

CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷介电模量响应特性的研究*李盛涛[†] 王辉 林春江 李建英

(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6月21日收到; 2012年12月13日收到修改稿)

由于 CaCu₃Ti₄O₁₂ 巨介电常数陶瓷的低频区直流电导较大, 本文采用模量 $M''-f$ 频谱表征与分析了低频和高频的两个松弛极化过程. 研究认为, 这两个特征峰属于晶界区 Schottky 势垒耗尽层边缘深陷阱的电子松弛过程, 其中高频松弛峰起源于晶粒本征缺陷的电子松弛过程, 而低频松弛峰则为与氧空位有关的松弛极化过程. 对于 CaCu₃Ti₄O₁₂ 这类低频下具有高直流电导的陶瓷材料, 采用模量频谱能更有效地分析研究其损耗极化机理.

关键词: CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷, 模量, 松弛过程, 电导

PACS: 77.22.Gm, 77.22.-d, 81.05.Je

DOI: 10.7498/aps.62.087701

1 引言

CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) 陶瓷属立方钙钛矿结构, 近年来人们发现了其巨介电特性. 2000 年, Subramanian 等^[1,2] 发现在室温下 CCTO 陶瓷的介电常数高达 10^5 , 在 100—380 K 的温度范围内几乎保持不变, 但是在 100 K 附近介电常数突然下降到 100 左右, 却没有任何长程相变^[3], 这种反常的介电性能及其起源引起了国内外学者的极大关注. 虽然对 CCTO 陶瓷的物相、结构和基本性质都有了充分的认识, 但是对于 CCTO 陶瓷巨介电性能的起因到目前为止仍没有明确的结论, 有代表性的三种解释是偶极子极化、电极界面效应、内部阻挡层电容 (IBLC) 模型^[4]. 其中, IBLC 模型得到普遍认可, 认为 CCTO 陶瓷由高阻态晶界和半导体晶粒组成^[5,6].

CCTO 陶瓷的巨介电性能主要取决于 CCTO 晶粒和晶界的电气性能, 其中晶界对巨介电常数起决定性作用. CCTO 陶瓷具有与 ZnO 压敏陶瓷相似的晶粒晶界结构. ZnO 压敏陶瓷的非线性伏安特性源于特殊的晶粒晶界结构和晶界区的 Schottky 势垒, 它决定于晶粒中点缺陷的种类和浓度. Li 等^[7,8] 应用电介质物理的极化理论, 采用宽频介电谱分析

表征了 ZnO 压敏陶瓷的点缺陷, 认为其为本征缺陷 Zn 填隙和 O 空位^[9,10]. CCTO 陶瓷具有类似于 ZnO 压敏陶瓷的晶粒晶界结构, 应当可以采用宽带介电谱对其展开研究.

但是, 与 ZnO 压敏陶瓷在低频率、低电场强度下具有极低电导率不同, CCTO 陶瓷在低频率或者较高温度下具有较高的直流电导率, 该直流电导率会淹没低频率区的松弛极化过程, 采用传统的介电频谱或温谱难以表征低频区的松弛极化过程. 复介电常数 ϵ^* 与复模量 M^* 互为倒数^[11], 即

$$\begin{aligned} M^* &= 1/\epsilon^* = 1/(\epsilon' - i\epsilon'') \\ &= \epsilon' / (\epsilon'^2 + \epsilon''^2) = i\epsilon'' / (\epsilon'^2 + \epsilon''^2) \\ &= M' + iM'', \end{aligned} \quad (1)$$

其中, ϵ^* 为复介电常数, ϵ' 为介电常数实部, ϵ'' 为介电常数虚部.

$$\epsilon'' = \sigma(T) / \omega \epsilon_0 + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2), \quad (2)$$

其中, ϵ_s 为静态介电常数, ϵ_∞ 为光频相对介电常数, ω 为角频率 $\sigma(T)$ 与温度相关的电导率, τ 是松弛极化时间. 直流电导率将淹没极化过程, 尤其是低频下的极化过程, 使其不能显现. 复模量 M^* 研究 CCTO 陶瓷极化响应特性, 可以抑制直流电导率的作用, 更有效地研究低频下的松弛极化现象和机理.

* 国家自然科学基金 (批准号: 50972118, 50977071, 51177121) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: sli@mail.xjtu.edu.cn

本文采用不同温度下模量与频率谱研究 CCTO 陶瓷的介电特性, 分析其陷阱电子松弛特性, 获得陷阱的松弛活化能; 发展采用介电谱研究具有壳层结构电子陶瓷电子松弛机理的理论和方 法, 同时为认识 CCTO 陶瓷的缺陷提供理论依据, 进而为控制和提高 CCTO 陶瓷的介电性能提供技术途径.

2 实验

实验所用 CCTO 陶瓷样品采用传统固相法制备. 将分析纯 $\text{CaCO}_3(99\%)$, $\text{TiO}_2(99\%)$, $\text{CuO}(99\%)$ 粉体原料在酒精中球磨 24 h, 低温烘干后在 950°C 预烧, 预烧后的粉体再次球磨 10 h, 烘干后过 100 目筛网, 然后加入 2 wt% 的聚乙烯醇 (PVA) 造粒、压制 成直径约为 20 mm, 厚约 2 mm 的圆片. 将压制成形的圆片在 1000°C , 1050°C 和 1100°C 温度烧结 20 h 后得到 CCTO 陶瓷样品. 升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 降温过程随炉冷却. 烧结的瓷片经超声波清洗并烘干后两面溅射金电极. 采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察陶瓷表面的显微形貌, 利用 Novcontrol 宽带介电谱测试系统测试其介电频谱和温谱, 频率和温度范围分别是 10^{-1} — 10^6 Hz 和 -160 — 90°C .

3 实验结果与讨论

3.1 显微结构观察

固相法烧结制备的 CCTO 陶瓷有较大的晶粒尺寸, 约为 20 — $40\ \mu\text{m}$, 晶体颗粒呈立方状结构, 具有明显的晶粒晶界结构, 如图 1 所示. 在晶界处可见不连续的偏析相, 经过分析可知为富 CuO 相, 同时伴有少量的 CaTiO_3 .

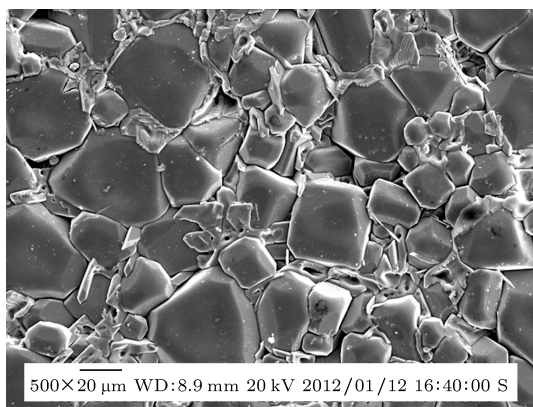


图 1 CCTO 陶瓷表面 SEM 照片 (1100°C 烧结)

3.2 CCTO 陶瓷的介电特性和模量特性及其松弛活化能

通常采用介电常数实部 (ϵ') 与虚部 (ϵ'') 的频率特性研究 CCTO 陶瓷的介电松弛过程, 1100°C 烧结 20 h, CCTO 陶瓷介电温谱如图 2 所示. 由图 2(a) 可知, 在很宽的频率范围内其介电常数实部在 10^4 以上, 在室温下频率高于 10^6 Hz 时介电常数 值下降到 100 左右. 介电常数实部出现急剧下降的 频率随着温度的下降而降低. 由图 2(b) 可知, 在 测试频率范围内介电常数虚部出现两个损耗峰, 低 频峰 B 与高频峰 A. 其峰值频率与温度的关系符合 Arrhenius 公式, 通过对实验数据的拟合分析, 得到 其活化能分别为 0.12 和 0.53 eV, 这与之前报道的 结果一致 [12]. 值得注意的是, 在介电常数虚部随 频率的变化曲线中, 虽然高频峰 A 在较宽的温度范 围清晰可见, 但是低频峰 B 由于直流电导的淹没作 用不明显, 且出现的温区较窄, 不利于松弛极化现 象和机理的分析研究.

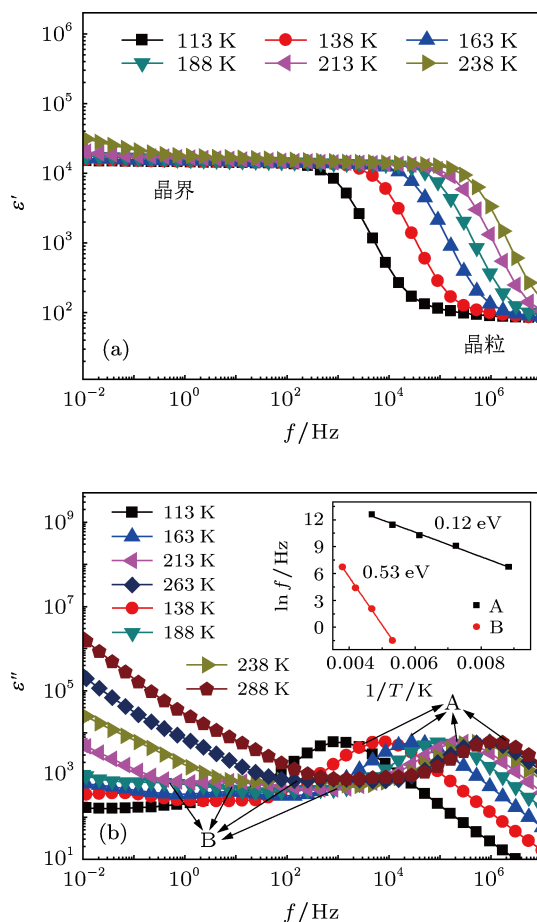


图 2 CCTO 陶瓷不同温度下的介电频谱 (1100°C , 20 h) (a) 介电常数实部随频率的变化; (b) 介电常数虚部随频率的变化; 插图 为活化能计算

图 3 为 CCTO 陶瓷在不同温度范围 M'' 随频率变化的关系. 图 3 的温度范围与图 2 相同, 但是在图 3 中两个松弛过程都非常明显, 而且 A 峰出现的温度范围扩大. 213 K 以下在 10^5 — 10^6 Hz 范围内出现了松弛峰 (A), 238 K 以上在低频下出现了松弛峰 (B). 这两个松弛峰都随着温度的升高向高频方向移动, 属于类德拜松弛过程. 不过, 这两个松弛峰的半峰宽将近两个数量级, 而典型的德拜松弛峰半峰宽一般在一个数量级左右. 松弛峰宽, 表明其松弛时间分布较广. 同样利用 Arrhenius 公式计算得到两个松弛峰的活化能分别为 0.58 和 0.10 eV, 与通过介电常数虚部与频率的关系曲线得到的结论一致.

通过以上对比分析研究可知, 采用介电模量来表征介质松弛极化特性的优势在于, 低频处介电常数和电导率较大的时候, 模量值会使直流电导对极化的影响最小化. 因此, 在表征与 CCTO 陶瓷具有相同性质的高介电常数高直流电导材料时, 使用模量 M'' - f 表征则有效抑制低频下电导对松弛过程的影响, 得到更加有效的分析数据.

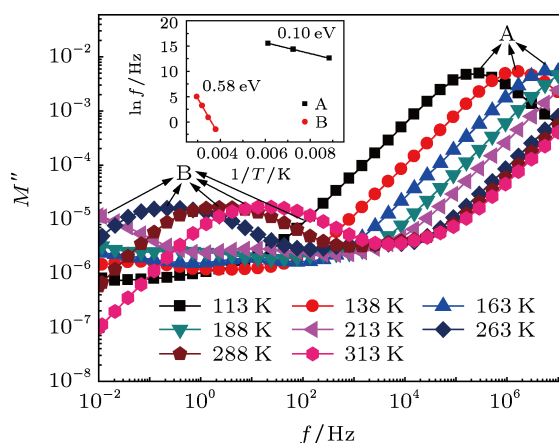


图 3 CCTO 陶瓷不同温度下频率与模量的关系 (1100 °C 烧结)

3.3 烧结温度对 CCTO 陶瓷介电和模量特性的影响

烧结温度决定着 CCTO 陶瓷的介电性能. 为了研究烧结温度对 CCTO 陶瓷松弛过程的影响, 分别测试了在 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C 烧结 20 h 样品的介电频谱特性. 图 4 为这三种 CCTO 陶瓷试样在室温下的介电频谱. 由图 4(a) 可知, 介电常数与烧结温度密切相关, 烧结温度高的陶瓷试样介电常数较大. 当烧结温度为 1050 °C 和 1100 °C 时, 在很宽的频率范围内其介电常数保持在 10^4 以上, 随频率的进一步增加, 介电常数值下降到 100 左右.

由图 4(b) 可知, 在测试频率范围内, 介电常数虚部表现出两个松弛峰, 高频松弛峰出现在 10^6 Hz 左右, 表现明显; 低频松弛峰出现在 10^3 Hz 左右, 在常温下表现并不明显, 但在低温范围表现较为明显. CCTO 陶瓷的晶粒尺寸随着烧结温度的升高而增大, 从图 4(a) 可见 CCTO 陶瓷的介电常数实部随着烧结温度的升高而增大, 这表明其介电性能受到显微结构的影响很大, 晶粒尺寸大的陶瓷则介电常数实部大, 同时介电常数虚部也大. 但是值得注意的是, 高频松弛峰随着烧结温度的升高而增大, 烧结温度 1050 °C 和 1100 °C 试样介电常数虚部峰几乎相同, 烧结温度对高频松弛峰的特征频率几乎没有影响. 而低频松弛过程对烧结温度更为敏感, 随烧结温度的变化, 其强度及特征频率都发生了一定程度的改变, 我们认为这是与氧空位有关的松弛极化过程 [13,14].

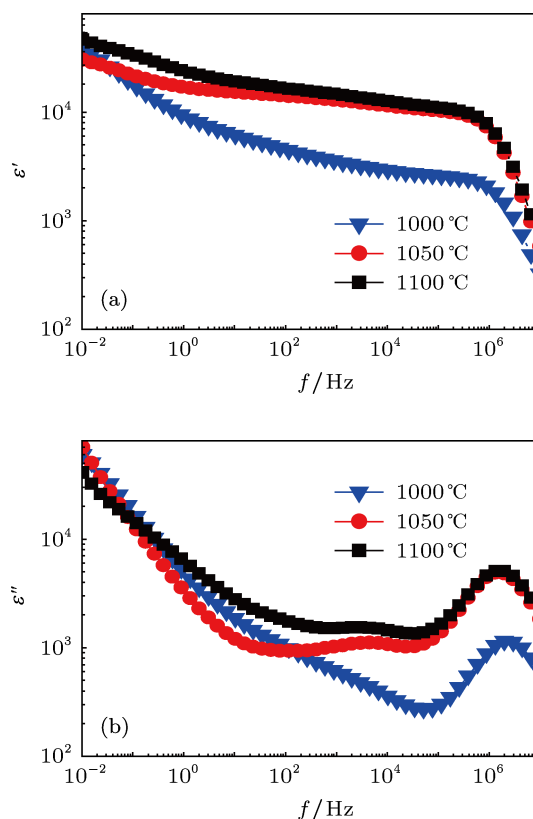


图 4 不同烧结温度的 CCTO 介电谱 (室温下测量)

为了更清楚地研究烧结温度对 CCTO 陶瓷低频松弛极化的影响规律, 三个烧结温度下的 CCTO 陶瓷介电模量虚部 M'' 随频率变化的关系如图 5 所示. 与图 4(b) 的介电损耗频谱相比, 低频松弛峰 B 不仅变化趋势明显, 而松弛峰表现完整. 为了更清晰地表达两个松弛极化过程, 选取了 113 和 333 K

两个温度点做图. 松弛峰 B (图 5(a)): B 峰的峰值 M''_{\max} 随烧结温度的增加逐渐降低, 且松弛峰特征频率随着烧结温度的升高向高频方向移动. 松弛峰 A (图 5(b)): A 峰的峰值 M''_{\max} 与特征频率随烧结温度的变化很小. 可知, 采用复介电模量能够更有效地表征和研究 CCTO 陶瓷的松弛极化过程和机理.

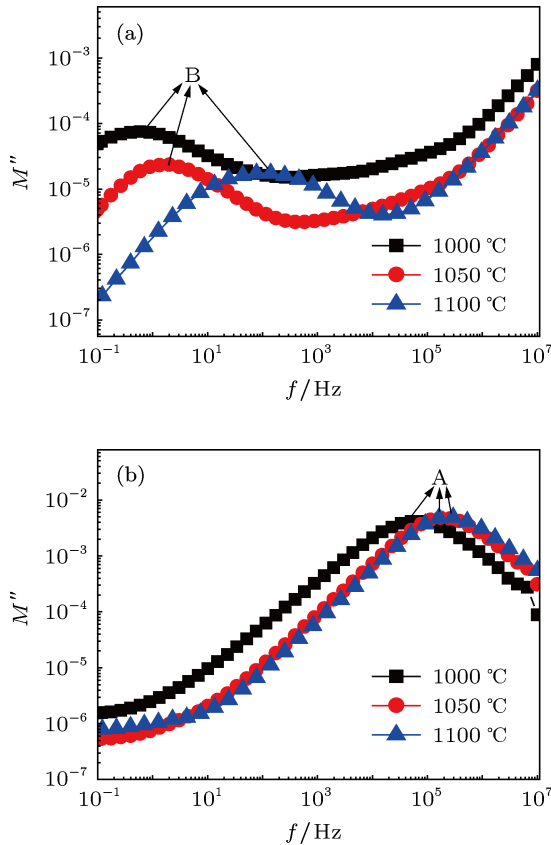


图 5 不同烧结温度 CCTO 的 M'' 与频率的关系 (a) 333 K; (b) 113 K

CCTO 陶瓷的介电常数实部很大, 但同时它的损耗也较大. 研究可知 CCTO 陶瓷的低频损耗主要由电导引起. 复介电模量和复介电常数互为倒数, 与复电导率的关系为

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = \frac{i\epsilon_0\omega}{\sigma^*}, \quad (3)$$

复介电模量虚部与复电导率实部和虚部的关系为

$$M'' = \frac{\epsilon_0\omega\sigma'}{(\sigma')^2 + (\sigma'')^2}. \quad (4)$$

CCTO 陶瓷在高温低频时的复电导率实部近似等于直流电导率 σ_{DC} , 因此复介电模量虚部近似为,

$$M'' \approx \frac{\epsilon_0}{\sigma_{DC}/\omega + (\epsilon_0\epsilon')^2\omega/\sigma_{DC}}, \quad (5)$$

当 $\omega_c = \sigma_{DC}/\epsilon_0\epsilon'$ 时, M'' 取得最大值, M'' 最大值 $M''_{\max} \approx 1/2\epsilon'$. 可见, M'' 的峰值决定于复介电常数

实部, 与复介电常数实部成反比.

3.4 松弛极化机理的探讨

对于高频与低频两个松弛峰的来源问题尚无明确定义. CCTO 陶瓷存在晶界区 Schottky 势垒, Schottky 势垒对 CCTO 陶瓷的巨介电性能和非线性 $I-V$ 特性起到决定性作用. 我们认为 CCTO 陶瓷中, 活化能为 0.12 eV 的松弛过程来源于耗尽层边缘深陷阱的电子松弛过程^[15]. 在交流小信号作用下, 耗尽层边缘深陷阱的电子发射和俘获过程属于 Debye 型松弛过程, 其松弛时间为陷阱发射率的倒数^[16,17]. 由于陷阱的发射率 e_n 与温度之间存在指数关系:

$$e_n = e_{n0} \exp[(E_d - E_c)/kT], \quad (6)$$

式中, e_{n0} 为与陷阱本身有关的常数, E_d 为深陷阱能, E_c 为导电底部, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度.

深陷阱能级位置由 $E_d - E_c$ 决定, 而当陷阱发射率与角频率相等时, Debye 型松弛的等效电导出现峰值. 因此, 在介电温谱中, 频率 f 与峰值温度 T_m 也存在指数关系, 根据 $\ln f - 1/T_m$ 曲线斜率可得到深陷阱能级位置. 根据 Cole-Cole 提出的具有分布松弛时间的复介电常数修正经验公式, 再加上电导的贡献, 计算得到在导带以下约 0.12 eV 处存在陷阱能级. 对不同的试样计算结果表明, A 峰的活化能均一致, 为 0.12 eV, 这之前报道的研究结果相一致.

对于低频松弛峰 B (约 0.53 eV), 其影响因素较多, 不同研究者计算得到的该峰活化能亦有一定不同. 我们通过对 CCTO 的样品进行氧气退火处理, 发现该峰的峰值强度受到抑制, 可知该过程是与氧空位有关的松弛过程. 对于该峰的起源仍需进一步的研究.

4 结论

本文采用传统固相法成功制备了 CCTO 陶瓷, 分别采用介电常数与介电模量的频率特征对 CCTO 陶瓷的低频与高频两个松弛过程及介电性能进行研究, 得到如下结论:

1) CCTO 陶瓷在低频率或者较高温度下具有较高的直流电导率, 该直流电导率会淹没低频率区的松弛极化过程, 采用传统的介电频谱或温谱难以表征低频区的松弛极化过程, 采用复模量 M^* 研究

CCTO 陶瓷极化响应特性, 可以抑制直流电导的作用, 更有效地研究低频下的松弛极化现象和机理;

2) 通过模量 $M''-f$ 的关系计算得到两个松弛峰的活化能分别为 0.12 和 0.53 eV, 这与介电频谱的表征结果一致; 这两个特征峰来源于耗尽层边缘深

陷阱的电子松弛过程, 其中高频松弛峰来源于本征因素; 而低频松弛峰则为与氧空位有关的松弛过程;

3) 降低 CCTO 低频下的介电损耗首先要减小低频下的直流电导值, 而高频损耗的降低需要从 CCTO 的微观结构及本征缺陷的角度进行考虑.

-
- [1] Subramanian M A, Li D, Duan N, Reisner B A, Sleight A W 2000 *Solid State Chem.* **151** 323
- [2] Ramirez A, Subramanian M, Gardel M, Blumberg G, Li D, Vogt D, Shapiro S 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] Adams T B, Sinclair D C, West A R 2006 *Phys. Rev. B* **73** 094124
- [5] Marco A L C, Flavio L S, Edson R L, Alexandre J C L 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 182912
- [6] Li M, Feteira A, Sinclair D C, West A R 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 232903
- [7] Cheng P F, Li S T, Zhang L, Li J Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 012902
- [8] Yang Y, Li S T, Ding C, Cheng P F 2011 *Chin. Phys. B* **20** 025201
- [9] Li J, Li B, Zhai D, Li S T, Alim M A 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 4969
- [10] Cheng P F, Li S T, Li J Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 187302 (in Chinese) [成鹏飞, 李盛涛, 李建英 2012 物理学报 **61** 187302]
- [11] Cowley A M 1966 *J. Appl. Phys.* **37** 3024
- [12] Liu J J, Duan C G, Yin W G, Mei W N, Smith R W, Hardy J R 2003 *Phys. Rev. B* **70** 144106
- [13] Zhang L, Tang Z J 2003 *Phys. Rev. B* **70** 174306
- [14] Jia R, Gu F, Wu Z H, Zhao X T, Li J Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 207701 (in Chinese) [贾然, 顾访, 吴珍华, 赵学童, 李建英 2012 物理学报 **61** 207701]
- [15] Yang Y 2009 *Ph.D. Dissertation* (Xi'an: Xi'an Jiaotong University) (in Chinese) [杨雁 2009 博士学位论文 (西安: 西安交通大学)]
- [16] Zang G Z, Zhang J L, Zheng P, Wang J F, Wang C L 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 1824
- [17] Yu A Y C, Snow E H 1968 *J. Appl. Phys.* **39** 3008

Dielectric modulus response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic*

Li Sheng-Tao[†] Wang Hui Lin Chun-Jiang Li Jian-Ying

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

(Received 21 June 2012; revised manuscript received 13 December 2012)

Abstract

The DC conductivity of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic is considerable at low frequency. The dielectric properties of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics are analyzed by dielectric spectrum, and the two relaxation processes are characterized by the dielectric modulus. The two relaxation processes are considered which are dominated by the electronic relaxation of deep bulk traps at the depletion layer edge. The low-frequency and high-frequency relaxation processes are attributed to oxygen-vacancy-related defect and native defect, respectively. It is proved that the modulus response of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic is equivalent to conductivity response at high temperature (low frequency), and the peak value of the M'' is inversely proportional to capacitance. The activation energies calculated by conductivity and modulus are equivalent to each other. The modulus spectrum is more effective to the material which has high DC conductivity at low frequency such as CCTO ceramic.

Keywords: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, dielectric modulus, relaxation polarization, conductivity

PACS: 77.22.Gm, 77.22.-d, 81.05.Je

DOI: 10.7498/aps.62.087701

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50972118, 50977071, 51177121).

[†] Corresponding author. E-mail: sli@mail.xjtu.edu.cn