

CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷的介电特性与弛豫机理*成鹏飞^{1)†} 王辉²⁾ 李盛涛²⁾

1) (西安工程大学理学院, 西安 710048)

2) (西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049)

(2012年7月7日收到; 2012年10月10日收到修改稿)

本文采用 Novocontrol 宽频介电谱仪在 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内、 0.1 Hz — 10 MHz 频率范围内测量了表面层打磨前后 CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷的介电特性, 分析了 CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷的介电弛豫机理. 首先, 基于对宏观“壳-心”结构的定量分析, 排除了巨介电常数起源于表面层效应的可能性; 其次, 基于经典 Maxwell-Wagner 夹层极化及其活化能物理本质的分析, 排除了巨介电常数起源于经典 Maxwell-Wagner 极化的可能性; 最后, 依据晶界 Schottky 势垒与本征点缺陷的本质联系, 提出了巨介电常数起源于 Schottky 势垒边界陷阱电子弛豫的新机理. 陷阱电子弛豫机理反映了 CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷本征点缺陷、电导、介电常数之间的本质关系.

关键词: CaCu₃Ti₄O₁₂, 介电弛豫, Schottky 势垒, 点缺陷

PACS: 77.22.Gm, 73.30.+y, 73.40.-c, 61.72.J- DOI: 10.7498/aps.62.057701

1 引言

具有特殊钙钛矿结构的 CaCu₃Ti₄O₁₂ 材料 (CCTO), 具有高达 10^4 — 10^5 的巨介电常数, 且该介电常数在 100 — 600 K 温度范围内几乎不随温度的变化而变化^[1,2]. 巨介电常数及其高热稳定性使 CCTO 材料有望全面取代目前广泛使用的钙钛矿铁电体, 在高密度信息存储、高介电容器、高储能密度材料等领域形成广泛的应用.

由于钙钛矿结构的多样性和复杂性, CCTO 巨介电常数的引发机理至今尚无定论. Subramanian 等^[1,2] 发现 CCTO 在 20 — 1000 K 温度范围内不发生任何铁电相变, 但当温度低于 100 K 或频率高于 10^5 Hz 时 CCTO 的介电常数锐减至 100 左右, 显示出典型的介电弛豫特征. Sinclair 等^[3,4] 根据阻抗谱的测量发现 CCTO 陶瓷是由半导晶粒和绝缘晶界构成的, 于是提出 CCTO 的巨介电常数来源于经典 Maxwell-Wagner 夹层极化 (M-W 极化). 由于经典 M-W 极化可以定性解释主要的实验现象, 因此该

模型受到了广泛关注. 除此之外, 有人认为 CCTO 的巨介电常数起源于表面绝缘层效应^[5].

经典 M-W 极化是指由于电导和介电常数的不同导致非均匀各相界面处积累自由电荷, 自由电荷量在外电场的作用下发生变化而表现出来的一种等效宏观极化^[6]. 通过各相等效电阻 R 和等效电容 C 并联网路的串联可以对 M-W 极化进行拟合, 因此阻抗谱成为描述 M-W 极化最有效的工具^[1,2,6]. 阻抗谱分析表明 CCTO 的显微结构由半导晶粒和绝缘晶界构成, 晶粒、晶界电导活化能分别为 0.1 eV 和 0.7 eV 左右^[7]. 介电谱分析表明 CCTO 中存在两个介电损耗峰, 其介电弛豫活化能分别为 0.1 eV 和 0.5 eV ^[8]. 电导和介电损耗的活化能并不完全一致, 可见经典的 M-W 极化并不能定量解释 CCTO 的介电弛豫.

本文采用 Novocontrol 宽频介电谱仪测量了 CCTO 的介电特性, 通过定量分析排除了表面层效应; 基于经典 M-W 极化的活化能与电导活化能的内在联系, 排除了经典 M-W 极化的可能性; 基于 Schottky 势垒模型提出势垒区内本征点缺陷对巨介

* 国家自然科学基金 (批准号: 51277138, 50972118)、陕西省教育厅科研专项 (批准号: 12JK0434) 和西安工程大学博士科研启动基金 (批准号: BS0814) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: pfcheng@xpu.edu.cn

电常数的关键性作用,认为 CCTO 的巨介电常数起源于 Schottky 势垒边界的陷阱电子弛豫.

2 实验

依据传统固相电子陶瓷工艺制备 CCTO 试样,即按照 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的分子式,称取适量分析纯 CaCO_3 , CuO , TiO_2 , 使其摩尔比为 $\text{Ca}:\text{Cu}:\text{Ti}=1:3:4$. 将以上三种材料混合后加入无水酒精,球磨 20 h,烘干后于 950°C 温度下预烧 10 h,经充分粉碎、研磨、过筛、造粒,然后压理成圆片状生坯.生坯于 1100°C 温度下烧结 10 h,得到厚度为 2.42 mm 的 CCTO 烧结体.

为分析“表面层”对 CCTO 介电性能的影响,理备两种试样:烧结体表面直接喷理金电极后得到试样 A;烧结体上下表面先分别打磨掉 0.47 mm,然后喷理金电极,得到试样 B,其厚度为 1.48 mm.

试样的介电性能采用德国 Novocontrol 宽频介电谱仪测量,每 10°C 测量一次频谱,频谱的频率范围为 0.1 Hz—10 MHz,测试温度范围为 -100°C — 100°C .

3 结果与讨论

3.1 CCTO 陶瓷的介电特性

试样 B 的介电特性如图 1(a), (b) 所示,损耗谱显示 CCTO 中存在两种弛豫过程,其活化能分别为 0.50 eV 和 0.11 eV. 双对数坐标下,低频端和高频端的介电损耗随频率线性下降,相应的斜率分别为 -0.99 和 -0.95 (如果扣除直流电导,高频端介电损耗随频率线性下降的斜率为 -0.97),非常接近于 Debye 理论的理论值 -1 . 考虑直流电导后,Debye 弛豫可表示成

$$\varepsilon'' = \frac{\gamma}{\omega\varepsilon_0} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (1)$$

其中, ε'' 为介电损耗, γ 为直流电导率, τ 为弛豫时间, ω 为角频率, ε_s , ε_∞ , ε_0 分别为静态、光频及真空下的介电常数. 介电损耗在低频端主要反映直流电导的贡献,在高频端主要反映介电弛豫的贡献,且均可采用相同的近似表达式 $\varepsilon'' \sim \omega^{-1}$, 这与图 1(b) 中 ε'' 随 f 的变化趋势完全符合,因此可推断 CCTO 中的介电弛豫为 Debye 弛豫. 为进一步区分直流电导和弛豫电导,可将介电损耗改写成电导率的形式

$$\sigma' = \omega\varepsilon_0\varepsilon'' = \gamma + \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega^2\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (2)$$

CCTO 的电导率谱显示出类 Debye 介电弛豫标准的台阶状曲线,如图 1(c) 所示. 低频电导率与频率无关,代表了直流电导率^[9,10]. 考虑到 CCTO 静态介电常数远高于光频介电常数,于是高频下的电导率可表示成

$$\sigma' = \gamma + \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\tau} \approx \gamma + \frac{\varepsilon_0\varepsilon_s}{\tau}, \quad (3)$$

可见,高频、低频电导率之差,即台阶的高度代表了所有弛豫机构引入的饱和等效电导率. 对于电导率谱,仔细辨认的话可以发现两个弛豫台阶相互叠加的痕迹.

根据 Arrhenius 公式及 (3) 式,可求得 CCTO 低频直流电导、高频弛豫电导的活化能分别为 0.65 eV 和 0.11 eV,如图 1(d) 所示,前者代表晶界 Schottky 势垒的势垒高度^[9-11],后者代表高频介电弛豫的活化能. 由于受到直流电导的影响,图 1(c) 中对应于低频弛豫的台阶并未出现,因此通过高频台阶获得的活化能只能对应于高频介电弛豫.

室温下 CCTO 的介电常数由高频端的 100 左右迅速上升至低频段的 10^5 以上,且该巨介电常数随温度的变化很小,温度每改变 1°C ,介电常数仅变化 0.1% 左右,体现了良好的温度稳定性. 从显微结构来看,CCTO 陶瓷由半导晶粒和绝缘晶界构成^[1,2],高频端的介电响应主要体现晶粒的贡献,而低频端的介电响应主要体现晶界的贡献,可见 CCTO 晶粒的本征介电常数为 100 左右,而晶界引发的表观介电常数高达 10^5 ,因此 CCTO 的巨介电常数起源于晶界效应.

3.2 CCTO 陶瓷的极化机理

从图 2(a) 可看出,表面打磨后试样的表观体电阻率下降了两个数量级,表明 CCTO 表面电阻率比内部高 100 倍以上. 从显微结构来看,CCTO 陶瓷由半导晶粒和晶粒表面高绝缘的耗尽层(空间电荷区或 Schottky 势垒区)构成,因此高阻表面层只能来源于以下两个方面:

1) 试样高温烧结过程中的氧化反应主要发生在晶粒内,即试样表面层晶粒被充分氧化,晶粒内部几乎不存在任何可电离的施主性点缺陷,于是晶粒表面由于界面态对晶粒内部电子的吸附而形成的 Schottky 势垒将不复存在,试样的表层呈现为体绝缘的特征. 这种情况下,试样表面层的介电响应为 CCTO 晶粒的本征响应,而试样整体可看作是低阻内部与高阻表面层构成的宏观“壳-心”结构. 考

考虑到表面层电容器效应 (SBLC) 对“壳-心”结构介电常数的放大作用, 此时试样的表观介电常数可表示成

$$\epsilon' = \epsilon_g \frac{H}{h}, \quad (4)$$

式中 ϵ_g 表示晶粒的本征介电常数, h 表示表面绝缘层的厚度, H 表示试样 A 的厚度. 从图 2(b) 可知, $\epsilon_g \approx 100$, $\epsilon' \approx 10^5$, 而试样 A 的厚度为 2.42 mm, 于是可估算出表面绝缘层的厚度为 2.42 μm . CCTO 陶瓷自由表面的晶粒尺寸约 100 μm ^[12], 远高于表面绝缘层的理论估计值 2.42 μm , 可见宏观“壳-心”结构并不成立, 即 CCTO 表面的体绝缘层并不存在.

2) 试样高温烧结过程中的氧化反应主要发生在晶界, 即空气中的氧通过晶界从外向内扩散. 由

于晶界的电阻远高于晶粒, 外施低频电压主要施加在耗尽层上. 随着外施电压幅值与方向的变化, Schottky 势垒边界发生电子陷阱对电子的捕获或发射, 这种弛豫过程便形成了等效的介电弛豫极化, 即陷阱电子弛豫^[13-15]. 这种情况下, 无论是试样的表层还是内层, 其介电响应均对应于 Schottky 势垒边界的陷阱电子弛豫过程. 对于电子陷阱弛豫机理而言, 弛豫活化能对应于点缺陷的电离能. 考虑到 CCTO 的本征点缺陷以氧空位为主^[1], 氧空位的电离能 (第一、第二电离能分别为 0.1 eV 和 0.5 eV^[8]) 与 CCTO 介电损耗的活化能完全对应, 因此有理由认为 CCTO 的巨介电常数起源于 Schottky 势垒边界陷阱电子的弛豫.

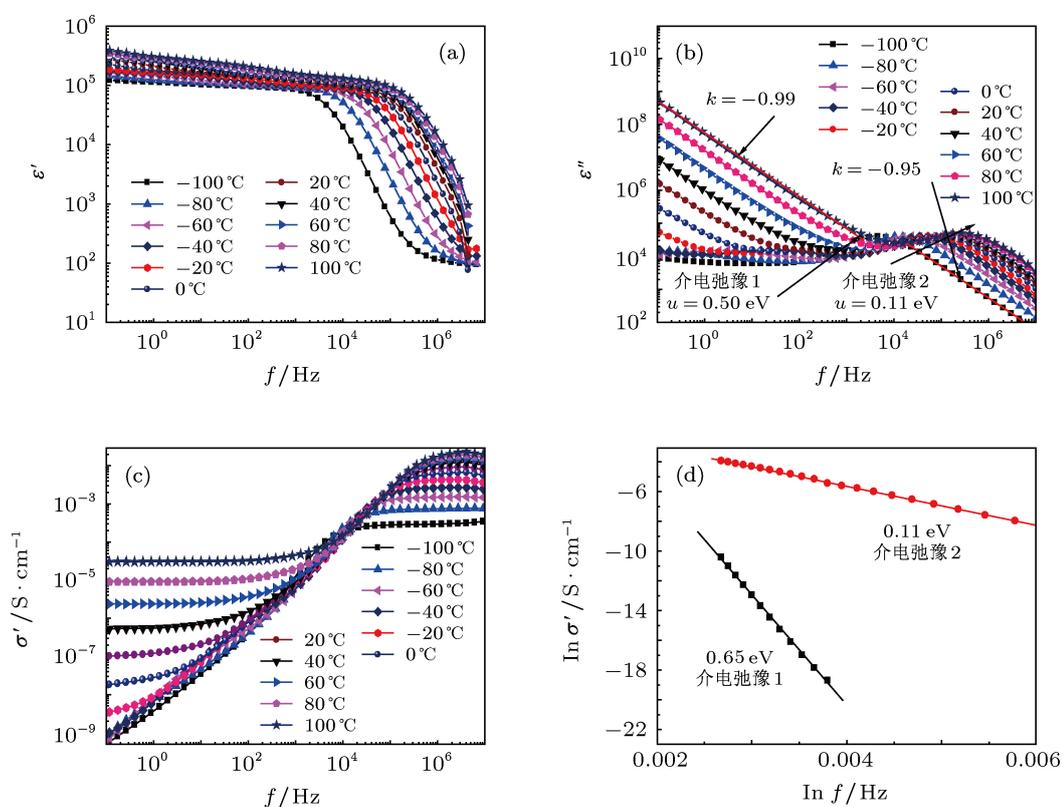


图 1 试样 B 的介电性能 (a) ϵ' ; (b) ϵ'' ; (c) σ' ; (d) $\ln \sigma' - \ln f$

在具有压敏特性的多晶陶瓷中, 如 ZnO, SnO₂, 晶界中的氧常用来提供界面态, 因此氧浓度的增加代表了势垒高度的增加. 低偏压作用下, 室温下的载流子越过势垒的导电机理主要为电子热发射, 于是根据相关公式及图 2(a) 中直流电导的具体数值, 可求得表面打磨后势垒高度平均下降了 0.12 eV, 可见氧在晶界中的分布并不均匀, 试样表面处氧浓度

较高而内部氧浓度较低. 那么, 高氧化的表面层对 CCTO 的极化机理到底有怎样的影响呢? 从图 2(a) 可以看出, 试样 B 的高频电导率高达 10⁻², 比试样 A 的高频电导率高 1000 倍以上. 由 (3) 式知高频电导率反映了介电弛豫的贡献, 可见试样表面由于晶界处氧浓度较高致使晶粒表面形成弛豫极化的微观结构数量下降了 1000 倍以上, 这恰好与本征点

缺陷氧空位的特征相符.

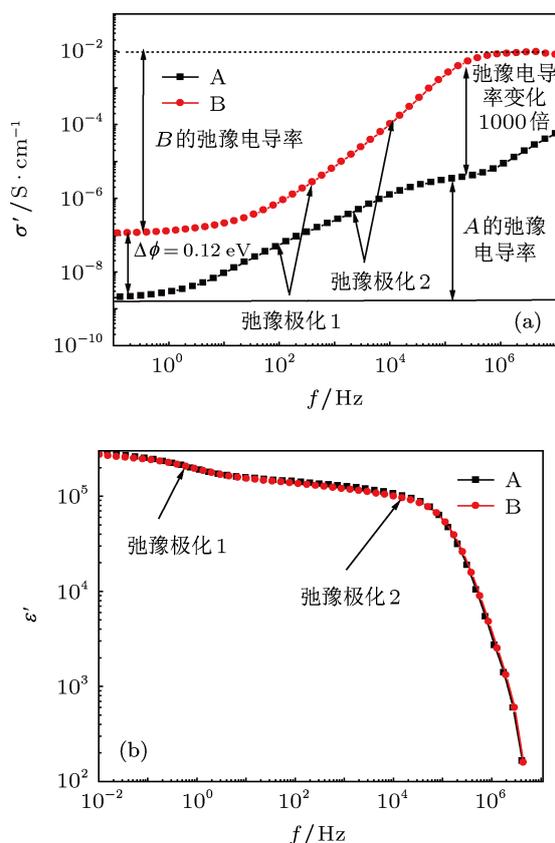


图2 试样 A 和 B 介电性能的比较 (a) σ' ; (b) ϵ'

既然 CCTO 陶瓷表面体绝缘层并不存在, 那么所谓的高阻表面层与半导体内层之间的 M-W 极化模型也不成立. 事实上, 经典 M-W 极化模型主要针对非均匀的体相结构, 正是由于体相结构电导率及介电常数的不同才导致自由电荷在界面处的

堆积^[6]. 随外加电场的变化, 界面处堆积的自由电荷将由导带重新落入陷阱态或由陷阱态激发至导带, 因此 M-W 极化对应的弛豫活化能大小与各体相陷阱态有关. 如果体相结构中分布有面缺陷, 如晶界 Schottky 势垒区 (即耗尽层、空间电荷区), 势垒区等效电阻的活化能就是 Schottky 势垒高度, 与各体相内的陷阱态无直接关系. CCTO 陶瓷晶界处 Schottky 势垒高度一般为 0.6—0.8 eV (本文为 0.65 eV), 而低频介电损耗活化能为 0.5 eV, 因此 CCTO 的介电响应与经典 M-W 极化并不相符.

综上所述, CCTO 的巨介电常数是由位于耗尽层内本征点缺陷形成的电子陷阱对电子的捕获和发射所形成的陷阱电子弛豫过程所引发的. 近年来, 为了改善 CCTO 的介电特性, 人们采用各种手段来抑制 CCTO 的电导损耗. 不过, 电导的下降往往伴随着介电常数的下降, 这正说明了电导和介电常数与 CCTO 本征点缺陷之间的本质联系.

4 结论

本文通过表面层打磨前后 CCTO 陶瓷介电特性的分析, 发现 CCTO 陶瓷并不存在表面体绝缘层, 因此排除了巨介电常数来源于表面层效应的可能性. 通过对经典 M-W 夹层极化及其活化能物理本质的分析, 排除了经典 M-W 极化引发巨介电常数的可能性. 进一步根据势垒边界陷阱电子弛豫机理提出 CCTO 的巨介电常数来源于本征点缺陷氧空位的电子弛豫. 陷阱电子弛豫机理将 CCTO 的介电特性建立在本征点缺陷的基础上, 很好地解释了介电特性与电导特性之间的内在关联.

- [1] Subramanian M A, Li D, Duan N, Reisner B A, Sleight A W 2000 *J. Solid State Chem.* **151** 323
- [2] Li J, Sleight A W, Subramanian M A 2005 *Solid State Comm.* **135** 260
- [3] Sinclair D C, Adams T B, Morrison F D, West A R 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2153
- [4] Adams T B, Sinclair D C, West A R 2002 *Adv. Mater.* **14** 321
- [5] Wang C C, Zhang L W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 042906
- [6] Chen J D, Liu Z Y 1980 *Dielectric Physics* (Beijing: Machine Press) p178 (in Chinese) [陈季丹, 刘子玉 1980 电介质物理学 (北京: 机械工业出版社) 第 178 页]
- [7] Luo F C, He J L, Hu J, Lin Y H 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 076104
- [8] Li J Y, Zhao X T, Li S T, Alim M A 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 104104
- [9] Cheng P F, Li S T, Li J Y 2012 *Adv. Mater. Res.* **393-395** 24
- [10] Cheng P F, Li S T, Li J Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 18 (in Chinese) [成鹏飞, 李盛涛, 李建英 2012 物理学报 **61** 18]
- [11] Deng G, Yamada T, Murali P 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 202903
- [12] Yang Y, Li S T 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6376 (in Chinese) [杨雁, 李盛涛 2009 物理学报 **58** 6376]
- [13] Cheng P F, Li S T, Zhang L, Li J Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 012902
- [14] Cheng P F, Li S T, Li J Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 560 (in Chinese) [成鹏飞, 李盛涛, 李建英 2010 物理学报 **59** 560]
- [15] Cheng P F, Li S T, Li J Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5721 (in Chinese) [成鹏飞, 李盛涛, 李建英 2009 物理学报 **58** 5721]
- [16] Li M, Feterra A, Sinclair D C, West A R 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 232903

Dielectric property and relaxation mechanism of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic*

Cheng Peng-Fei^{1)†} Wang Hui²⁾ Li Sheng-Tao²⁾

1) (*School of Science, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China*)

2) (*State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

(Received 7 July 2012; revised manuscript received 10 October 2012)

Abstract

In this paper, the dielectric property of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic is measured by Novocontrol wide band dielectric spectrometer in a temperature range of -100 – 100 °C and frequency range of 0.1 Hz–10 MHz, and the corresponding dielectric relaxation mechanism is discussed. Firstly, on the basis of quantitative analysis of macroscopic shell-core structure, the possibility of colossal dielectric constant (CDC) originating from the surface insulated layer effect is rejected. Secondly, after the analysis of the nature of classical Maxwell-Wagner sandwich polarization and its activation energy, classical Maxwell-Wagner mechanism is also abandoned. Finally, a new model of trapped electron relaxation at the boundary of Schottky barrier is proposed. The new mechanism correctly reflects the essential connection between intrinsic point defects, conductivity and dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ material.

Keywords: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, dielectric relaxation, schottky barrier, point defects

PACS: 77.22.Gm, 73.30.+y, 73.40.–c, 61.72.J–

DOI: 10.7498/aps.62.057701

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51277138, 50972118), the Scientific Research Plan Projects of Education Department of Shaanxi Province of China (Grant No. 12JK0434), and the Doctoral Scientific Research Foundation (Grant No. BS0814).

† Corresponding author. E-mail: pfcheng@xpu.edu.cn