

阻挡层电容对 $ACu_3Ti_4O_{12}$ 巨介电性能的影响研究

周小莉^{1)†} 杜丕²⁾

¹⁾台州学院物理系, 临海 317000)

²⁾浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(2004 年 2 月 27 日收到, 2004 年 4 月 16 日收到修改稿)

用固相反应法成功地制备了 $ACu_3Ti_4O_{12}$ ($A = Ca, La, Y$) 系列陶瓷, 在 50—300K 温区内测量了样品的介电性能, 分析了交流电导与外场频率、温度的关系. 发现在相同组分的 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 晶体中相对含量大于等于 0.776 时, 样品的相对介电常数可达 10^4 , 而 A 位上价态为 3+ 的化合物 $La_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ 和 $Y_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ 相对介电常数仅为 10^3 . 分析表明, 样品中内部阻挡层电容数目的多少直接对 $ACu_3Ti_4O_{12}$ 的相对介电常数产生影响. 电导与温度及频率的关系是由电子、声子与外场的共同作用决定的.

关键词: $ACu_3Ti_4O_{12}$, 巨介电, 晶相含量, 阻挡层电容

PACC: 7340R, 7755, 7780

1. 引言

近年来, 有文献报道了 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 在 100—400 K 温区内 (kHz) 具有高介电 ($\epsilon \approx 10^4$)^[1]、低损耗 ($\tan\delta \approx 0.03$)、介电响应的高热稳定性等特征, 从而使其有望在密度能量存储、薄膜器件、高介电电容器等一系列高新技术领域中获得广泛的应用, 因此 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 以其良好的综合性能引起了人们极大的关注. 对这种材料在相结构的分析和表征^[1, 2]方面作了很多工作, 对其巨介电特性产生机理^[2-4]也进行了较多的探索, 但由于目前无法精确确定其电矩大小, 所以 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 反常的巨介电特性尚无令人满意的解释^[2]. 人们曾根据克劳修斯-莫什提关系式计算 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 的介电常数, 结果仅为 $49^{[3]}$, 与常温低频下的实验值 (10^4) 相差很远. Lixin 等试图从第一性原理出发, 利用电子密度泛函理论讨论 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 的介电特性, 但计算出的有效电荷与实验值相差很大^[4]. 目前, Subramanian 等先通过中子衍射、拉曼散射实验确定的 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 结构^[5]并用 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 和 $BaTiO_3$ 情况比较, 提出钛氧键处于较大的内应力^[5]是导致 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 具有巨介电常数的可能原因. 后来, Subramanian 以及其他的研究小组

又根据 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 是由带绝缘晶界的半导体晶粒组成, 且总是孪晶的特点, 提出内部阻挡电容可能是产生 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 巨介电的原因^[3, 5, 6]. 这两个假设性的观点还没有从实验和理论上被确认. 我们曾就制备工艺对 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 巨介电性能的影响作过系统研究, 在此基础上, 本文又制备了 $ACu_3Ti_4O_{12}$ 系列陶瓷, 对试样作了 XRD 表征, 测定了介电、电导与温度、频率关系谱, 并进一步研究了介电特性和电导机理.

2. 实验方法

本实验中所用的样品采用常规的粉末烧结工艺制备而成. 分别以 $CaCO_3$, La_2O_3 , Y_2O_3 和 CuO , TiO_2 粉末 (纯度为 99.9%) 为原料, 按 $CaCu_3Ti_4O_{12}$, $La_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$, $Y_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ 化学配比混合后进行球磨, 在 950℃ 左右的温度下预烧 10h, 重新研磨, 在 12MPa 压力下, 压成圆片, 再在 1100℃ 左右的温度条件下焙烧 26h. 升温的速率为 200℃/h; 降温的速率为 150℃/h. 制成的 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 样品表面抛光并镀银浆后, 在 550℃ 温度下烘干, 使银浆中的有机物挥发制成电极.

利用 Keithley 3330 LCR Meter G-M203 型致冷机等进行 30—300K 温度范围内的介电性质测量; 用 x

[†] E-mail: xdzxl@tzc.edu.cn

射线衍射仪(Rigaku D, Cu $K\alpha$ 射线)对样品的物相结构进行分析.

3. 实验结果与分析

图 1 给出了所有样品的 XRD 谱. 其中 $a-h$ 曲线代表具有相同 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 组分的样品的 XRD 图谱, i, j 曲线分别表示 $Y_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$, $La_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ 样品的 XRD 谱. 所示样品均为 bcc 类钙钛矿结构. 所有样品的对应衍射峰位置均有少许偏差, 经计算处理得各曲线对应样品的晶格常数如表 1 所示. 考虑相同组分的 XRD 曲线的峰面积总和可近似表示样品中晶体的含量高低, 现取峰面积总和为最大的 f 曲线对应样品的晶相为 1, 用其他曲线相应峰面积总和与 f 曲线峰面积总和之比表示该样品的相对

晶相含量. 表 1 给出了各样品的晶格常数和相对晶相含量值.

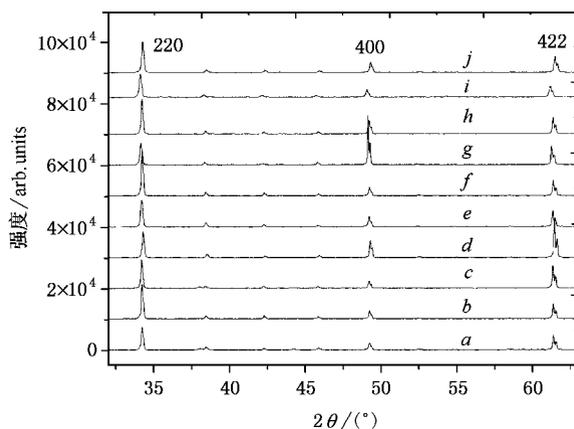


图 1 样品的 XRD 谱

表 1 样品的晶格常数和相对晶相含量对应表

编号	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
晶格常数 A	7.392	7.391	7.397	7.377	7.392	7.391	7.392	7.391	7.385	7.406
相对晶相含量	0.567	0.751	0.705	0.964	0.784	0.816	1	0.776		

图 2 给出了上述不同条件下制备的试样在 10kHz 工作频率下的相对介电常数与温度的关系. 从总体上看, 样品在低温下具有较小的介电常数, 达到某一温度时出现介电常数的突变, 当大于该温度时, 其介电常数较高, 发生突变的温度约在 70—170K 的范围内, 高于该转变温度后样品的介电常数基本维持在一个稳定的较高值. $Y_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$, $La_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ 样品的介电常数相差不多, 但低于所有 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 样品的对应值. 晶相含量与样品在 250K

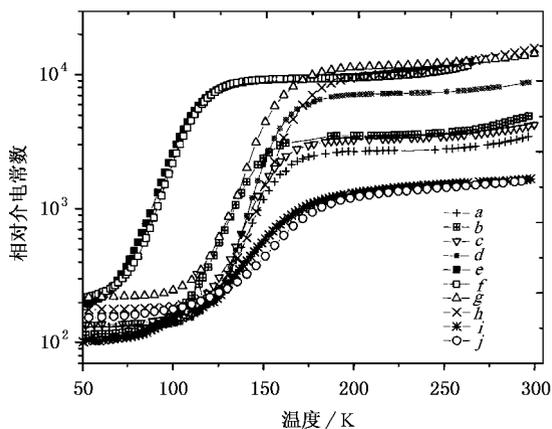


图 2 $ACu_3Ti_4O_{12}$ 样品的介电温度谱

下相对介电常数关系如图 3 所示, 除 d 对应样品外, $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 样品的介电常数基本随晶体相对含量的增加而提高. 考虑 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 晶体是由半导体的晶粒和绝缘晶界组成且总是带孪晶的结构特点, 即晶体内部有大量的阻挡层电容存在. 这样对图 2 呈现出的实验规律就不难理解了, 当晶体含类钙钛矿相的量大于 0.776 时, 晶体中的阻挡层电容数目较多, 因此样品的相对介电常数较大. 类似地, 文献报道单晶比多晶陶瓷的介电常数^[1]高一个数量级, 也可以为判断这个问题提供证据. 观察图 1 中 d

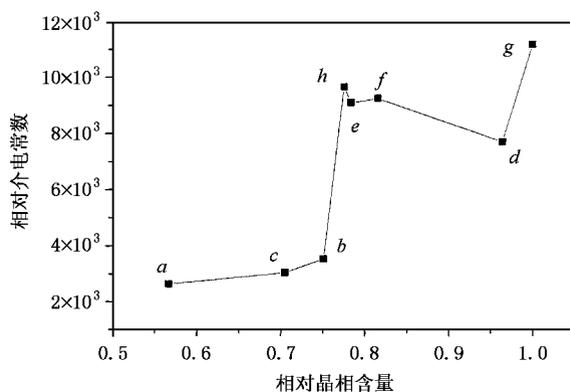


图 3 晶相含量对介电性能的影响曲线

曲线衍射峰在422面上异常增强,我们认为图3中d样品的相对介电常数反常下降是样品在成型过程中存在织构^[7]导致测量值的偏差造成的。

为了说明孪晶结构所形成的阻挡层电容对该材料巨介电性能的影响,用不同价态的钇和镧对A位的钙离子进行了替代,选择钇和镧作替代钙离子的因素有:1)替代后形成的化合物不会改变类钙钛矿结构;2)改变A位离子的价态以产生空位所造成的晶格畸变对介电性能的影响,以探求 $ACu_3Ti_4O_{12}$ 具有巨介电常数的原因。图4给出了 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 结构

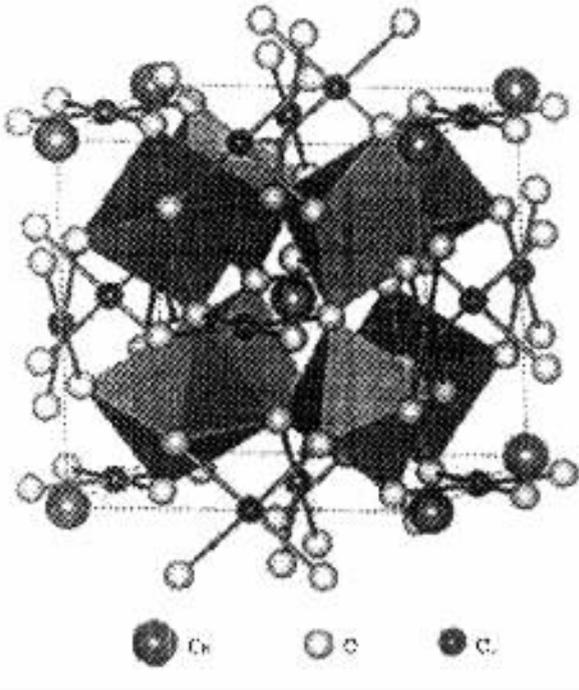


图4 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 结构图

图。这是Bochu等人在1979年采用中子衍射的方法精确测定的结构^[8]。简单地说, $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 具有类钙钛矿结构,属于 $Im\bar{3}$ (No.204)空间群。Ti原子处于氧八面体的中心,Cu原子通过4个键与O原子相连,而Ca与O没有形成化学键。 TiO_6 八面体是斜置的, Ca^{2+} 产生了一个四方。如从几何因素考虑,通常当容差因子 t_f 满足 $0.72 < t_f < 1$ 时能产生钙钛矿结构^[9], t_f 定义为

$$t_f = (r_A + r_O) / 2(r_B + r_O),$$

其中 r_A 、 r_B 和 r_O 分别代表A位、B位(即钛离子)和氧的离子半径。经查钙、钇、镧、和氧、钛离子的半径分别为0.10、0.12、0.116、0.132和0.64nm,代入 t_f 定义式中可得

$$CaCu_3Ti_4O_{12} \text{ 的 } t_f = 0.837,$$

$$Y_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12} \text{ 的 } t_f = 0.8443,$$

$$La_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12} \text{ 的 } t_f = 0.8948.$$

如果 $0.75 < t_f < 0.90$ 时,化合物中共顶点的钛氧八面体又会产生协同弯曲而引起单胞膨胀,这种形变与电子自旋有序造成的形变会有本质的区别^[9]。从上面的计算结果可看出, $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 、 $Y_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ 、 $La_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ 的容差因子值均落在0.8—0.9之间,可以想象这三种化合物会有相似的结构。图1给出了 $ACu_3Ti_4O_{12}$ 系列XRD谱,由曲线中的峰值表明所制得的样品均为纯的bcc类钙钛矿相。图2中各曲线有相似的变化规律同样说明上面的推想是合理的。

一般A位离子与氧负离子的离子交互作用比较强^[9],所以它在氧空位的形成中发挥了关键的作用。 Ti^{4+} 正离子虽然化合价能变,但更倾向于形成配位为6(即一个八面体),Ti正离子的挠性使氧负离子缺位可接受^[9],在反向过程中,为与Ti正离子化合价的变动相匹配,缺乏氧是自动控制的。如果把A位上的钙离子用镧或钇替代,则A位正离子的化合价就从2+变到3+,三分之二的A位取代后相应地会留下三分之一的空位,氧负离子为与镧或钇正离子的化合价相匹配和平衡这个地区电荷,就必须调整它占据的空间,可能形成缺氧化合物。空位的存在破坏了晶体结构的对称性,引起了晶格的畸变,这样在 $Y_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ 、 $La_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ 的样品中就存在较多的缺陷,使样品中的内部阻挡层电容数目减少。因此我们认为实验中 $Y_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ 、 $La_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ 比 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 的介电常数低是由于A为3+价的样品中阻挡层电容数减少造成的。

综上所述, $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 陶瓷中晶相含量的高低、结晶情况对其介电常数的大小有直接的影响。当晶体含类钙钛矿相的量大于等于0.776时样品的相对介电常数可达 10^4 。 $Y_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ 、 $La_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ 中由于存在较多的空位导致了样品中内部阻挡层电容数目的减少,造成 $Y_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ 、 $La_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ 比 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 的介电常数低。

为了进一步分析 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 的电特性,图5给出了 h_j 样品常温下的电导随频率的变化,从图5中可发现,电导随外场频率的增加而增加。对这一结果,Pollak等人曾提出了跳跃电导模型,该模型指出电导与频率应成线性关系^[10]。但从图5可看出,常温下电导与频率的线性关系发生了偏离,文献[10]

曾用 Pollak 理论对电导与外场频率之间关系在 80K, 150K 的低温下进行过拟合分析, 实验结果与理论相符合. 我们认为, 在较高温度下实验与理论间的偏差是由于没有考虑到格点原子热运动对电子运动的影响造成的. 鉴于此, 我们考虑了电子、声子与外场的共同作用, 并进一步测量了样品的电导与温度(频率为 10kHz) 的关系如图 6. 从图 6 可看出它们具有基本一致的电导-温度依赖关系. 在低温区, 电导率随温度的升高而增大, 即负电阻特性, 而在较高温度区, 电导率随温度的升高而减少, 在 150—170 K 间出现极大值.

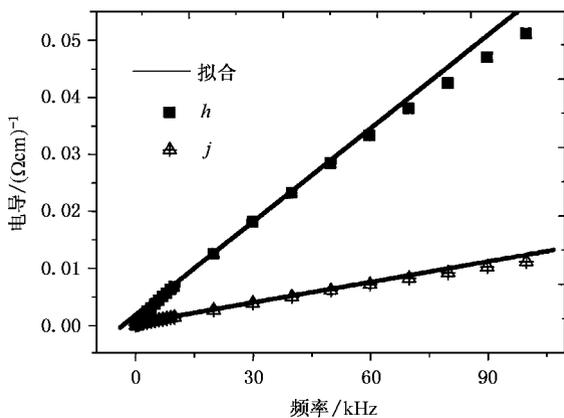


图 5 电导与频率关系图

对图 5、图 6 的规律可这样理解: 因为频率增大, 交流电场的光子能量增大, 使得电子在不同局域间跳跃所吸收的声子能量减少^[11], 致使电子跳跃概率增大, 从而导致电导率的增大. 在低温区, 格点原子热运动不很剧烈, 随温度的升高, 格点原子热运动被激活, 这将有助于电子在局域态间的跳跃, 导致电导率的增大. 但在较高温度区, 格点原子热运动非常剧烈, 这时格点对电子的定向跳跃产生散射, 温度越高, 散射作用越明显, 致使电导率减小. 从图 6 可看出, 在 150—170 K 间电导率最大, 大于该温度后, 电导率又下降了. 由于在较高温度下, 热运动对电导的

影响不可忽略, 因此对图 5 中仅考虑电导与外场频率间的作用得到的线性关系有所破坏也不难理解了.

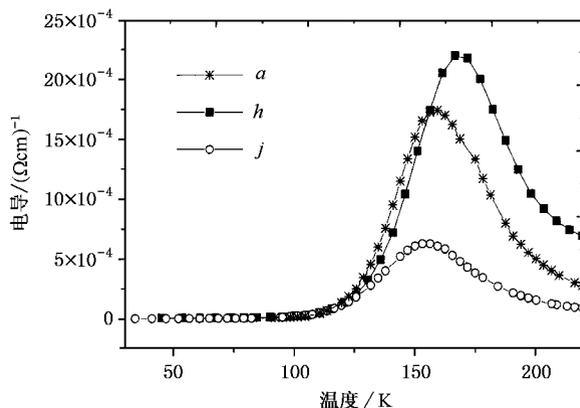


图 6 电导与温度变化关系图

4. 结 论

1. 相同组分的 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 陶瓷中晶相含量的高低、结晶情况对其介电常数的大小有直接的影响. 当晶体含类钙钛矿相的量大于等于 0.776 时样品的相对介电常数可达 10^4 .

2. $Y_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$, $La_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ 中由于存在较多空位导致了样品中内部阻挡层电容数目的减少, 造成 $Y_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$, $La_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ 比 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 的介电常数低.

3. 随外场频率的增大, 交流电场的光子能量增大, 使得电子在两局域态间跳跃所吸收的声子能量减少, 电子跳跃概率增大, 导致电导率随外场频率的增大而增大.

4. $ACu_3Ti_4O_{12}$ 在低温区出现了负微分电阻特性, 即电导率随温度的升高而增大; 在高温区, 电导率随温度的升高而减小. 电导与温度及频率的关系是由电子、声子与外场的共同作用决定的.

[1] Ramirez A P et al 2000 *Solid State Communications* **115** 217
 [2] Homes C C et al 2001 *Science* **295** 673
 [3] Subramanian M A and Sleight A W 2002 *Solid State Sciences* **4** 347
 [4] Lixin H, Neaton Morrel J B and Cohen H 2000 *Phys. Rev. B* **65** 214112

[5] Subramanian M A et al 2000 *Solid State Chem.* **151** 323
 [6] Derek C et al 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2153
 [7] Yang Y X 1993 *X-ray electron microscopic analysis* (Shjt University Press [in Chinese] 杨于兴 1993 X 射线衍射分析(上海交大出版社))

- [8] Bochu B , Deschizeaux M N and Joubert J C 1979 *Solid State Chem.* **29** 291
- [9] Wang Z L , Kang Z C 2002 *Functional and intelligent materials* (Science Press) 王中林、康振川著 2002 功能与智能材料(科学出版社)]
- [10] Zhao Y L *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1500 (in Chinese) 赵彦立等 2003 物理学报 **52** 1500]
- [11] Xu H and Song Y P 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1798 (in Chinese) 徐慧、宋 璞 2002 物理学报 **51** 1798]

Effect of barrier capacity on dielectric characteristics of $ACu_3Ti_4O_{12}$ ceramics

Zhou Xiao-Li^{1)†} Du Pi-Yi²⁾

¹⁾(*Department of Physics , Taizhou University , Linhai 317000 , China*)

²⁾(*State Key Laboratory of Silicon Materials , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China*)

(Received 27 February 2004 ; revised manuscript received 16 April 2004)

Abstract

$ACu_3Ti_4O_{12}$ ($A = Ca, Y$ or La) ceramic materials have been successively fabricated by using the solid-state reaction method. In the temperature range of 50—300 K , the dielectric characteristics of the samples are measured and the relationship among the AC conductivity , external frequency and temperature is analyzed. It has been found that if the relative content of Ca in the $CaCu_3Ti_4O_{12}$ crystals with identical components is greater than or equal to 0.776 , the dielectric constant of the samples can reach the value of 10^4 . For the ceramic compounds with a 3 + covalence in the ' A ' site such as $La_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ and $Y_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$, however , the dielectric constant is only of the order of 10^3 . Further analysis shows that the dielectric constant of the $ACu_3Ti_4O_{12}$ materials is mainly related to the number density of the barrier capacity in the samples. The relationship among the conductivity , frequency and temperature depends on the combination of action of electrons , phonons and external field.

Keywords : $ACu_3Ti_4O_{12}$, gigantic dielectric , crystalline content (crystallinity) , barrier capacity

PACC : 7340R , 7755 , 7780