

简化共沉淀法制备 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷 及其介电性能研究*

贾然 顾访 吴珍华 赵学童 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 1 月 12 日收到; 2012 年 5 月 17 日收到修改稿)

具有巨介电常数的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷是一种理想的高储能密度电容器材料. 本文以草酸为沉淀剂、以乙酸铵为调节 pH 值的定量缓冲剂, 获得制备 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的简化共沉淀法. 确定了 $\text{pH} = 3.0$ 为制备前驱粉料的最佳反应条件. 通过显微分析和介电性能测量, 发现在 1040°C — 1100°C 范围内, 随着烧结温度的提高, 陶瓷的晶粒尺寸增大, 非线性系数上升, 电位梯度和介电损耗下降, 1100°C 烧结的试样 $\tan \delta$ 最低达到 0.04. 认为 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷介电损耗包含直流电导分量、低频松弛损耗和高频松弛损耗. 低频松弛活化能为 0.51 eV, 对应于晶界处的 Maxwell-Wagner 松弛极化; 高频松弛过程活化能为 0.10 eV, 对应晶粒内部的氧空位缺陷. 烧结温度的升高导致晶界电阻下降.

关键词: 巨介电常数, 共沉淀法, 松弛极化, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷

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

1 引言

钛酸铜钙 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) 陶瓷在 1 kHz 下介电常数高达 12000 左右, 并且在很宽的温度范围内 (100—380 K) 保持稳定^[1], 且不发生铁电相变. CCTO 这些良好的综合性能引起了研究者广泛的关注, 使其可能在高密度能力储存、薄膜器件及高介电电容器等领域获得广泛应用. 然而相对较高的介电损耗限制了其应用. 近十年来, 围绕钛酸铜钙陶瓷的研究主要包括巨介电常数产生机理、试样制备烧结工艺、离子掺杂改性等.

在巨介电常数产生机理方面, 人们对 CCTO 陶瓷、CCTO 单晶分别利用阻抗谱、拉曼光谱以及第一性原理计算等多种方法进行了深入研究. Ramirez 等^[2] 试图从 Ti^{4+} 位移的角度解释产生巨介电常数的机理, 发现 CCTO 与铁电体陶瓷相变产生高介电常数及机理不同. 文献^[3] 测量

了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷在不同温度下的交流复阻抗谱, 并用 IBLC 模型解释了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的电学属性, 认为 CCTO 陶瓷宏观上可看作具有半导性的晶粒和绝缘的晶界组成的复合体, 由于晶界和晶粒尺寸一定的比例及其导电率上的差异, 从而造成 CCTO 的视在介电常数比原先体材料的高数倍乃至数十倍. 根据第一性原理^[4,5] 对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的介电常数的计算结果却表明 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 不可能具有非常高的介电常数. 现在人们普遍认为, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的高介电常数与材料的微结构有关^[6-12]. Homes 等^[11] 推测孪晶界效应是产生单晶巨介电常数的原因. Fang 等^[13,14] 在固相烧结法制备的 CCTO 陶瓷中观察到了亚晶界, 并且认为亚晶界的电阻高于晶界电阻, 对巨介电常数的贡献更大. Fu 等^[15] 采用原子力显微镜观察到 CCTO 陶瓷的晶界是半导性质的而晶粒中存在半导区域和绝缘区域, 认为其巨介电常数可能来源于晶粒的不均匀性而非晶粒晶界的复合.

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

† E-mail: lijy@mail.xjtu.edu.cn

在制备粉体的过程中, 采用固相合成法制出的粉体一般化学组分不均匀、颗粒较粗大、粒径分布范围广, 球磨混合时间长且煅烧温度较高, 耗时耗能. 除采用溶胶-凝胶法^[16]制备 CCTO 粉料外, 较为常用的制备方法是共沉淀法. 文献 [17, 18] 采用共沉淀法制备了钛酸铜钙粉体, 该方法原料配比容易控制, 制得的粉体烧结活性高, 但是存在过程繁琐、易混入杂质离子等缺点.

本文采用经简化的共沉淀方法制备了 CCTO 陶瓷前驱粉体, 确定了以乙酸铵为缓冲剂、反应溶液 pH = 3.0 为制备前驱粉料的最佳反应条件. 然后通过不同温度烧结制备了 CCTO 陶瓷, 使其介电损耗值 $\tan \delta$ 最低降至 0.04, 并在较宽的频率范围内保持稳定. 并且通过晶相分析、显微形貌观察以及介电性能研究, 结合内部阻挡层电容器原理, 说明了 CCTO 巨介电常数产生的原因.

2 实验

图 1 列出了本文采用的简化共沉淀方法制备 CCTO 陶瓷前驱粉体的路线图. 如图 1 所示, 将钛酸四丁酯 ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) 的无水乙醇溶液与草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 水溶液混合, 记为 HTO 溶液; 使用硝酸钙 ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) 和硝酸铜 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) 按照 1:3 的摩尔比配制钙铜溶液. 用缓冲剂调节 HTO 溶液的 pH 至 3.0 左右, 继续添加钙铜溶液并用缓冲液

调节其 pH 值为 1.3, 3.0, 3.1, 3.5, 静置沉淀约 12 h, 滤去上层清液, 烘干 12 h 得蓝色 CCTO 前驱粉料. 本文选用了定量缓冲液乙酸铵 ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 调节 pH 值, 可以有效地使混合液 pH 值达到既定要求, 操作更加简单, 而且乙酸铵在煅烧时易分解挥发从而不易引入杂质离子, 这样就避免了原有的共沉淀法原料配比繁琐易混入 Cl^- 等对形成陶瓷有害的离子^[17] 以及 pH 值调节步骤复杂^[19] 等缺点.

将共沉淀法制备的前驱粉料经 950 °C 煅烧 10 h 后研细, 观察相组成和微观结构. 选用 pH = 3.0 反应制备的粉料经过煅烧、造粒、压片制成直径为 12 mm, 厚度为 1—2 mm 的圆片状生坯, 排胶后在空气气氛下 1040 °C, 1060 °C, 1080 °C, 1100 °C 烧结 20 h, 升温 and 降温速率分别是 200 °C/h 和 150 °C/h, 制备试样记为 A, B, C, D.

利用 X 射线衍射仪 (XRD, Regaku D/MAX ⅢB) 分析了共沉淀法制备 CCTO 陶瓷的前驱粉体煅烧后的物相组成. 对前驱粉体 950 °C 煅烧制成的陶瓷粉体表面及烧结成的 CCTO 陶瓷试样断面形貌进行扫描电镜 SEM (Jeol JSM-6390A) 观察. 采用 WJ10001D 直流稳压源和 HP34401A 多功能数字表在室温下对试样进行伏安特性测量. 采用 Novocontrol 宽频介电谱仪与阻抗谱仪在 10^{-1} — 10^7 Hz 频率范围、173—373 K 温度范围内, 对试样的介电性能进行了测量.

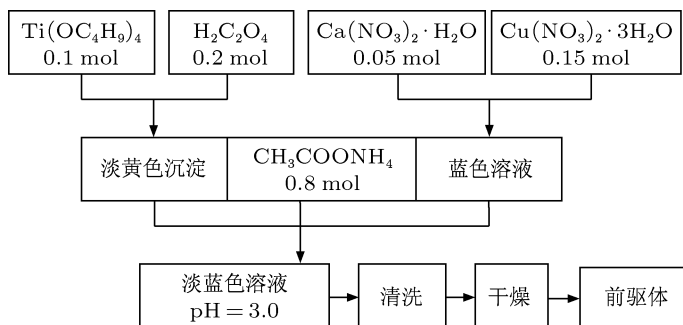


图 1 简化共沉淀法制备 CCTO 陶瓷前驱粉体的工艺流程图

3 实验结果与讨论

3.1 反应溶液 pH 值对前驱粉料的煅烧产物成分的影响

图 2 为简化共沉淀法在不同 pH 值的反应溶液下制备的四种前驱粉料经 950 °C 煅烧 10 h 后

的 XRD 图谱. 煅烧产物的粉料主相均为 CCTO, 含有少量的 TiO_2 , CuO 和 CaTiO_3 , 其中钙铜溶液 pH = 3.0 的粉料煅烧产物杂质含量最少, 只能观察到少量的 CuO . Ti^{4+} 的沉淀是由 pH 值变化导致 Ti^{4+} 与草酸之间的络合平衡被破坏造成的, 后期加入的钙铜溶液含有缓冲液乙酸铵和草酸电离的 H^+ 结合, 直接影响 Ti^{4+} 的沉淀, 而钙铜离子同

时也 和草酸根结合产生沉淀. XRD 结果表明 3.0 的 pH 值为各元素共同沉淀的最有利条件.

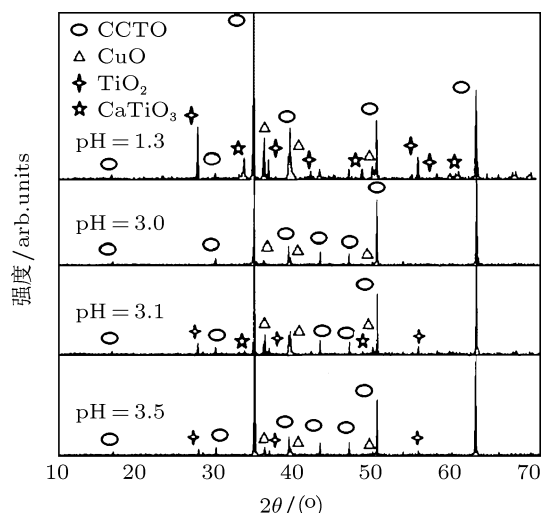


图2 不同 pH 值制备的前驱粉料以 950 °C 煅烧 10 h 后产物的 XRD 图谱

图 3 为反应溶液 pH = 3.0 的前驱粉体煅烧产物的 SEM 形貌图, 可以看出该煅烧产物的粉体粒径均匀、形貌完整. 由此可见本文采用的简化共沉淀法, 即以草酸作为沉淀剂, 乙酸铵溶液作为缓冲液, 保证反应溶液的 pH 值在 3.0 左右, 可以成功制备优良的 CCTO 前驱粉料.

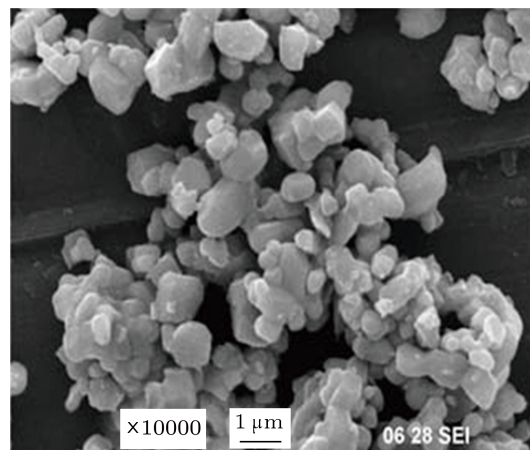


图3 钙铜溶液 pH = 3.0 的前驱粉体煅烧产物的 SEM 图像

3.2 烧结温度与陶瓷试样微观结构

采用杂质相含量最少的溶液 pH = 3.0 的前驱粉体煅烧产物烧结制备了 CCTO 陶瓷. 为了比较烧结温度对陶瓷试样微观结构的影响, 通过 SEM 观察了分别在 1040 °C (试样 A), 1060 °C (试样 B), 1080 °C (试样 C) 和 1100 °C (试样 D) 烧结 20 h 的 CCTO 陶瓷试样的断面微观形貌, 结果如图 4 所示. 可以发现烧结温度越高, 陶瓷的晶粒尺寸越大, 晶界处存在的细小杂相越少.

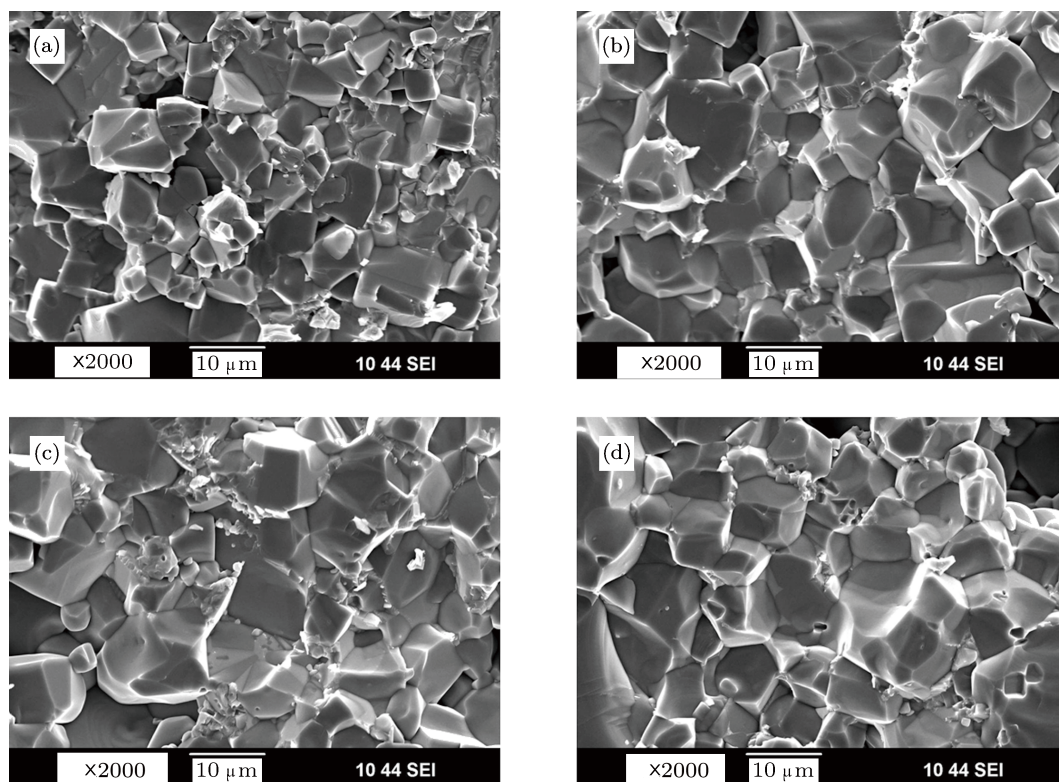


图4 不同烧结温度 CCTO 陶瓷断面 SEM 图像 (a) 1040 °C; (b) 1060 °C; (c) 1080 °C; (d) 1100 °C

3.3 CCTO 陶瓷的介电性能

图 5 是 CCTO 陶瓷试样 A, B, C, D 在室温下的伏安特性测量结果, 插入图为非线性系数 α ($\alpha = \lg(I_1/I_2)/\lg(V_1/V_2)$, 其中电流 $I_1 = 1 \text{ mA}$, $I_2 = 0.1 \text{ mA}$, V_1 和 V_2 分别为对应电压) 和烧结温度的关系. 由图 5 可以看出, 随着烧结温度的升高, 非线性系数 α 从 2.3 增大到 3.7 左右; 同时, 电位梯度 $E_{1\text{mA}}$ (电流在 1 mA 时的场强) 随烧结温度升高而有所下降, 这是晶粒增大导致单位厚度内晶界数减少而造成的.

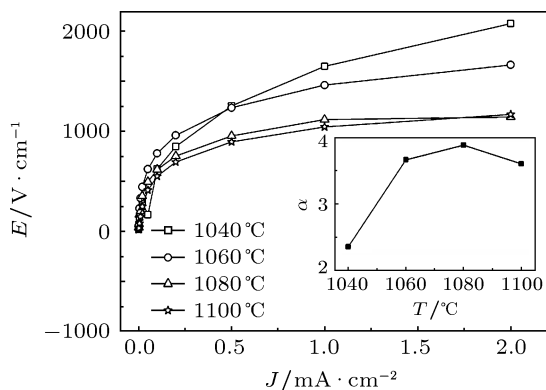


图 5 不同烧结温度 CCTO 陶瓷试样的伏安特性

图 6 是不同烧结温度 CCTO 陶瓷试样在 293 K 时的相对介电常数 ϵ' 和介质损耗角正切 $\tan \delta$ 随频率变化的曲线. 在 10^5 Hz 处, 介电常数的数值发生突变, 除试样 A 外, 在 10^5 Hz 以下的低频范围内, ϵ' 的数值都能保持在 10^4 以上, 其中 D 曲线最平稳. CCTO 陶瓷室温下最小损耗值的频率范围一般是 10^3 — 10^4 Hz 范围内^[17,19], 在 $2 \times 10^3 \text{ Hz}$ 处, 试样 D 介质损耗角正切 $\tan \delta$ 达到最小值为 0.04, 并且在 5×10^2 — $5 \times 10^4 \text{ Hz}$ 范围内都在 0.05 以下. 而之前报道的共沉淀法制备的 CCTO 陶瓷在室温下的最小损耗值所在的 350 Hz 处, $\tan \delta$ 仍然大于 0.1^[17].

因为试样 D 具有相当高的非线性系数和最低的损耗, 所以本文选取其在 173 — 373 K , 10^{-1} — 10^7 Hz 范围内测量了介电温谱, 其相对介电常数 ϵ' 及损耗因子 ϵ'' 如图 7 所示. 在 10^5 Hz 以下的频率范围内, 试样的相对介电常数 ϵ' 取值为 10^4 — 10^5 , 并且在低频 10 Hz 附近以及在高频 10^5 Hz 有两个突变过程, 对应 ϵ'' 谱图中的松弛损耗峰 1 和 2. 峰 1 和 2 说明 CCTO 陶瓷中存在着两种松弛极化过程, 这两个损耗峰所在频率位置随温度升高向高

频方向偏移, 是典型的德拜松弛过程. 根据德拜方程, 损耗因子 ϵ'' 可以表示为

$$\epsilon'' = A_1 \frac{\sigma_{\text{dc}}}{\omega \epsilon_0} + A_2 \frac{(\epsilon_{s1} - \epsilon_{\infty 1}) \omega \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + A_3 \frac{(\epsilon_{s2} - \epsilon_{\infty 2}) \omega \tau_2}{1 + \omega^2 \tau_2^2}, \quad (1)$$

式中 A_1, A_2, A_3 是与材料相关的常数, $(\epsilon_{s1} - \epsilon_{\infty 1})$ 是高频松弛极化的最大值, $(\epsilon_{s2} - \epsilon_{\infty 2})$ 是低频松弛极化的最大值; τ_1, τ_2 是与温度有关的函数. 由 (1) 式可以看出 CCTO 陶瓷的介质损耗可分为直流电导分量、低频松弛分量、高频松弛分量三部分. 低频时, 直流电导分量占损耗的比例较大, 且与频率值成反比. (1) 式中各分量可以在图 8 中定性表示出来. 由图 7(b) 可以看出当温度上升到室温 (293 K) 以上, 低频损耗峰 1 几乎不可见, 该损耗峰分量几乎完全为电导直流分量掩盖.

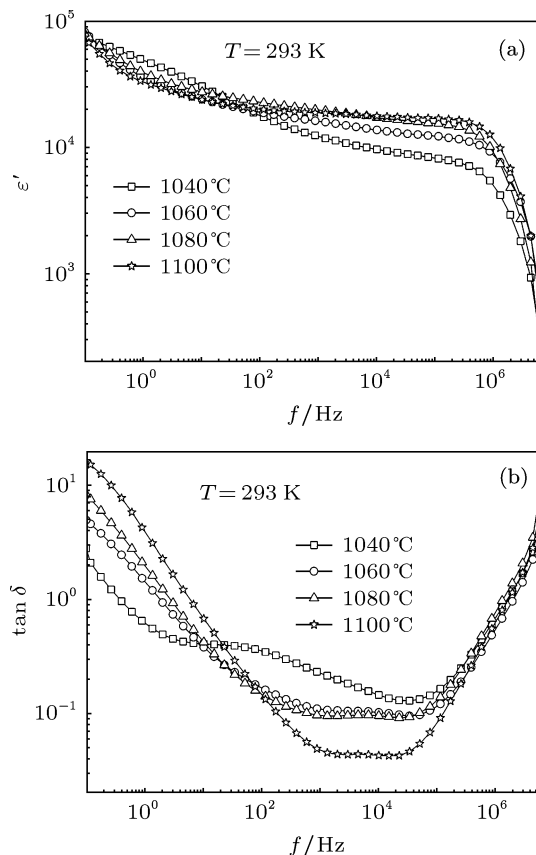


图 6 不同烧结温度 CCTO 陶瓷试样室温介电频谱 (a) 介电常数 ϵ' ; (b) 介质损耗角正切 $\tan \delta$

损耗因子 ϵ'' 的两个松弛峰的频率和温度的关系可以用 Arrhenius 方程 $f = f_0 \exp(-U/kT)$ 表示, 其中 f 和 T 分别是损耗峰所对应的频率和温度, f_0 是指前因子, U 是松弛活化能, k 是玻尔兹曼常数, 该关系在图 9 中给出. 两个极化过程

峰 1 和 2 对应的活化能值分别是 $U_1 = 0.51$ eV, $U_2 = 0.10$ eV. Sinclair 等^[20] 采用 IBLC 的模型研究 CCTO 多晶陶瓷, 通过阻抗谱的方法分析了试样在不同温度下的晶粒电导、晶界电导, 计算得到两个活化能值为 0.60 和 0.08 eV, 认为较低的值晶粒活化能 (bulk activation energy), 较高则为晶界活化能 (grain boundary activation energy). 本文的计算结果与之接近, 0.10 eV 就是试样的晶粒活化能, 对应的是高频下 10^5 — 10^6 Hz 的松弛过程, 而晶界活化能值为 0.51 eV, 对应的是低频下 10^2 — 10^4 Hz 的松弛过程. 近年来有研究认为晶粒内的亚晶界结构^[13,14,21] 或其他界面结构^[15] 对 CCTO 陶瓷的介电常数贡献要大于晶界结构, 所以低频的介电松弛也可能来自于亚晶界和亚晶粒的作用.

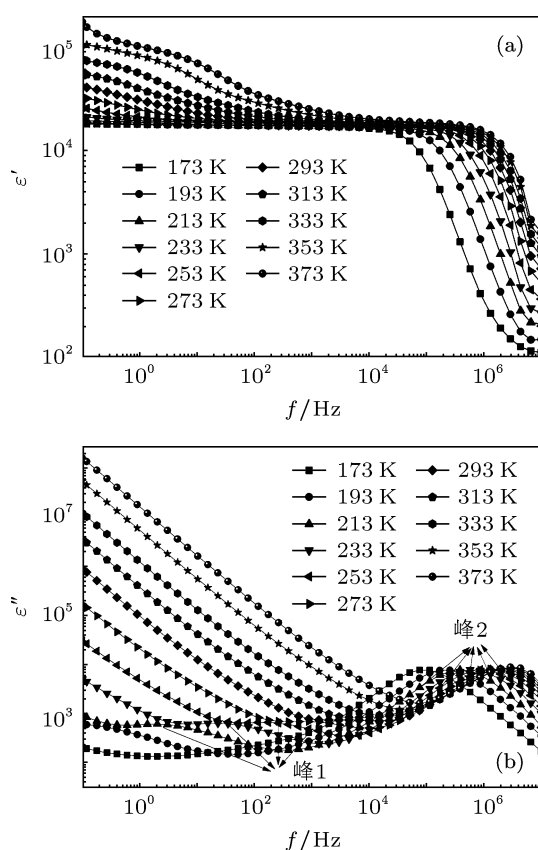


图 7 试样 D 在不同温度下的介电频谱 (a) 相对介电常数 ϵ' ; (b) 损耗因子 ϵ''

在具有内部阻挡层电容器结构的钙钛矿陶瓷 BaTiO_3 ^[22] 中, 高温 (> 1000 °C) 烧结导致晶粒中存在氧空位缺陷, 被认为是晶粒半导性质的来源, 且氧空位的活化能为 0.1—0.2 eV, 本文中 CCTO 陶瓷的高频松弛极化对应的活化能 $U_2 = 0.10$ eV, 所以可以推断 CCTO 晶粒半导性质同样可能来源于氧空位缺陷. 低频下的松弛过程是非本征

的 Maxwell-Wagner 松弛极化^[23,24]. 在交流电场作用下, 电极和样品的接触界面形成极薄的阻挡层, 阻挡层本身存在着空间电荷极化, 即界面极化. 该过程涉及了两个介电层之间的界面载流子的交换, 因此需要较高的活化, 较长时间即较低的频率, 这与我们观察到的现象符合.

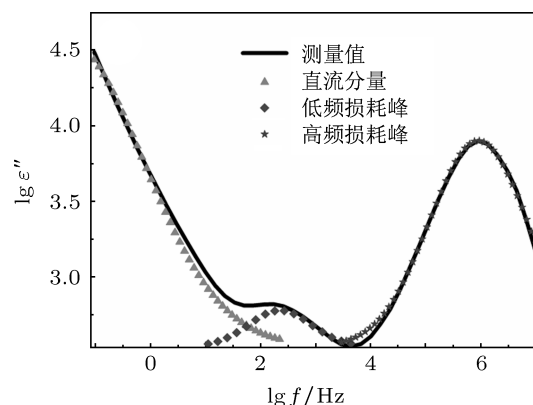


图 8 损耗因子 ϵ'' 三个分量的关系

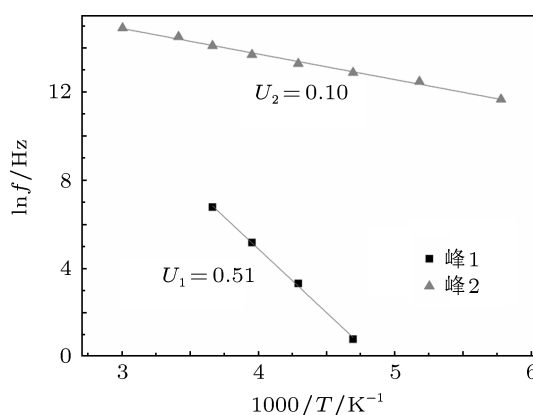


图 9 试样 D 松弛峰的特征图

图 10 是 CCTO 陶瓷试样在室温 (293 K) 时的复阻抗谱图, 其中插入图是高频端的放大图. CCTO 的复阻抗谱图由高频端的小曲率半圆和低频端的大曲率半圆组成^[9,20,24], 在图 10 中低频端的大曲率半圆明显可见, 在接近高频端时半圆出现了曲率不连续, 对应不完整的小曲率半圆. 晶粒和晶界的结构可以等效为两个并联 RC 电路^[20], 根据图 10 结果, 高频和低频端的半圆截距就分别是晶粒的等效电阻 R_g 和晶界的等效电阻 R_{gb} , 其数值列在表 1 中.

由表 1 可以看出, 随烧结温度的升高, 晶粒和晶界的电阻都呈下降趋势. 根据前文的分析, 认为 CCTO 晶粒半导性质来源于氧空位缺陷. 高温下烧结 CCTO 陶瓷内出现氧空位, 同时产生自由电

子, 此时晶粒晶界呈现半导特性. 降温过程中, 空气中的氧扩散到晶界中, 与晶界处氧空位复合, 从而使晶界重新获得绝缘特性. 烧结温度升高导致氧空位浓度增大, 从而导致晶粒和晶界的等效电阻下降. 如果将空气中烧结的 CCTO 陶瓷以 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行高真空 (10^{-4} Pa) 热处理^[25], 晶界和晶粒的区别将变

得不明显, 复阻抗谱图获得的等效晶界电阻减小, IBLC 理论不再成立, 介电常数大幅减小, 说明了在无氧的气氛中晶粒可能也再次产生大量氧空位变成半导体.

4 结 论

本文提出了一种简化的共沉淀法用以制备 CCTO 陶瓷, 选用草酸作为沉淀剂、乙酸铵作为缓冲液, 确定了在反应溶液的 $\text{pH} = 3.0$ 时, 制备出的前驱粉料经 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧 10 h 可以获得 CCTO 主相纯度高、粒径均匀的 CCTO 陶瓷粉. 在不同温度下烧结该陶瓷粉 20 h 后发现, $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结的试样晶界处存在的细小杂相最少、晶粒最大, 介电常数稳定而且介质损耗角正切 $\tan\delta$ 最低可达 0.04 .

通过对 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结的 CCTO 陶瓷试样在不同温度下的介电损耗的研究表明, 高频 ($10^5\text{--}10^6\text{ Hz}$) 松弛过程的活化能为 0.10 eV , 对应于晶粒氧空位的活化能, 低频 ($10^2\text{--}10^4\text{ Hz}$) 松弛极化的活化能是 0.51 eV , 是晶界处 Schottky 势垒区空间电荷发生的 Maxwell-Wagner 松弛过程. 复阻抗谱图分析表明随烧结温度的升高, 晶粒和晶界电阻下降, 这可能与烧结过程氧空位的变化有关.

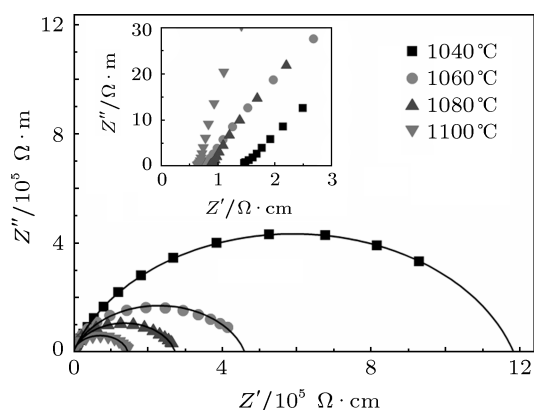


图 10 不同烧结温度 CCTO 陶瓷室温阻抗谱

表 1 室温下阻抗谱分析试样晶粒晶界等效电阻值

试样	A	B	C	D
$R_g/\Omega\cdot\text{cm}$	1.4	0.75	0.85	0.63
$R_{gb}/10^5\ \Omega\cdot\text{cm}$	12.0	6.10	2.80	1.60

- [1] Subramanian M A, Dong L, Duan N, Reisner B A, Sleight A W 2000 *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.* **151** 217
- [3] Subramanian M A, Sleight A W 2002 *Solid State Sci.* **4** 347
- [4] He L X, Neaton J B, Cohen M H, Vanderbilt D, Homes C C 2002 *Phys. Rev. B* **65** 214112
- [5] He L X, Neaton J B, Vanderbilt D, Choien M H 2003 *Phys. Rev. B* **67** 012103
- [6] Cohen M H, Neaton J B, He L X, Vanderbilt D 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 3299
- [7] Zhang L, Tang Z 2004 *Phys. Rev. B* **70** 174306
- [8] Tselev A, Brooks C M, Anlage S M, Zheng H, Riba L S, Ramesh R, Subramanian M A 2004 *Phys. Rev. B* **70** 144101
- [9] Chiodelli G, Massarotti V, Capsoni D, Bini M, Azzoni C B, Mozziati M C, Lupotto P 2004 *Solid State Commun.* **132** 241
- [10] Fang L, Shen M, Cao W 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 6483
- [11] Homes C C, Vogt T, Shapiro S M, Wakimoto S, Subramanian M A, Ramirez A P 2003 *Phys. Rev. B* **67** 092106
- [12] Chen L, Chen C L, Lin Y, Chen Y B, Chen X H, Bontchev R P, Park C Y, Jacobson A J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2317
- [13] Fang T T, Liu C P 2005 *Chem. Mater.* **17** 5167
- [14] Fang T T, Shiao H K 2004 *J. Am. Ceram. Soc.* **87** 2072
- [15] Fu D S, Taniguchi H, Taniyama T, Itoh M, Koshihara S Y 2008 *Chem. Mater.* **20** 1694
- [16] Yang C H, Zhou X L, Xu G, Han G R, Weng W J, Du P Y 2006 *J. Chin. Ceram. Soc.* **34** 753 (in Chinese) [杨昌辉, 周小莉, 徐刚, 韩高荣, 翁文剑, 杜丕一 2006 硅酸盐学报 **34** 753]
- [17] Guillemet-Fritsch S, Lebey T, Boulousa M, Duranda B 2006 *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** 1245
- [18] Marchin L, Guillemet-Fritsch S, Durand B 2007 *Prog. Solid State Chem.* **36** 151
- [19] Yang Y, Li S T 2010 *J. Inorg. Mater.* **25** 835 (in Chinese) [杨雁, 李盛涛 2010 无机材料学报 **25** 835]
- [20] Sinclair D C, Adams T B, Morrison F D, West A R 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2153
- [21] Zang G Z, Zhang J L, Zheng P, Wang J F, Wang C L 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 1824
- [22] Morrison F D, Sinclair D C, West A R 2001 *J. Am. Ceram. Soc.* **84** 531
- [23] Li W, Schwartz R W 2007 *Phys. Rev. B* **75** 012104
- [24] Li J Y, Zhao X T, Li S T, Alim M A 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 104104
- [25] Li J Y, Xu T W, Li S T, Jin H Y, Li W 2010 *J. Alloys Compd.* **506** L1

Dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by a simplified coprecipitation method*

Jia Ran Gu Fang Wu Zhen-Hua Zhao Xue-Tong Li Jian-Ying[†]

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

(Received 12 January 2012; revised manuscript received 17 May 2012)

Abstract

Precursor powder of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ is prepared by a simplified coprecipitation process, in which an optimum reaction condition with ammonium acetate is used as buffer solution and $\text{pH} = 3.0$ is proved by X-ray diffraction and scanning electron microscope. The $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics samples are prepared by sintering the calcined powder at different temperatures (1040°C – 1100°C). It is found that higher sintering temperature of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics will lead to larger grain size, higher dielectric constant and lower dielectric loss. The dielectric loss of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics is suggested to be due to DC electric conductivity, low-frequency relaxation loss and high-frequency relaxation loss. The low-frequency and high-frequency relaxations are related to grain boundary and oxygen vacancy defects respectively.

Keywords: giant dielectric constant, simplified coprecipitation, relaxation polarization, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics

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

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

[†] E-mail: lijy@mail.xjtu.edu.cn