

直流老化对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷介电性能的影响

赵学童 廖瑞金 李建英 王飞鹏

Effect of direct current degradation on dielectric property of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic

Zhao Xue-Tong Liao Rui-Jin Li Jian-Ying Wang Fei-Peng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 127701 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.127701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.127701>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I12>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷松弛损耗机理研究

Investigation on relaxation loss mechanism of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic

物理学报.2013, 62(8): 087702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.087702>

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷介电模量响应特性的研究

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

物理学报.2013, 62(8): 087701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.087701>

直流老化及热处理对 ZnO 压敏陶瓷缺陷结构的影响

The Effect of DC degradation and heat-treatment on defects in ZnO varistor

物理学报.2013, 62(7): 077701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.077701>

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

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

物理学报.2012, 61(20): 207701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.207701>

钇和镧掺杂氧化铝陶瓷的热导及其介电弛豫特性研究

Influences of Y- and La-dopant on the thermal conductive properties and dielectric relaxation of Al_2O_3 -based ceramics

物理学报.2012, 61(20): 207702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.207702>

直流老化对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷介电性能的影响*赵学童^{1)†} 廖瑞金¹⁾ 李建英²⁾ 王飞鹏¹⁾

1) (重庆大学, 输变电装备及系统安全与新技术国家重点实验室, 重庆 400044)

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)

(2014年12月10日收到; 2015年2月3日收到修改稿)

在电场为3.5 kV/cm的条件下, 对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷进行了60 h的直流老化, 研究了老化过程对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷介电性能和电气特性的影响. J - E 特性测试结果表明, 直流老化导致 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷击穿场强、非线性系数和势垒高度明显降低. 介电性能测试结果表明, 低频介电常数和介电损耗明显增大, 并且介电损耗随频率的变化遵从Debye弛豫理论, 可分解为直流电导损耗和弛豫损耗, 直流老化主要导致了电导损耗的增加. 在低温233 K, 介电损耗谱中出现两个弛豫峰, 其活化能分别为0.10, 0.50 eV, 认为对应着晶粒和畴界的弛豫过程, 且不随直流老化而变化. 通过电模量谱对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的弛豫过程进行了表征, 发现直流老化导致的界面空间电荷在外施交变电场的作用下符合Maxwell-Wagner极化效应, 并在低频区形成新的弛豫峰. 在高温323—473 K的阻抗谱中, 晶界弛豫峰在直流老化后明显向高频移动, 其对应的活化能从1.23 eV下降到0.72 eV, 晶界阻抗值下降了约两个数量级. 最后, 建立了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的阻容电路模型, 分析了介电弛豫过程与电性能之间的关联.

关键词: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, 介电性能, 晶界阻抗, 电路模型

PACS: 77.22.Gm, 73.30.+y, 73.40.Qv, 77.84.Cg

DOI: 10.7498/aps.64.127701

1 引言

随着微电子工业的快速发展, 电子器件向高储能、小型化的方向发展, 高介电常数材料的开发与研究越来越受重视. 目前, 研究较多的高介电材料主要有两大类. 一类为铁电材料, 在居里温度附近发生结构相变, 介电常数急剧升高, 常见的有 BaTiO_3 , PbTiO_3 等钙钛矿材料, 但这种材料的使用温度范围窄, 介电常数随温度变化敏感, 导致器件的温度稳定性降低^[1]. 另一类为具有内部阻挡层电容(internal barrier layers capacitor, IBLC)结构的高介电材料, 这类材料往往为具有半导体晶粒和绝缘晶界的多晶陶瓷材料以及具有孪晶的单晶材料, 目前 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)是最受学者关注的代表性材料.

21世纪初, 文献[2, 3]率先报道了CCTO陶瓷的巨介电常数特性, 发现CCTO多晶和单晶都具有非常大的介电常数(10^5), 在100—600 K的温度范围内, 介电常数几乎保持不变, 并提出CCTO陶瓷的本征极化, 即Ti原子偏离中心位置产生局部偶极矩是产生高介电常数的原因. 和其他钙钛矿陶瓷不同的是CCTO陶瓷在很宽的温度范围内没有发现任何相变, 通过第一性原理计算结果也表明CCTO不可能具有高的介电常数^[4], 因此, 许多学者开始从非本征因素着手研究CCTO陶瓷的巨介电性能, Cohen等^[5]提出了六种可能的非本征模型, 认为CCTO的巨介电常数现象可能源于渗透、传导界面及表面阻挡等效应. 目前, IBLC模型受到了广大学者的普遍认可.

文献[3, 6]观察到CCTO陶瓷晶粒内存在着

* 国家自然科学基金青年科学基金(批准号: 51407019)、中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 106112015CDJZR155509)和访问学者基金(批准号: 2007DA10512713408)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zxt201314@cqu.edu.cn

晶畴, 并认为这种晶畴和畴界结构是 CCTO 单晶中也表现出高介电常数的原因. CCTO 的畴结构受制备条件和测试条件的影响很大, 其显微图像不易被观测, 但其产生的弛豫过程近来相继被报道^[7,8], 提出对应的活化能为 0.53 eV 左右, 并且大小不受外施偏压的影响. Sinclair 等^[9]首先采用交流阻抗谱对 CCTO 陶瓷的缺陷弛豫行为进行了研究, 得到不同温度下晶粒、晶界的阻抗值, 并通过 Arrhenius 公式计算得到 CCTO 陶瓷晶粒和晶界的活化能分别为 0.08 和 0.60 eV. 文献^[10, 11]则发现了 CCTO 陶瓷的 3 个缺陷弛豫能级分别为 0.05, 0.49 和 0.58 eV, 而文献^[12—14]对 CCTO 陶瓷进行了从室温到 623 K 范围内的介电性能测量, 也发现 CCTO 陶瓷在高、中、低频对应着三种不同的缺陷弛豫过程, 它们对应的缺陷能级分别约为 0.10, 0.50 和 1.3 eV, 并指出这三种缺陷分别与 CCTO 陶瓷的晶粒、畴界和晶界弛豫过程有关. 另外, 与 ZnO 压敏陶瓷类似, CCTO 陶瓷的晶界处也存在着背靠背的 Schottky 势垒结构, 具有压敏特性^[15], 但又有着独特的缺陷结构和电性能, 它的击穿场强较低, 一般在 200 V/mm 左右, 非线性系数较小, 一般不大于 10. 目前对 CCTO 陶瓷性能的研究主要集中在巨介电常数的来源, 对其缺陷结构、压敏特性以及介电响应的研究还很初步.

目前, 通过对 CCTO 陶瓷性能的研究, 虽然已经发现了巨介电常数和晶界势垒具有潜在的应用价值, 但是在电的作用下, 其性能如何变化尚不清楚, 更缺乏对晶界结构及晶界层中的电子态、缺陷弛豫与其宏观电性能及非线性关联的研究. 本文主要研究了在直流电场作用下 CCTO 陶瓷的电性能、巨介电常数及介电损耗的变化规律, 并通过介电谱及阻抗分析研究了晶粒、晶界弛豫过程与电性能的关系.

2 实 验

本文以分析纯 CaCO_3 (>99%), CuO (>99%), TiO_2 (>99%) 为原料, 采用传统的陶瓷工艺制备 CCTO 陶瓷样品. 按照 CCTO 的化学计量比 $\text{Ca} : \text{Cu} : \text{Ti} = 1 : 3 : 4$ 将以上三种原料以无水乙醇为媒质进行球磨 12 h, 干燥后在 950 °C 的空气气氛中预烧 10 h, 在经过研磨粉碎、过筛、造粒等过程干压成圆片状生坯试样, 在 1100 °C 的空气气氛中

烧结 20 h, 得到的试样经过双面打磨光滑后, 涂覆银浆在空气气氛 800 °C 保温 2 h 制备银电极, 得到最终的 CCTO 陶瓷试样的有效直径和厚度分别为 10 和 2 mm.

在直流高压电源(型号: HB-Z502-50AC)作用下, 对试样施加 3.5 kV/cm 的直流场强进行老化, 通过试样的电流密度为 50 mA/cm², 老化时间为 60 h. 直流老化前后的 CCTO 陶瓷试样分别命名为试样 A 和试样 B. 采用 WJ10001D 型直流稳压电源、HP34001A 型精密电子万用表在室温下测量试样的 J - E 特性. 试样的击穿场强 $E_{1\text{ mA}} = U_{1\text{ mA}}/d$ (d 为试样厚度), 非线性系数 η 的值^[16]为 $\eta = \log(I_1/I_2)/\log(U_1/U_2)$ (I_1, I_2 分别取值为 1 和 0.1 mA; U_1 和 U_2 为电流在 1 和 0.1 mA 时对应的电压值), J_1 为电压在 $0.75U_{1\text{ mA}}$ 时的漏电流密度. 然后采用宽频介电谱仪和阻抗分析仪(德国 Novocontrol concept 80)测量试样介电性能. 测试频率范围为 0.1 Hz—10 MHz, 温度范围为 123—473 K.

3 实验结果与讨论

3.1 CCTO 陶瓷电性能测试

图 1 所示为 CCTO 试样的电性能随老化时间的变化. 在老化初期, 击穿场强 $E_{1\text{ mA}}$ 和非线性系数 η 随老化时间急剧下降, 但老化 20 h 后, $E_{1\text{ mA}}$ 和 η 随老化时间趋于稳定, 分别下降到 144 V/mm 和 2.1, 泄漏电流 J_1 增大到 2.8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 如表 1 所列.

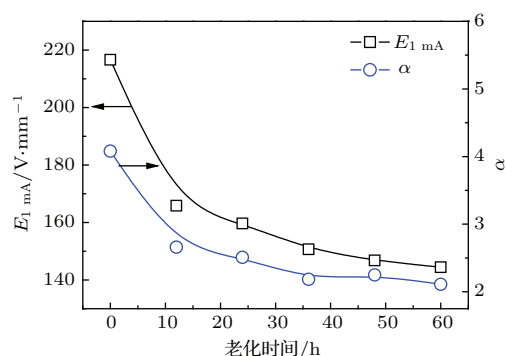


图 1 CCTO 试样击穿场强和非线性系数随老化时间的变化

Fig. 1. Variations of breakdown field and nonlinear coefficient of CCTO sample with the ageing time.

图 2 为 CCTO 试样在 293—368 K 的 J - E 特性曲线, 内插图为 CCTO 试样晶界势垒高度的计算.

在同一电流密度下, CCTO 试样的击穿场强随温度的升高而下降, 表明其电阻值随温度呈负温度系数变化. 老化前后试样均表现出一定的非线性特征, 符合热激发方程^[17]:

$$J = A^* T^2 \exp\left(\frac{-\Phi + \lambda E^{1/2}}{kT}\right), \quad (1)$$

$$\lambda = [e^3 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_r)]^{1/2}, \quad (2)$$

式中, J 为电流密度, A^* 为理查德森常数, T 为测量温度 (单位为 K), k 为玻尔兹曼常数, Φ 为势垒, λ 为介质特性相关的前置因子, E 为外施电场强度, e 为电子电量, ϵ_0 和 ϵ_r 分别为真空介电常数和介质的相对介电常数. 老化后试样 B 的电性能明显下降, 这表明 CCTO 试样的电性能在外施直流电场作用下发生了明显的劣化.

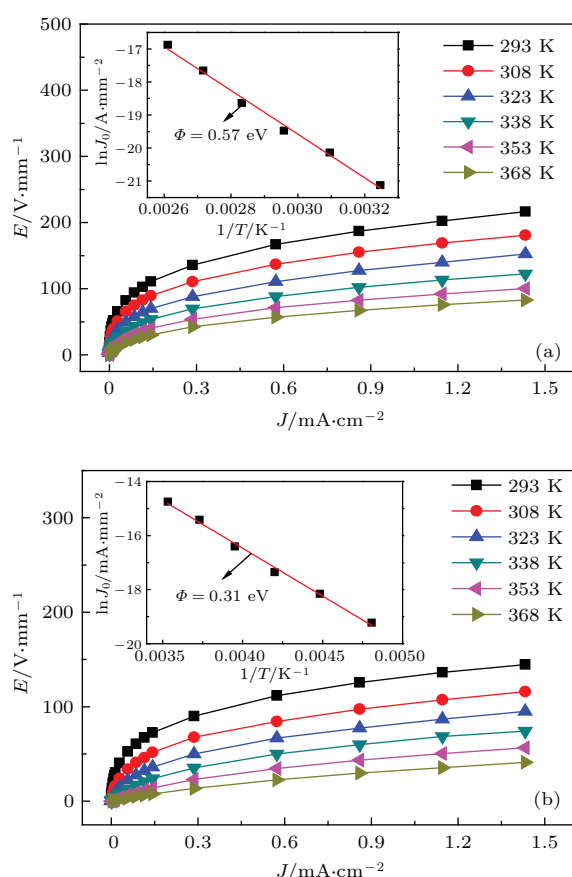


图2 (网刊彩色) CCTO 试样在 293—368 K 的 J - E 曲线及势垒高度计算 (内插图分别为试样 A 和 B 的势垒高度) (a) 试样 A; (b) 试样 B

Fig. 2. (color online) J - E curves in 293–368 K for CCTO samples: (a) sample A; (b) sample B. Insets show the calculation of barrier height for sample A and B.

将 (1) 式两边同时取对数并取外施电场为零 (即零偏电场 $E = 0$), 可得零偏电场条件下 J_0 和势

垒高度 Φ 的关系式:

$$\ln J_0 = \ln(A^* T^2) - \frac{\Phi}{kT}, \quad (3)$$

式中 J_0 为零偏电场下的电流密度. 如图 2 内插图所示, $\ln J_0$ 与 T^{-1} 的关系曲线近似为一条直线, 通过拟和求出直线的斜率, 就可以得到零偏电场的晶界势垒高度 Φ . 求得试样 A 的势垒高度 Φ_A 值为 0.57 eV, 试样 B 的势垒高度 Φ_B 为 0.31 eV. 另外, 当 $E = 0$ 时, Φ 满足以下关系^[18]:

$$\Phi = (e^2 N_s^2) / (8\epsilon_0\epsilon N_d), \quad (4)$$

并且试样的势垒高度与其非线性系数存在如下关系^[19]:

$$\eta = 3/4[(2m)^{1/2} / (ehE)]\Phi^{3/2}, \quad (5)$$

式中, N_s 为晶界电子态密度, N_d 为 CCTO 晶粒施主密度, m 为电子质量, e 为电子电量, ϵ 为介质对应的介电常数, h 为普朗克常数. 由于 CCTO 的晶粒电阻远小于晶界电阻, 直流老化主要作用于晶界, 通过 (4) 和 (5) 式可知, 直流老化过程可能主要降低了 CCTO 晶界的电子态密度, 使其俘获晶粒自由载流子的能力下降, 从而产生较薄的空间电荷层, 使邻近晶界两侧 CCTO 晶粒的导带向上弯曲度减小, 导致晶界势垒高度的下降, 也进一步使得 CCTO 试样的非线性系数明显减小.

表1 室温条件下试样 A 和 B 的电性能参数

Table 1. Electrical parameters of sample A and B at room temperature.

试样	$E_{1mA}/V \cdot mm^{-1}$	η	$J_1/\mu A \cdot cm^{-2}$	Φ/eV
A	216	4.1	0.9	0.57
B	144	2.1	2.8	0.31

3.2 CCTO 陶瓷介电性能测试

经典的 Debye 理论通常可以有效地描述介质中单一的弛豫现象, 不考虑介质中直流电导 γ 的影响, Debye 方程可以表示为^[20]

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}, \quad (6)$$

式中, ϵ^* 为复介电常数; ϵ' , ϵ'' 分别为复介电常数的实部和虚部; ϵ_s , ϵ_∞ 分别为静态介电常数和光频介电常数; ω 为角频率; τ 为弛豫时间. 在不考虑介质的直流电导时, 复介电常数的虚部 ϵ'' 与介质的有功电流值成正比, 称为损耗因子, 常用来表示弛

豫极化引起的能量损耗, 它与介质的等效电导率 g 之间有如下关系:

$$\varepsilon'' = \frac{g}{\varepsilon_0 \omega}, \quad (7)$$

$$g = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega^2\tau}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (8)$$

式中, g 为介质的等效电导率, 与介质的弛豫过程密切相关. 对于 CCTO 陶瓷而言, 其直流电导 γ 的影响往往是不可忽略的, 尤其是在高温低频区, 进行介电损耗公式推导时, 直流电导 γ 的影响就需要考虑, 这样损耗因子可以写成方程 (9) [20,21]:

$$\varepsilon'' = \frac{\gamma + g}{\varepsilon_0 \omega}, \quad (9)$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\gamma + g}{\varepsilon_0 \varepsilon_r \omega}, \quad (10)$$

式中, $\tan \delta$ 为介质损耗角正切, 是与试样的形状尺寸无关的物理量; ε_r 为介质的相对介电常数. 因此, (10) 式可以用于表征一切介质的弛豫损耗过程.

在 233 K 温度条件下, CCTO 试样的介电常数随频率的变化如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 在 10 Hz 以上, 试样的介电常数大小几乎不受老化过程的影响, 但在低频区, 老化后试样的介电常数明显增大. 图 4 为 233 K 时 CCTO 试样的损耗 $\tan \delta$ 随频率的变化, 并通过高斯方程对试样的介电损耗进行了分峰拟合. 从图 4 可以明显观察到, 试样 A 和 B 的损耗 $\tan \delta$ 在 233 K 可以分解成两个极化弛豫峰 α , β 和直流电导项分量, 这表明 CCTO 的损耗由交流弛豫损耗和直流电导损耗两部分组成.

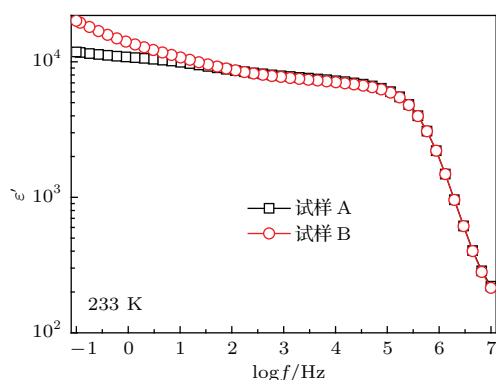


图 3 (网刊彩色) CCTO 试样 A 和 B 在 233 K 温度下介电常数随频率的变化

Fig. 3. (color online) Frequency dependence of dielectric permittivity for CCTO sample A and B at 233 K.

图 4 内插图分别为弛豫峰 α , β 的 Arrhenius 公式计算结果 [22], 得到其对应的活化能分别在 0.10 和 0.50 eV 左右, 与 Li 等 [7,8] 报道的晶粒和畴界活化

能近似, 并且这两个值不随老化过程发生明显的变化. 值得注意的是, 老化后低频损耗显著增大, 尤其是低频直流电导损耗增大了约一个数量级, 可以认为直流老化过程主要增加了 CCTO 试样的低频电导损耗. 也正是老化后增大的电导损耗掩盖了低频弛豫过程, 导致弛豫峰 β 在分峰之前变得不易被观察到.

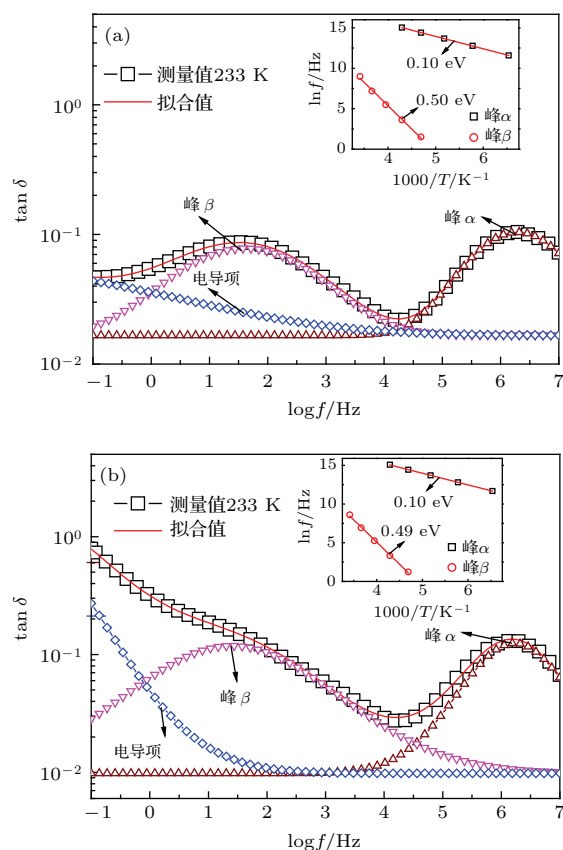


图 4 (网刊彩色) CCTO 陶瓷试样在 233 K 时介电损耗 $\tan \delta$ 曲线 (内插图分别为试样 A 和 B 的弛豫峰 α 和 β 对应的活化能) (a) 试样 A; (b) 试样 B

Fig. 4. (color online) Dielectric loss $\tan \delta$ of CCTO samples at 233 K: (a) sample A; (b) sample B. Insets show the activation energies of relaxation peak α and β for sample A and B.

为了更加有效地表征直流老化对 CCTO 弛豫过程的影响, 本文引入了电模量谱. 电模量常用来分析多晶陶瓷介质的弛豫现象, 定义为复介电常数的倒数, 如 (11) 式所示:

$$\begin{aligned} M^* &= 1/\varepsilon^* = 1/(\varepsilon' - i\varepsilon'') \\ &= \varepsilon'/[(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2] + i\varepsilon''/[(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2] \\ &= M' + iM'', \end{aligned} \quad (11)$$

式中, M^* 为复电模量; M' 和 M'' 分别为复电模量的实部和虚部.

在介电损耗谱的低频段, 电导引起的损耗占主导, 通常会掩盖介质的低频弛豫过程. 使用模量谱来表征介电弛豫特性的优势在于当低频处介电损耗和电导率变得很大时模量值则会使变化达到最小化^[16,23]. 如图5(b)所示, 电模量 M'' - f 谱图不仅可以表征 CCTO 试样的高频弛豫峰 α 和 β , 更是将老化后试样界面空间电荷的弛豫过程以弛豫峰 θ 的形式表现出来, 这表明直流老化导致的空间电荷在界面处符合 Maxwell-Wagner 极化效应^[24], 这种弛豫表征方法也广泛应用于 ZnO, BaTiO₃ 等其他陶瓷介质中^[16,25]. 根据弛豫极化在峰值频率 ($f_{\max}$) 的关系式 $\omega\tau = 2\pi f_{\max}\tau_{\theta} = 1$, 可求得空间电荷弛豫峰 θ 对应的弛豫时间 $\tau_{\theta} = 2.31 \times 10^{-1}$ s (233 K), 与报道的钙钛矿陶瓷的 Maxwell-Wagner 弛豫极化时间大小一致^[24].

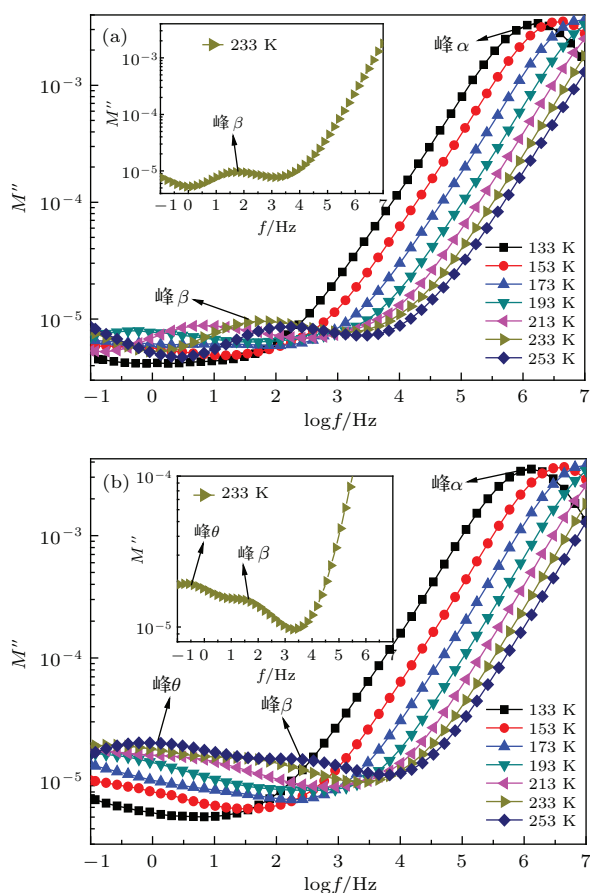


图5 (网刊彩色) CCTO 陶瓷试样在 133—253 K 时的电模量频域曲线 (内插图分别为试样 A 和 B 在 233 K 的曲线) (a) 试样 A; (b) 试样 B

Fig. 5. (color online) Electric modulus curves of CCTO ceramic samples in 133–253 K: (a) sample A; (b) sample B. Insets show the electric modulus curve at 233 K.

介电性能结果表明, 直流老化可能导致 CCTO 陶瓷试样中载流子更容易跳跃过势垒, 这不仅增大

了试样的偶极子的极化效应, 也增大了电导. 如果通过试样传向电极的载流子与通过外电路流向试样的载流子不能完全中和或者交换, 将在测量电极附近形成界面空间电荷^[26]. 因此, 图3中低频介电常数的增大应归因于电极附近的界面空间电荷的 Maxwell-Wagner 极化, 而并非试样本身的有效介电常数得到了加强, 类似的现象在施加直流偏压的 CCTO 陶瓷和其他固体电介质中也有发现^[26,27].

3.3 CCTO 陶瓷的复阻抗和等效电路

阻抗谱常用于表征固体电介质的阻抗特性, 根据 IBLCL 理论^[5], 采用阻抗分析可以有效分离 CCTO 陶瓷晶粒、晶界的介电响应. 复阻抗是与介电常数相关的物理量, 可以写成如下形式^[28]:

$$Z^* = 1/(i\omega C_0 \epsilon^*) = 1/[i\omega C_0(\epsilon' - i\epsilon'')] \\ = Z' - iZ'', \quad (12)$$

其中, Z^* 为复阻抗; Z' 和 Z'' 分别为复阻抗的实部和虚部; C_0 为与试样尺寸相关的真空电容.

图6所示为在 123—473 K 范围内 CCTO 陶瓷的阻抗 Z'' 随频率的变化, 由于实验条件的限制, 在本研究中最底测试温度只能达到 123 K. 从图6(a)可以观察到: 对未老化的试样 A 而言, 当温度在 123 K、频率大约在 10^6 Hz 时, 可以观察到 Z'' 弛豫峰 1 的出现; 随着测试温度的升高, 弛豫峰往高频方向移动且峰值逐渐减小, 当温度升高到 203 K 时, 峰 1 所在位置迁移到所测频率范围以外; 随着测试温度的继续升高, 当温度达到 383 K 时, 又可以观察到另一个弛豫峰 2 在低频段出现, 并随着温度的升高与峰 1 有类似的移动规律. 这表明弛豫峰 1 和 2 都是一种热激活过程, 代表着两种不同的介电弛豫响应. 如图6内插图所示, 通过 Arrhenius 公式对这两个弛豫峰的活化能进行计算, 发现峰 1 对应的能级在 0.06 eV 附近, 与图4中的峰 α 的活化能大小相近, 也与已报道的晶粒活化能 0.05, 0.08 和 0.10 eV 接近^[9,10,12]. 而弛豫峰 2 对应的活化能为 1.16 eV, 老化后下降到 0.69 eV, 该能级通常被认为与晶界相关, 其范围被广泛报道为 0.59, 0.63, 0.67, 1.05 和 1.3 eV^[7,9–14,29]. 该能级不是一个定值, 受制备条件、烧结气氛、外施偏压和老化等条件的影响较大. 因此, 认为 CCTO 陶瓷晶粒响应一般发生在低温高频段, 受直流老化的影响不大, 而晶界响应则一般发生在高温低频段, 与直流老化过程密切相关.

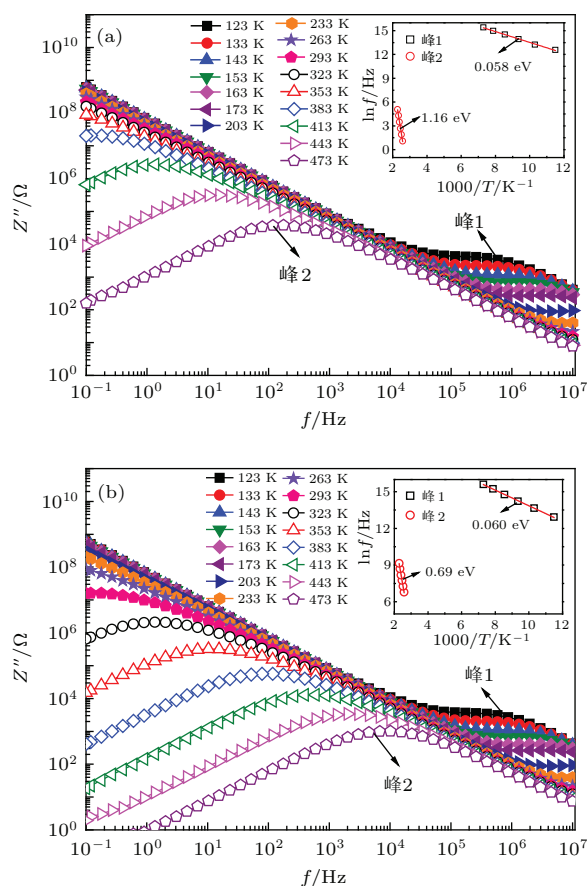


图6 (网刊彩色) 在123—473 K范围内, CCTO陶瓷试样的阻抗 Z'' 随频率的变化(内插图分别为试样A和B的弛豫峰1和峰2对应的活化能) (a) 试样A; (b) 试样B

Fig. 6. (color online) Impedance curves of CCTO ceramic samples in 123–473 K: (a) sample A; (b) sample B. Insets show the activation energies of relaxation peak 1 and 2 for sample A and B.

图7(a)和图7(b)为试样A, B在433—473 K范围内的阻抗复平面图, 每个温度都表现为一个典型的半圆. 由Debye理论可知, 每个半圆代表着典型的Debye弛豫过程, 可以等效为一个并联RC电路^[25]. 由于本研究中老化过程主要影响了晶界弛豫过程, 图8主要表征了CCTO陶瓷晶界弛豫的等效电路, 可用(13)式来表示:

$$Z^* = Z' - iZ''$$

$$= R_g + \left(\frac{1}{R_{gb} + i\omega C_{gb}} \right)^{-1}, \quad (13)$$

式中, R_g 为晶粒电阻; R_{gb} 和 C_{gb} 为晶界电阻和电容.

图7(a)和图7(b)中, 半圆与坐标X轴的右截距对应着测试的低频, 截距值近似等效为试样的晶界电阻值 R_{gb} , 复阻抗半圆弧顶对应的频率满足 $\omega\tau = \omega RC = 1$, 由此可计算得到等效电容 C_{gb} 的值.

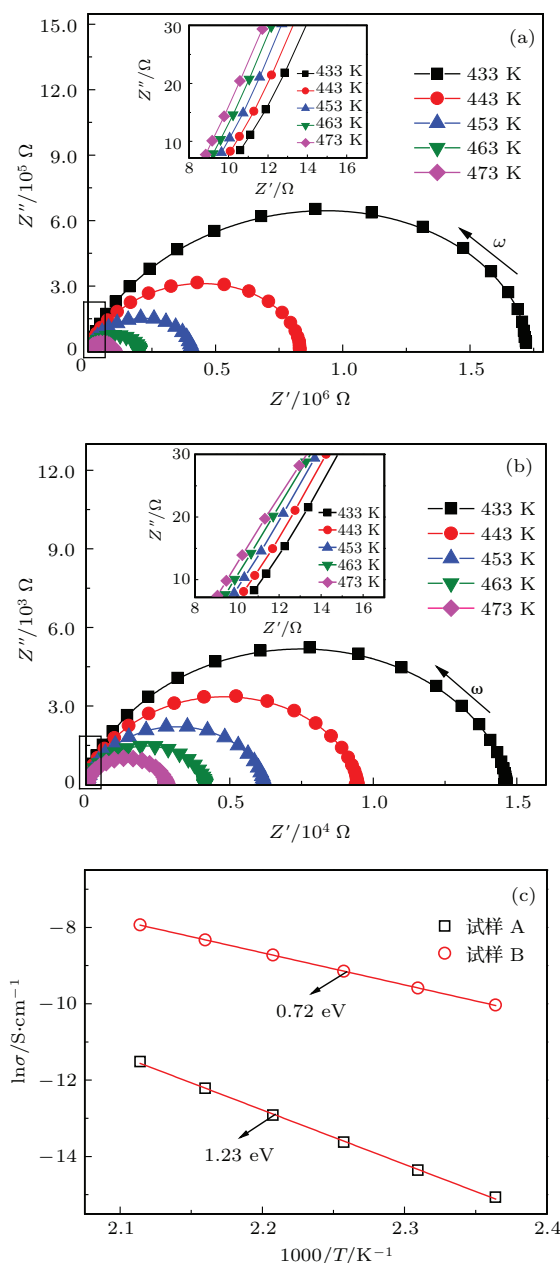


图7 (网刊彩色) CCTO陶瓷试样在433—473 K范围内的阻抗复平面图及晶界电导活化能 (a) 试样A的阻抗复平面图; (b) 试样B的阻抗复平面图; (c) 晶界电导活化能

Fig. 7. (color online) Panels (a) and (b) are the complex impedance spectroscopy of CCTO ceramic sample A and B in 433–473 K, respectively; panel (c) is the calculation of activation energy for grain-boundary conduction for CCTO ceramic samples.

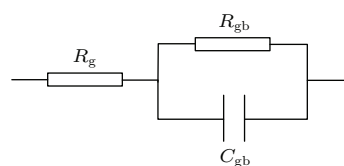


图8 CCTO陶瓷试样在高温433—473 K的电性能等效电路

Fig. 8. Equivalent circuit model of CCTO ceramic samples in 433–473 K.

表2 试样 A, B 等效电路的电性能参数
Table 2. Electrical parameters of the equivalent circuit model for sample A and B.

	试样 A			试样 B		
	R_g/Ω	R_{gb}/Ω	C_{gb}/pF	R_g/Ω	R_{gb}/Ω	C_{gb}/pF
433 K	9.68	1728690	13957	9.03	14644	7685
443 K	9.05	831232	13303	8.68	9426	7380
453 K	8.69	408654	12139	8.37	6174	7263
463 K	8.40	202337	10751	7.95	4149	6504
473 K	8.08	100664	10179	7.76	2795	6085

图 7(a) 和图 7(b) 中的内插图(图 7 低频方框区域放大图)为半圆与坐标 X 轴的左截距, 等效为试样的晶粒电阻 R_g [25,28]. 通过对比表 2 中 433—473 K 范围内试样 A 和 B 的晶粒、晶界参数可以发现, 老化后试样的晶粒电阻变化很小, 而晶界电阻则下降了约两个数量级, 晶界的等效电容也下降了近一半. 由于 $\sigma = 1/R$, 由 (14) 式可进一步计算晶界电导的活化能 [28]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-U_c}{kT}\right), \quad (14)$$

式中, σ_0 为前置因子, U_c 为电导活化能. 如图 7(c) 所示, 老化后晶界电导活化能从 1.23 eV 下降到 0.72 eV, 与图 6 晶界弛豫活化能的结果基本一致. 这一结果进一步表明, CCTO 陶瓷的晶界特性与其电性能密切相关, 直流老化过程主要导致了 CCTO 的晶界特性的变化.

4 结 论

本文对 CCTO 陶瓷进行了 60 h 的直流老化, 发现直流老化导致了 CCTO 试样的击穿场强、非线性系数和势垒高度的下降, 介电弛豫损耗很好地符合 Debye 理论, 可以分解为极化弛豫损耗和直流电导损耗两部分, 老化后直流电导损耗对整个试样介电损耗的贡献明显增大. 在电模量谱中, 直流老化导致的界面空间电荷在低频区形成新的弛豫峰, 符合 Maxwell-Wagner 极化效应. CCTO 陶瓷晶粒、晶界弛豫响应对应的活化能随直流老化几乎不变, 但晶界弛豫活化能从 1.16 eV 下降到 0.69 eV. 通过阻抗复平面和等效电路分析发现 CCTO 陶瓷的晶界电阻在老化后下降了约两个数量级, 这表明 CCTO 陶瓷的电性能主要受控于晶界的性能.

参考文献

- [1] Yang C P, Li M Y, Song X P, Xiao H B, Xu L F 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 197702 (in Chinese) [杨昌平, 李旻奕, 宋学平, 肖海波, 徐玲芳 2012 物理学报 **61** 197702]
- [2] Subramanian M A, Li D, Duan N, Reisner B A, Sleight A W 2000 *J. Solid State Chem.* **151** 323
- [3] Homes C C, Vogt T, Shapiro S M, Wakimoto S, Ramirez A P 2001 *Science* **293** 673
- [4] He L X, Neaton J B, Cohen M H, Vanderbilt D 2002 *Phys. Rev. B* **65** 214112
- [5] Cohen M H, Neaton J B, He L X, Vanderbilt D 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 3299
- [6] Fang T T, Liu C P 2005 *Chem. Mater.* **17** 5167
- [7] Li W, Schwartz R W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 242906
- [8] Li W, Schwartz R W, Chen A P, Zhu J S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 112901
- [9] Sinclair D C, Adams T B, Morrison F D, West A R 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2153
- [10] Bärner K, Luo X J, Song X P, Hang C, Chen S S, Medvedeva I V, Yang C P 2011 *J. Mater. Res.* **26** 36
- [11] Luo X J, Yang C P, Song X P, Xu L F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3516 (in Chinese) [罗晓婧, 杨昌平, 宋学平, 徐玲芳 2010 物理学报 **59** 3516]
- [12] Shao S F, Zhang J L, Zheng P, Zhong W L, Wang C L 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 084106
- [13] Fang T T, Shiao H K 2004 *J. Am. Ceram. Soc.* **87** 2072
- [14] 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
- [15] Yang Y, Li S T, Ding C, Cheng P F 2011 *Chin. Phys. B* **20** 025201
- [16] Zhao X T, Li J Y, Li H, Li S T 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 124106
- [17] Levinson L M, Philipp H R 1976 *J. Appl. Phys.* **47** 1117
- [18] Clarke D R 1999 *J. Am. Ceram. Soc.* **82** 485
- [19] Mukae K, Tsuda K, Nagasawa I 1977 *Jpn. J. Appl. Phys.* **16** 1361
- [20] Chen J D, Liu Z Y 1982 *Dielectric Physics* (Beijing: Mechanical Industry Press) p151 (in Chinese) [陈季丹, 刘子玉 1982 电介质物理学 (北京: 机械工业出版社) 第 151 页]
- [21] Zhao X T, Liao R J, Liang N C, Yang L J, Li J, Li J Y 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 014103

- [22] Li J Y, Zhao X T, Li S T, Alim M A 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 104104
- [23] Roling B, Happe A, Funke K, Ingram M D 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 2160
- [24] Liu J J, Duan C G, Yin W G, Mei W N, Smith R W, Hardy J R 2004 *Phys. Rev. B* **70** 144106
- [25] Sinclair D C, West A R 1989 *J. Appl. Phys.* **66** 3850
- [26] Ishikawa H, Ohki Y 2008 *IEEEJ Trans. Fundam. Mater.* **128** 647
- [27] Liu L, Fan H, Wang L, Chen X, Fang P 2008 *Philos. Mag.* **88** 537
- [28] Hong Y W, Kim J H 2004 *Ceram. Int.* **30** 1307
- [29] Zhang J L, Zheng P, Wang C L, Zhao M L, Li J C, Wang J F 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 142901

Effect of direct current degradation on dielectric property of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic*

Zhao Xue-Tong^{1)†} Liao Rui-Jin¹⁾ Li Jian-Ying²⁾ Wang Fei-Peng¹⁾

1) (State Key Laboratory of Power Transmission Equipment and System Security and New Technology, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

2) (State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)
(Received 10 December 2014; revised manuscript received 3 February 2015)

Abstract

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic has drawn much attention due to its stable colossal dielectric permittivity and pronounced nonlinear electrical characteristics. In this work, the effects of direct current degradation on the dielectric response and electrical property of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic aged for 60 h under 3.5 kV/cm are investigated. The results of J - E characteristic analysis show that the breakdown field $E_{1\text{mA}}$ decreases from 216 V/mm to 144 V/mm and nonlinear coefficient η decreases from 4.1 to 2.1. The barrier heights of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics are calculated to be in a range of 293–368 K, based on the J - E curves, which decrease from 0.57 eV to 0.31 eV. It is found that the dielectric constant and dielectric loss at low frequencies are significantly increased. Based on Debye function, it is indicated that the dielectric loss is composed of direct current conductance loss and relaxation loss, especially the direct current conductance loss is enhanced by the direct current degradation. At 233 K, two relaxation peaks whose activation energies are 0.10 eV and 0.50 eV can be found, which are considered to be related to grain and domain boundary and not vary with direct current degradation. Electric modulus spectra are used to characterize the role of direct current degradation in the relaxation process of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic. The results show that the variation of interfacial space charges caused by direct current degradation obeys the Maxwell-Wagner polarization. It may be a key factor to lead to the increase of dielectric permittivity below 10 Hz, and a new corresponding relaxation peak θ can be observed in the modulus plot at low frequency. In the impedance spectra in 323–473 K, the relaxation peaks of grain boundary shift toward high frequency after direct current degradation. The results from the complex impedance plane show that the resistance of the grain boundary decreases by about two orders of magnitude and its activation energy drops off from 1.23 eV to 0.72 eV, while the resistance of grain decreases a little and its activation energy has no obvious variation. Therefore, it is proposed that direct current degradation should play an important role in grain boundary and affect its electrical property and dielectric response. An RC circuit model is proposed to elucidate the correlation between dielectric relaxation and electrical property of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic.

Keywords: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, dielectric properties, grain-boundary impedance, circuit model

PACS: 77.22.Gm, 73.30.+y, 73.40.Qv, 77.84.Cg

DOI: 10.7498/aps.64.127701

* Project supported the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51407019), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 106112015CDJZR155509), and the Visiting Scholarship Foundation of China (Grant No. 2007DA10512713408).

† Corresponding author. E-mail: zxt201314@cqu.edu.cn