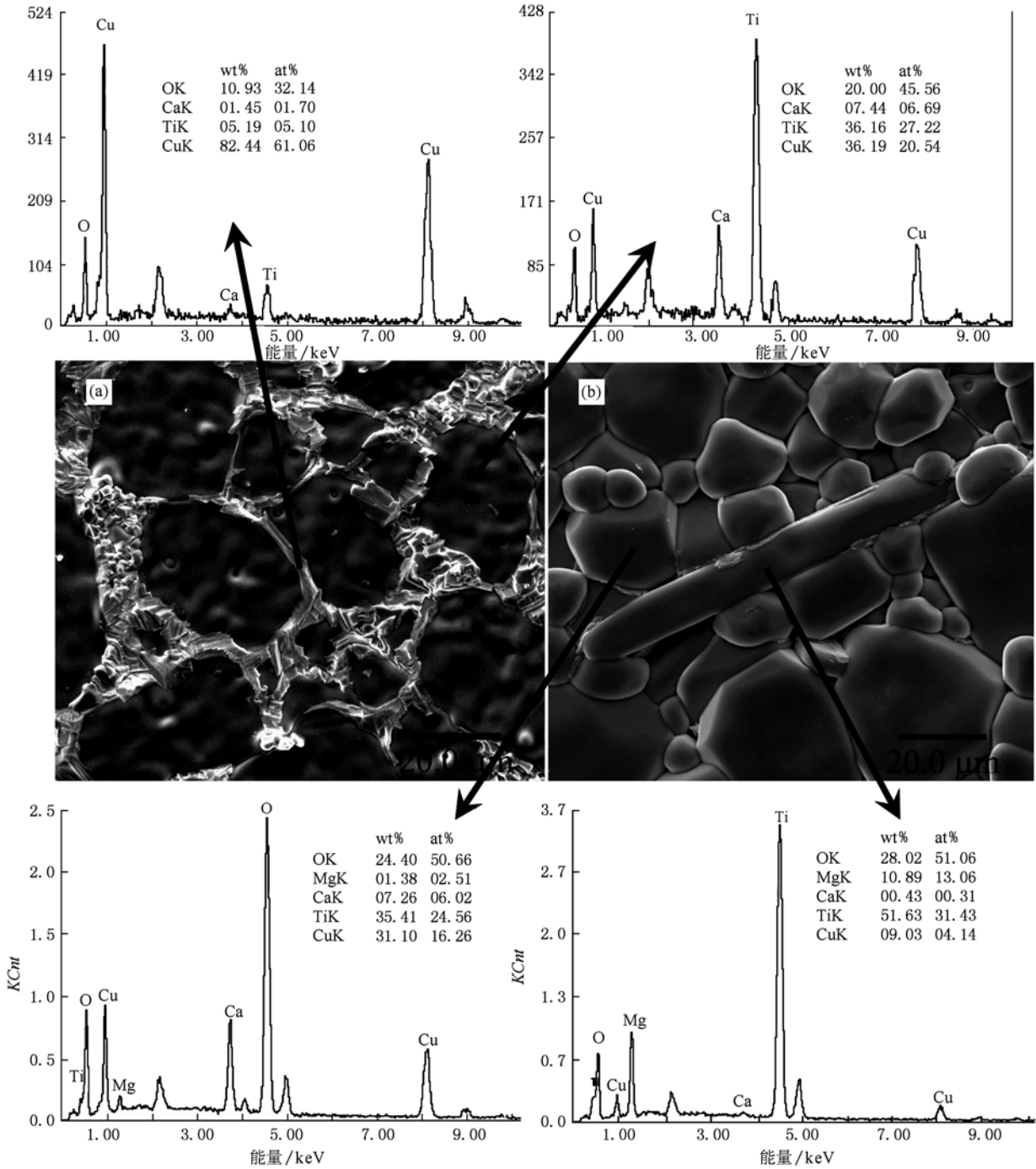


图2 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{MgTiO}_3$ 陶瓷的 SEM 照片和 EDX 谱 (a) $x=0$; (b) $x=0.5$

30Ω 之间,即晶粒始终为半导性(图 4 内插图). 在低频范围内, (1) 式中右边第一项明显具有更高的权重, $\tan\delta \approx 1/\omega R_{\text{ins}} C_p$, 尽管 C_p 减小(图 3(a)), 但其减小的幅度小于 R_{ins} 增加的幅度, 最终导致低频损耗降低(图 3(b)). 因此, MgTiO_3 掺杂所引起的低频介电损耗降低主要与晶界电阻 R_{ins} 的增加有关. 晶界电阻的增加是由 Mg^{2+} 取代 Ti^{4+} 以及 $\text{MgTiO}_3/$

MgTi_2O_5 第二相的存在共同决定的.

图 5 给出了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{MgTiO}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 1.0$) 陶瓷的 $J-E$ 特性. 由图可以看出, 对 MgTiO_3 掺杂的 CCTO 样品, $J-E$ 曲线并非文献 [11] 等所示的连续平滑上升过程, 而出现了类似瞬时跃变的变化趋势. 这是由于在压敏电压附近十分小的电压范围内, 电流密度的变化幅度很大, 导致样品

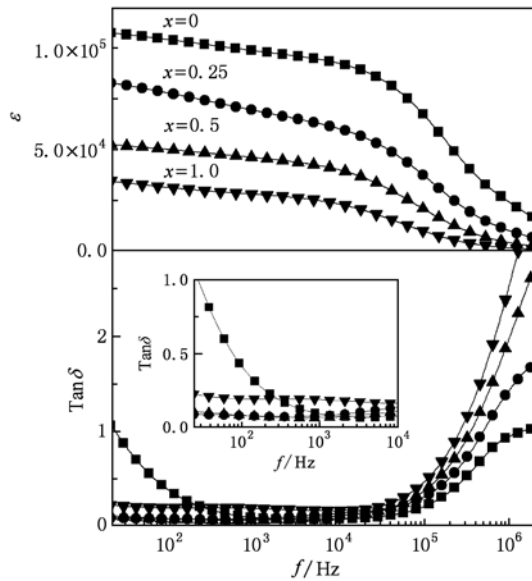


图3 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{MgTiO}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 1.0$) 陶瓷的介电频谱 (a) 介电常数; (b) 介电损耗随频率变化(内插图为介电损耗低频放大图)

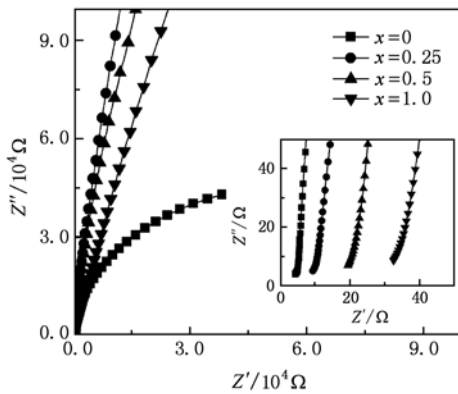


图4 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{MgTiO}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 1.0$) 陶瓷的阻抗谱(内插图为原点附近放大图)

对外呈现强烈的 $I-V$ 非线性特征. 对于压敏电阻, 非线性关系通常由经验公式

$$I = kV^\alpha \quad (2)$$

所描述. 其中, k 为常量, α 为非线性系数, 可通过 $J-E$ 曲线拟合得出.

样品的非线性系数和压敏电压 (E_b) 测试结果如表 1 所示. 本实验中, 压敏电压被定义为电流密度为 10 A/m^2 时所加电场的强度^[13]. 随着 MgTiO_3 掺杂量的增加, 压敏电压 E_b 从 28 V/mm 提高到 295 V/mm . 压敏电压提高是由于 MgTiO_3 掺杂使 CCTO 的晶粒尺寸减小(图 2(b)), 从而增大绝缘晶界的

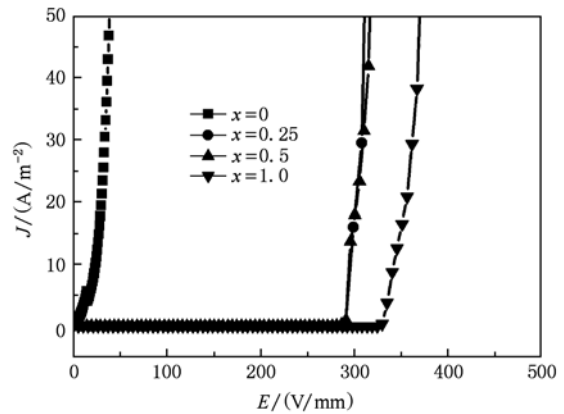


图5 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{MgTiO}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 1.0$) 陶瓷样品的 $J-E$ 变化曲线

比重^[13], 这一结果与 ZnO 基变阻器中的情况类似. 由于纯 CCTO 的击穿电压只有几十伏^[8-18], 压敏电压的提高有助于实现 CCTO 在较高电场下的使用. 另外, 由表 1 可知, 非线性系数 α 由纯 CCTO 的 2.9 提高到了 66.6, 提高 20 倍以上, 与目前文献报道的 CCTO 基陶瓷 $I-V$ 非线性系数相比^[8-18] 有了数量级的提高.

表1 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{MgTiO}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 1.0$) 陶瓷样品的非线性系数和压敏电压

组分 x	0	0.25	0.5	1.0
非线性系数 α	2.9	66.6	66.3	64.9
压敏电压 $E_b/(V/mm)$	28	299	295	340

MgTiO_3 掺杂引起 CCTO 非线性系数的提高可以由样品微观结构的变化来解释: CCTO 具有半导性的晶粒和绝缘性的晶界, 其电子能带结构等效于 n 型-绝缘层- n 型, 在晶界上具有电子吸附的受主能级, 形成相对于晶界面对称且背靠背的双 Schottky 势垒^[4]. 当外加电压低于压敏电压时, 材料的晶界势垒高, 表现为高阻状态, 这时电阻主要来源于晶界; 当外加电压达到压敏电压时, 晶界势垒逐渐被击穿, 其阻值主要由晶粒电阻所决定. 所以, 一个好的压敏电阻器就要求晶界势垒高, 使晶界成为一个高阻的晶界层, 而且晶界厚度要窄, 这样易发生隧道击穿, 同时晶粒电阻率要小, 有利于压敏陶瓷由高阻状态迅速变为低阻状态.

根据以上分析, 对于纯 CCTO, 大晶粒被小晶粒或很厚的晶界所间隔(图 2(a)), 当外加电压增大时, 大晶粒区域先被击穿, 变为低阻状态, 但小晶粒

聚集区域(或很厚的晶界处)晶界绝缘相所占比重很大,仍呈高阻态,阻断大晶粒区域的漏导电流;随着外加电压进一步增大,小晶粒区域(或很厚的晶界处)也开始发生逐渐缓慢的击穿,直到电压达到压敏电压时,整个样品中的电流密度才达到 10 A/m^2 ,因此,在这一过程中,样品电流密度的增大是一个连续缓慢的过程(图5).而 MgTiO_3 掺杂后,晶粒尺寸分布均匀且晶界很薄(图2(b)),晶界上存在一个较薄的高阻界面层,形成较高的晶界势垒;当外加电压增大时,由于整个样品中晶粒尺寸较均匀,并没有某些区域先被击穿,直到电压达到一定量值,也就是压敏电压时,窄的晶界势垒在一瞬间发生隧道击穿,样品中电流密度迅速增大,实现了一个跃变,表现为 $I-V$ 非线性系数大幅提高.

4. 结 论

采用固相反应法制备了一系列 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{MgTiO}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 1.0$) 陶瓷,研究了该材料的相结构、显微组织、介电性能和 $I-V$ 非线性特性.发现 MgTiO_3 掺杂优化了 CCTO 的综合介电性能,在保持较高介电常数的同时,降低了低频介电损耗,提高了压敏电压,使 $I-V$ 非线性系数从 2.9 增大到 66.6. 电学性能的改善与 MgTiO_3 掺杂后导致晶粒尺寸均匀化和晶界厚度减薄,从而在晶界上形成一个薄的界面层,提高了晶界势垒有关.本工作为 CCTO 材料在传感器和变阻器方面的实际应用提供了实验依据.

- [1] Homes C C, Vogt T, Shapiro S M, Wakimoto S, Ramirez A P 2001 *Science* **293** 673
- [2] Subramanian M A, Li D, Duan N, Reisner B A, Sleight A W 2000 *J. Solid State Chem.* **151** 323
- [3] Ramirez A P, Subramanian M A, Gardel M, Blumberg G, Li D, Vogt T, Shapiro S M 2000 *Solid State Commun.* **115** 217
- [4] Chung S Y, Kim I D, Kang S J L 2004 *Nature Mater.* **3** 774
- [5] 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]
- [6] 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]
- [7] 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]
- [8] Marques V P B, Ries A, Simões A Z, Ramirez M A, Varela J A, Longo E 2007 *Ceramics International* **33** 1187
- [9] Singh D P, Mohapatra Y N, Agrawal D C Mater. 2009 *Mater. Sci. Eng. B* **157** 58
- [10] Fang L, Shen M R, Li Z Y 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 104101
- [11] Li T, Chen Z P, Chang F G, Hao J H, Zhang J C 2009 *J. Alloy Compd.* **484** 718
- [12] Lin Y H, Cai J N, Li M, Nan C W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 172902
- [13] Luo F C, He J L, Hu J, Lin Y H 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 076104
- [14] Cai J N, Lin Y H, Cheng B, Nan C W, He J L, Wu Y J, Chen X M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 252905
- [15] Xue H, Guan X F, Yu R, Xiong Z X 2009 *J. Alloy Compd.* **482** L14
- [16] Chung S Y, Lee S I, Choi J H, Chio S Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 191907
- [17] Chung S Y, Choi S Y, Yamamoto T, Ikuhara Y, Kang S J L 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 091917
- [18] Leret P, Fernandez J F, Frutos J D, Hevia D F 2007 *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** 3901
- [19] Clarke D R 1999 *J. Am. Ceram. Soc.* **82** 485
- [20] Ji S D, Fan F K 1997 *J. Ceram.* 18 52 (in Chinese) [纪士东、范福康 1997 陶瓷学报 **18** 52]
- [21] Liu P, He Y, Li J, Zhu G Q, Bian X B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5489 (in Chinese) [刘鹏、贺颖、李俊、朱刚强、边小兵 2007 物理学报 **56** 5489]
- [22] Mu C H, Liu P, He Y, Zhang D, Meng L, Bian X B 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2432 (in Chinese) [慕春红、刘鹏、贺颖、张丹、孟玲、边小兵 2008 物理学报 **57** 2432]
- [23] Shannon R D 1976 *Acta Cryst.* A **32** 751
- [24] Wang J F, Luo J H 2007 *B. Chinese Ceram. Soc.* **26** 514 (in Chinese) [王加芳、罗驹华 2007 硅酸盐通报 **26** 514]
- [25] Fang T T, Mei L T 2007 *J. Am. Ceram. Soc.* **90** 638
- [26] Prakash B S, Varma K B R 2007 *J. Phys. Chem. Solids* **68** 490
- [27] New Inorganic Material Teaching and Research Group of Shanghai Science and Technology University 1977 *The Electronic Ceramics Processing Basics* (Shanghai: Shanghai People Press) p111 (in Chinese) [上海科技大学新型无机材料教研组 1977 电子陶瓷工艺基础(上海:上海人民出版社)第111页]
- [28] Yan Y Y, Jin L, Feng L X, Cao G H 2006 *Sci. Eng. B* **130** 146

Dielectric properties and nonlinear current-voltage behavior of MgTiO₃-doped CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics*

Cao Lei Liu Peng[†] Zhou Jian-Ping Wang Ya-Juan Su Li-Na Liu Cheng
(College of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

(Received 27 January 2010; revised manuscript received 7 June 2010)

Abstract

The CaCu₃Ti₄O₁₂-*x*MgTiO₃ (*x* = 0, 0.25, 0.5, 1.0) ceramics have been prepared by a solid-state reaction method. The effects of MgTiO₃ doping on the phase structure, microstructure and dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics have been investigated. The results indicate that MgTiO₃ doping not only reduced the dielectric loss of low frequency range and raised the breakdown voltage but also significantly improved the *I-V* nonlinearity coefficient. The optimized properties of MgTiO₃ doped CaCu₃Ti₄O₁₂ can be well explained by the uniformity of the grains, the reduction of the average grain boundary thickness and the enhancement of the grain boundary resistance. Among the CaCu₃Ti₄O₁₂-MgTiO₃ specimens in this work, the CaCu₃Ti₄O₁₂-0.5MgTiO₃ specimen has achieved the best comprehensive properties, which include a dielectric constant (ϵ_r) of 53958, dielectric loss ($\tan\delta$) of 0.06 at 1 kHz, breakdown voltage (E_b) of 295 V/mm and a large nonlinearity coefficient of 66.3.

Keywords: current-voltage nonlinear coefficient, giant dielectric constant, breakdown voltage

PACS: 77.22.Gm, 77.22.Jp, 77.22.-d

* Projects supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50872078 and 50772065).

[†] Corresponding author. E-mail: liupeng@snnu.edu.cn