

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的微观结构及直流导电特性^{*}

杨 雁 李盛涛[†]

(西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049)

(2008 年 11 月 11 日收到, 2009 年 1 月 4 日收到修改稿)

采用传统固相反应法制备了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷. XRD 证实其 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 相. SEM 观察到明显的晶粒晶界结构, 晶界区亦由小晶粒构成. 结合 EDS 结果, 判定晶界区小晶粒为 CuO. 在较宽的温度范围内, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电常数保持在 10^5 左右. 当频率为 10^3 Hz 温度小于 150 K 时, 介电常数迅速下降. 在 173—373 K 温度范围内, 通过其 I - V 特性, 得到 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷直流电导随温度的变化. 直流电导与温度的关系可分为三部分, 对应的活化能分别为 0.681 eV, 0.155 eV 和 0.009 eV. 这与 CuO 陶瓷直流电导活化能一致. 可以认为晶界区的 CuO 小晶粒在 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的直流电导中占主导, 这为解释 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷反常的介电性能提供了新的思路.

关键词: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, 微观结构, 直流电导, 介电特性

PACC: 5225M, 7220

1. 引言

立方钙钛矿 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷具有巨介电常数^[1]. 在室温下, 介电常数高达 $10^{4.1-2.1}$, 且在 100—380 K 的温度范围内几乎保持不变, 但是在 100 K 附近突然下降到 100 左右^[2]. 通过中子粉末衍射, X 射线粉末衍射和拉曼散射分析, 即使冷却到 35 K 也没有观察到任何长程结构上的相变^[3]. 这种反常的介电性能引起了国内外学者们的极大关注.

对于 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷高介电性的起因, 有多种理论解释, 包括内部阻挡层电容^[3-5], 内部应力^[1], 电荷转移^[6], 热激活^[2], 缺陷结构^[7]等. 虽然阻挡层电容模型目前已被多数研究者所接受, 但有关巨介电效应的物理机理仍需进一步研究. 国内学者在这方面也正在努力探索, 研究包括 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷掺杂^[5, 8]或薄膜制备^[9, 10]等.

另外, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的直流电导也引起了学者们的兴趣, 但研究主要集中于非线性特性, 且结果存在一定的差异^[11-13], 还需要进一步研究. 微观结构方面, 虽然在 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷中发现了 CuO 相的存在^[14], 但却未强调其对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷直流电导和介电性能的作用.

本文在充分研究 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷微观特性的基础上, 在 173—373 K 的温度范围内, 测量其 I - V 特性, 进一步研究其直流电导. 结合这几方面的结果, 揭示了 CuO 晶粒在 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷晶界区的存在, 及其对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷直流电导中的重要作用, 为解释 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷反常的介电特性提供了新的思路. 考虑到 CuO 在制备过程中的挥发, 过量的 TiO_2 能提高非线性指数^[12], 本文采用 CuO 和 TiO_2 均过量的配方制备 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷. 作者经多种配方的实验研究发现, 当 Ca, Cu 和 Ti 的比例为 1:4:5 时得到的陶瓷结构最致密, 最能反应陶瓷的本质特性.

2. 实 验

2.1. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的制备

采用传统固相反应法, 将摩尔比为 1:4:5 的 CaCO_3 (99.0%), CuO (99.0%) 和 TiO_2 (99.0%) 在酒精煤质中球磨 6 h, 干燥后在 950 °C 预烧 10 h. 预烧后的粉未经研磨后过 100 目筛, 再经手工造粒后, 压制直径为 12.6 mm 厚度为 1—2 mm 的圆片状生坯. 生坯在空气气氛下 1100 °C 烧结 10 h, 升温 and 降

^{*} 国家杰出青年科学基金(批准号: 50625721)和电力设备电气绝缘国家重点实验室中青年基础研究创新基金资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: sli@mail.xjtu.edu.cn

温速率分别是 200 ℃/h 和 150 ℃/h. 将烧结好的试样磨成粉末 , 用于 X 射线衍射实验 ; 将试样表面抛光热腐蚀 , 用于微观结构的观察 ; 将试样表面打磨光滑后 , 溅射金电极 , 用于电性能测量 .

2.2. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的表征和电性能测试

利用 X 射线衍射仪(D/MAX-2400 型) 分析粉末试样的物相组成 . 用扫描电子显微镜(TESCAN) 观察对抛光热腐蚀后试样的形貌进行观察 , 并对晶粒和晶界的元素组成进行 EDS 分析 .

采用 NOVOCONTROL 宽频介电谱仪与阻抗谱仪 , 测试频率为 0.1 Hz , 10 Hz 和 10^3 Hz 时 , 陶瓷试样在 123—373 K 温度范围内的介电常数 . 在温控箱(DELTA9023) 中 , 测量陶瓷试样 173—373 K 的 I - V 特性 . 0—90 V 的直流电压由 WJ10001D 型直流稳压电源提供 , 90V 以上直流电压由 WWWL-LDG 型精密线性高压直流稳压稳流电源提供 , 用精度为 0.01 μA 的 HEWLETT-34001A 型电子万用表测量电流 , 用精度为 0.01 V 的胜利 VC9804 型电子万用表外接法测量电压 .

3. 结果与讨论

3.1. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的 XRD 和 SEM 分析

图 1 为 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的 X 射线衍射图谱 . 由图可知 , 陶瓷主要为 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 相 , 只有少量的 TiO_2

相存在 , 这与配方中 TiO_2 的过量有关 .

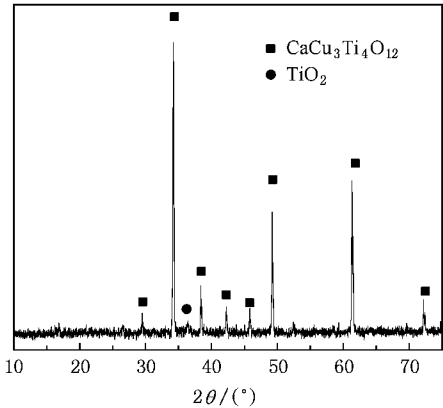


图 1 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的 XRD 图谱

图 2 为 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的扫描电镜照片及能谱分析结果 . 图 2(a) 表明 : $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷具有明显的晶粒晶界结构 ; 晶粒大小不一致 , 最大晶粒尺寸达 150 μm , 小的晶粒尺寸仅为 50 μm . 从晶界区局部放大的图 2(b) 中可以看出 , 晶界区也具有晶粒晶界结构 , 晶粒尺寸较小 , 约为 1 μm . 图 2(b) 中标记的 (c) 和 (d) 区域 , 即 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的晶界区和晶粒 EDS 分析如图 2(c) 和 2(d) 所示 , 图 2(e) 为 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷整体的 EDS 分析结果 . 结果表明 : $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的晶界区主要由 Cu 和 O 元素组成 , 几乎不含有 Ti 和 Ca 元素 ; 晶粒中和陶瓷整体中各元素的含量比与化学式中比例一致 . 由于晶界区主要由 Cu 和 O 元素组成 , 而且小晶粒大小与 CuO 陶瓷中晶粒大小一

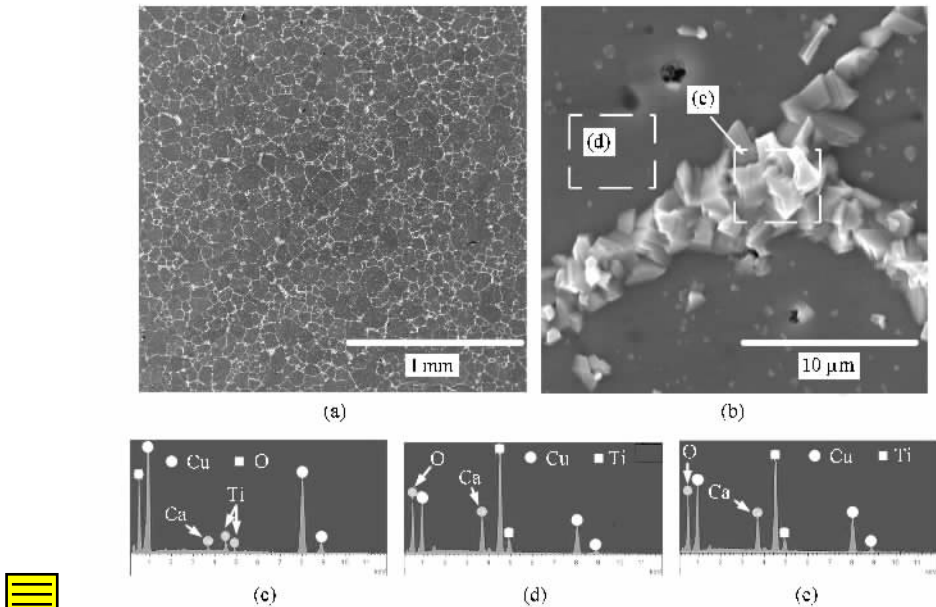


图 2 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的整体 (a) 和晶界区 (b) 扫描电镜照片和 EDS 分析 (c) 晶界区 (d) 晶粒 (e) 陶瓷整体

致^[15,16],所以初步判定 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷晶界区的小晶粒为 CuO ,只是 CuO 含量相对较小,在 XRD 的结果中未表现出来.另外,在 SEM 未中发现明显的 TiO_2 区域,可能已均匀地融入晶粒中.

3.2. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电性能

图 3 为 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷在频率为 0.1 Hz,10 Hz 和 10^3 Hz,温度为 123—373 K 的介电温谱.由图可知: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电常数值为 10^5 左右,在 123—373 K 的温度范围内几乎不变;对于频率为 10^3 Hz 的温谱,介电常数在温度小于 150 K 时迅速下降.这些现象均与文献报道相符^[1-5].

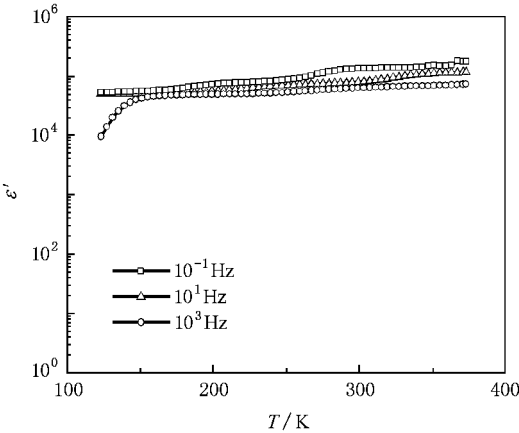
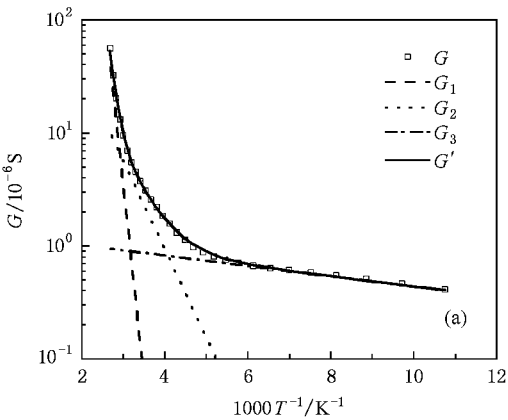


图 3 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷在频率为 0.1 Hz,10 Hz 和 10^3 Hz 的介电温谱

3.3. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的直流电导

在 173—373 K 的温度范围内测量 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的 I - V 特性,电流范围为 $0.2\ \mu\text{A}$ —1 mA. I - V 特性具



有一定的非线性.温度为 293 K 时,非线性指数 $\alpha = \log(I_1/I_2)/\log(U_1/U_2) = 3.04$;温度为 153 K 时,非线性指数达到最大值, $\alpha = \log(I_1/I_2)/\log(U_1/U_2) = 10.09$,其中 $I_1 = 0.1\ \text{mA}$, $I_2 = 1\ \text{mA}$; U_1 和 U_2 分别对应电流为 I_1 和 I_2 时的电压值.

取同一个电流(不同温度)得到的电压值 U ,经过 $G = I/U$ 的计算得到电导 G ,从而得到不同电流下直流电导与温度的关系^[17],如图 4 所示.由图可知,电导随温度的变化规律在不同电流下大体相似,只是随着电流增大,曲线向大电导和高温方向移动.

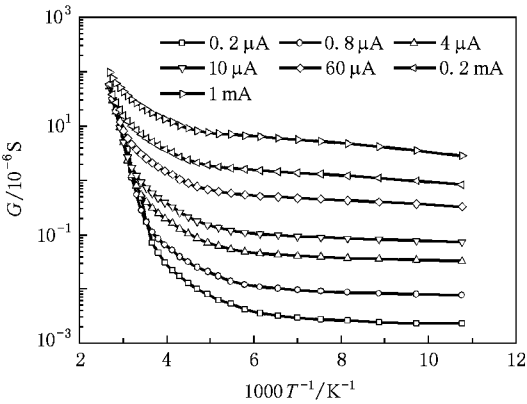


图 4 不同电流下 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷直流电导与温度的关系

按照电导随温度变化的通式 $G = G_0 \exp(-\phi/k_0 T)$ 对数坐标下电导与温度应是一条直线,而图 4 所示明显不是一条直线.而且可以分为三段(图 5 (a)),而不是两段(图 5 (b))即表示为

$$G = G_1 + G_2 + G_3 = A_1 e^{-B_1/T} + A_2 e^{-B_2/T} + A_3 e^{-B_3/T}$$

式中, G 为电导, T 为温度, A_i , B_i ($i = 1, 2, 3$) 为常数,且活化能 $E_{ai} = B_i k$ (k 为波尔兹曼常数).取电流

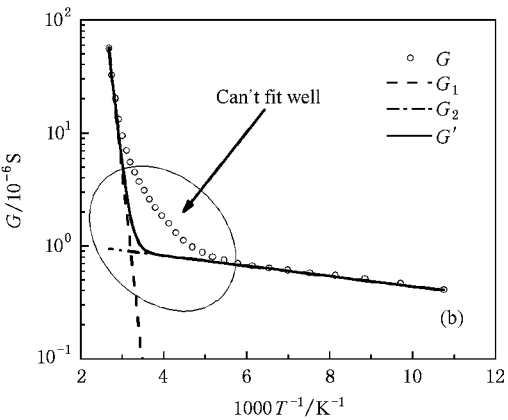


图 5 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷电导与温度的关系拟合曲线 ($I = 80\ \mu\text{A}$) (a) 分为三段 (b) 分为两段

为 $80\ \mu\text{A}$ 为代表 ,其拟合结果如图 5 所示 . 其中 , $A_1 = 6.67 \times 10^{10}$, $A_2 = 1.25 \times 10^3$, $A_3 = 1.25$, $B_1 = 7.9 \times 10^3$, $B_2 = 1.8 \times 10^3$, $B_3 = 1.0 \times 10^2$, $G' = G_1 + G_2 + G_3$. G_1 , G_2 和 G_3 对应的活化能分别是 $0.681\ \text{eV}$, $0.155\ \text{eV}$ 和 $0.009\ \text{eV}$. 其中 ,高温和中温活化能与 Jeong 在研究 CuO 陶瓷直流电导时得到的 $0.7\ \text{eV}$ 和 $0.1\ \text{eV}$ ^[18] 一致 ,但 Jeong 并没有在更低的温度下测量 . 在其他电流下也得到相同的结果 ,只是活化能所对应各温区的具体温度稍有变化 . 虽然现阶段对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷晶粒电阻大小没有直接测量结果 ,都是从阻抗谱中估计得到 ,且结论不统一^[4,19] ,无法给出实际电导的大小比较 ,但活化能的一致性充分表明 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的直流电导主要是晶界区 CuO 的作用 . 由于过量的 TiO_2 使 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的电导有所下降^[12] ,故在此不考虑 TiO_2 过量对直流电导的贡献 .

4. 结 论

采用传统固相反应法制备了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷 ,介电特性在较宽的温度范围内保持在 10^5 左右 ,在 $173\text{—}373\ \text{K}$ 温度范围具有一定的非线性 $I\text{--}V$ 特性 ,非线性指数随温度变化 , $153\ \text{K}$ 达到最大值 10.09 .

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的微观结构包括 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 晶粒以及 CuO 小晶粒构成的晶界区 ,这些 CuO 小晶粒在 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的直流电导中起主要作用 .

由于 CuO 陶瓷本身也具有半导电的晶粒和绝缘的晶界 ,形成阻挡层电容模型的结构 ,表现出较高的介电常数 ,约为 10^4 ;且介电温谱与 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的类似^[15,16] . 所以 ,考虑 CuO 在介电特性中的作用 , $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷反常的介电性能将更容易得到解释 ,这需要进一步的研究 .

[1] Dong L , Duan N , Reisner B A , Sleight A W , Subramanian M A 2000 *J. Solid State Chem.* **151** 323

[2] Ramirez A P , Subramanian M A , Gardel M , Blumberg G , Li D , Vogt T , Shapiro S M 2000 *Solid State Commun.* **115** 217

[3] Lia J , Sleight A W , Subramanian M A 2005 *Solid State Commun.* **135** 260

[4] Sinclair D C , Adams T B , Morrison F D 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2153

[5] 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]

[6] Homes C C , Vogt T , Shapiro S M , Wakimoto S , Ramirez A P 2001 *Science* **293** 673

[7] Wu L , Zhu Y , Park S , Shapiro S , Shirane G 2005 *Phys. Rev. B* **71** 014118

[8] 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]

[9] Zhao Y L , Jiao Z K , Cao G H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1500 (in Chinese) [赵彦立、焦正寇、曹光早 2003 物理学报 **52** 1500]

[10] Zhou X L , Du P Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1809 (in Chinese) [周小莉、杜丕一 2005 物理学报 **54** 1809]

[11] Chung S Y , Kim I D , Kang S J 2004 *Nat. Mater.* **3** 774

[12] Lin Y H , Cai J N , Li M , Nan C W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 172902

[13] Marques V P , Bueno P R , Simoes A Z , Cilense M , Varela J A , Longo E 2006 *Solid State Commun.* **138** 1

[14] Fang T T , Shiau H K 2004 *J. Am. Ceram. Soc.* **87** 2072

[15] Sudipta S , Pradip K J , Chaudhuri B K , Sakata H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 212905

[16] Sarkar S , Jana P K , Chaudhuri B K 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 022905

[17] Li S T , Y Y , Zhang L , Cheng P F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2543 (in Chinese) [李盛涛、杨 雁、张 乐、成鹏飞 2009 物理学报 **58** 2543]

[18] Jeong Y K , Choi G M 1996 *J. Phy. Chem. Solids* **57** 81

[19] Fang T T , Mei L T , Ho H F 2006 *Acta Meter.* **54** 2867

Microstructure and DC conduction properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ *

Yang Yan Li Sheng-Tao[†]

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

(Received 11 November 2008 ; revised manuscript received 4 January 2009)

Abstract

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ were prepared using conventional solid state reaction processing techniques of ceramic. The $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ crystalline phase was verified by XRD patterns. From SEM micrographs , obvious grain and grain boundary structures were observed , and the grain boundary region was comprised of small grains , which were found to be CuO , by EDS , the dielectric constant almost remains at a constant value of 10^5 in a wide temperature range , but drops dramatically at the frequency of 10^3 Hz when temperature is below 150 K. The relationship between conductance and temperature of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ was obtained through the I - V characteristics measured in the temperature range from 93 K to 373 K. It can be separated into three parts with the corresponding activation energies of 0.681 , 0.155 and 0.009 eV , which are consistent with the activation energy of CuO ceramics. It was concluded that the small CuO grains in the grain boundary region dominated the DC conductance in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. Thus a new approach for explaining the extraordinary dielectric properties was provided.

Keywords : $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, microstructure , DC conductance , dielectric properties

PACC : 5225M , 7220

* Project supported by National Science Found for Distinguished Young Scholars of China(Grant No. 50625721) and the Innovation Found for Middle-aged and Young Scholars of State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment.

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