

# Fe 掺杂 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电性能与弛豫特性研究\*

慕春红 刘鹏† 贺颖 张丹 孟玲 边小兵

(陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062)

(2007 年 9 月 10 日收到, 2007 年 10 月 31 日收到修改稿)

采用固相反应法制备了  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) 陶瓷, 通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜、介电频谱和阻抗谱等手段研究了 Fe 对  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  陶瓷的结构和介电性能的影响. 研究发现:  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$  陶瓷在  $x$  取值范围内形成了连续固溶体. 随着 Fe 含量  $x$  的增加, 晶粒半导性逐渐消失, 介电常数减小. 当  $x \leq 0.04$  时, 在  $10^6$ — $10^8$  和  $10^3$ — $10^4$  Hz 频率范围存在介电弛豫行为 I 和介电弛豫行为 II, 高频介电弛豫行为 I 与陶瓷内的晶界阻挡层有关, 而低频介电弛豫行为 II 与陶瓷表面层发生的界面极化有关. 在  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{12}$  陶瓷的高温频谱中, 观察到了第三个介电弛豫行为 III, 它与局域电荷的跃迁有关. 利用阿列纽斯关系式得到此过程的热激活能 0.78 eV.

关键词: 巨介电常数, 双阻挡层电容模型, 界面极化

PACC: 7240, 8720C, 2975

## 1. 引言

随着微电子技术和产业的发展, 电子器件日益小型化和集成化, 因此高介电常数材料有着广阔的应用前景<sup>[1]</sup>. 近几年来, 类钙钛矿结构的  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) 由于其其在很宽的频率范围内 ( $f < 1$  MHz) 具有很高的相对介电常数 ( $\epsilon_r \approx 10^5$ )、较低的介电损耗和高的介电常数温度稳定性 (100—500 K 温度范围内  $\epsilon_r$  基本不变) 等特性, 从而引起了研究人员的极大关注<sup>[2-5]</sup>. 另外, 由于 CCTO 在很宽的温度范围内不存在结构相变, 所以有关 CCTO 巨介电的起源和极化机制问题还存在很多的争议. 目前, 有关 CCTO 巨介电起源问题的争议主要集中在内部阻挡层电容 (IBLC) 模型和表面阻挡层电容 (SBLC) 模型两种观点上<sup>[6,7]</sup>. 对于在高频 ( $f \approx 10$  MHz) 段观察到的德拜弛豫行为, IBLC 模型观点认为, 绝缘的晶界、畴界或孪晶界处发生了较强的 Maxwell-Wagner (M-W) 极化; SBLC 模型观点则认为是金属电极与样品接触形成的界面极化所致.

另外, 最近有文献报道在 CCTO 陶瓷的介电频

谱中观察到两个介电弛豫行为<sup>[6-12]</sup>, 即低频弛豫 (LR) 行为 ( $f < 10^3$  Hz) 和 高频弛豫 (HR) 行为 ( $f > 10^6$  Hz). 对这两个介电弛豫行为的解释也不一致. Li 等<sup>[7]</sup>认为 LR 行为起源于晶界, 而 HR 行为起源于畴界, 即用 IBLC 模型来解释这两个介电弛豫行为; 但是, 最近 Krohns 等<sup>[8]</sup>在 CCTO 单晶的高温频谱中也观察到了 LR 行为, 并将其归因于晶体表面与电极之间的表面层效应. 因此, 有关 CCTO 介电弛豫行为的物理机制有待于进一步研究.

元素置换是发现新材料和探索新现象产生机制的重要手段, 目前, 对 CCTO 陶瓷材料的置换多在 A 位上<sup>[13-15]</sup>, 少量有关 Nb, Fe, Co, Ni 置换 B 位 Ti 的工作<sup>[16-18]</sup>也主要集中在对低温介电及磁性能的研究上, 而对室温及高温下介电性能的报道却很少. 本文采用传统的固相反应法在空气中制备了  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$  (CCTFO) ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) 陶瓷, 通过  $\text{Fe}^{3+}$  置换  $\text{Ti}^{4+}$  来调节 CCTO 陶瓷的载流子浓度, 研究室温及高温下的介电性能随 Fe 含量的变化规律, 探讨 CCTO 介电弛豫行为的物理机制.

\* 国家自然科学基金 (批准号 50572059) 资助的课题.

† E-mail: liupeng@snnu.edu.cn

## 2. 样品的制备及分析测试

本实验采用传统的固相烧结工艺制备了 CCTFO ( $x = 0, 0.01, 0.04, 0.12, 0.2$ ) 陶瓷. 以高纯的  $\text{CaCO}_3$  (99.99%),  $\text{CuO}$  (99.9%),  $\text{TiO}_2$  (99.99%) 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99.99%) 试剂为原料, 按 CCTFO ( $x = 0, 0.01, 0.04, 0.12, 0.2$ ) 的化学计量比混合后球磨 12 h, 在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  左右的温度下煅烧 10 h, 然后进行二次球磨, 在 180 MPa 的压力下, 压制成直径为 15 mm, 厚约 1 mm 的圆片, 再在  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  左右的温度下进行烧结, 保温 12 h, 烧结过程中升温速率为  $200\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ , 降温速率为  $150\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ . 将制成的 CCTFO 陶瓷样品涂银后, 在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  的温度下退火 30 min, 然后进行电学性能测试.

本实验采用日本 Rigaku 公司的 D/max-2550/PC 型 X 射线衍射 (XRD) 仪对样品进行物相与结构分析. 采用荷兰 Philips-FEI 公司 Quanta 200 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的微观结构; 采用美国 Agilent 公司生产的 4294A 型阻抗分析仪和 E4980A 型高温介电频谱测试系统对样品的介电性能进行测试.

## 3. 实验结果及讨论

### 3.1. 相结构与微观结构

图 1 为不同组分 CCTFO ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) 陶瓷的 XRD 谱. 由图 1 可知, CCTFO 多晶陶瓷呈体心立方钙钛矿结构, 各衍射峰的位置与其他文献所报道的 CCTO 块材的数据相一致<sup>[14]</sup>, 且没有观察到杂相峰. 图 1 中的内插图为多晶 CCTFO 陶瓷晶格常数  $a$  随 Fe 含量  $x$  的变化关系曲线, 由此可见, 随  $x$  的增加晶格常数  $a$  在逐渐增大, 表明在  $x$  的取值范围内 Fe 可以取代 Ti 形成连续固溶体.

图 2 给出了 CCTO 和 CCTFO ( $x = 0.01$ ) 陶瓷样品的 SEM 照片. 从图 2 可以看出, 纯的 CCTO 陶瓷样品呈现大晶粒镶嵌在小晶粒中的微观结构, 而 CCTFO ( $x = 0.01$ ) 样品形成晶粒饱满、晶界清晰、表面致密的多晶陶瓷. 由此可知, 掺 Fe 使得 CCTFO 多晶陶瓷样品的微观形貌发生很大的变化, 提高了陶瓷样品的致密度. 通过对图 3 中  $x = 0.2$  的 CCTFO 陶瓷样品的能量色散 X 射线 (EDX) 谱分析

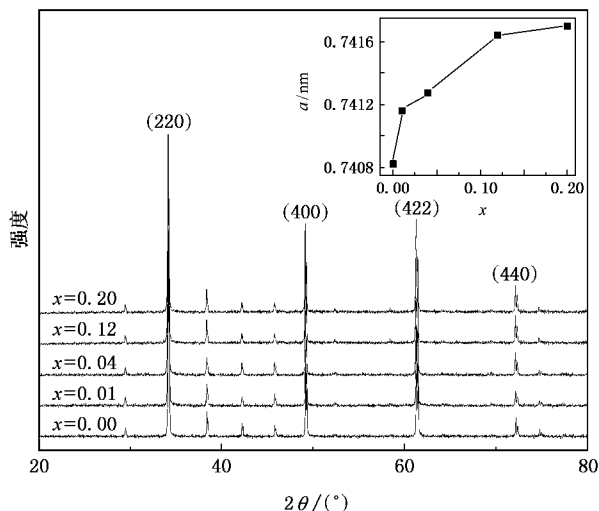


图 1 CCTFO 陶瓷的 XRD 谱. 内插图为 CCTFO 多晶陶瓷晶格常数  $a$  随  $x$  的变化

表明, 晶界处存在富铜相 (Ca, Cu, Ti 三者摩尔比为 1:16.57:3.78), 与文献报道的结果一致<sup>[19]</sup>, 并没有发现含 Fe 相的富集, 说明  $\text{Fe}^{3+}$  主要以置换的形式进入 CCTO 晶格中, 与 XRD 分析结果一致.

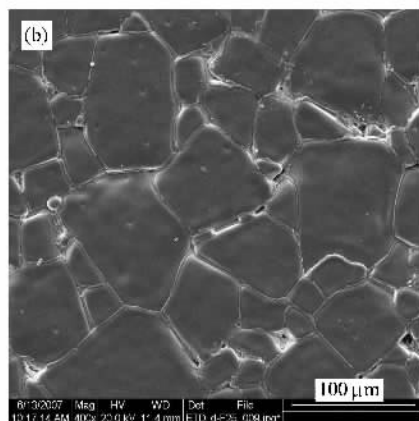
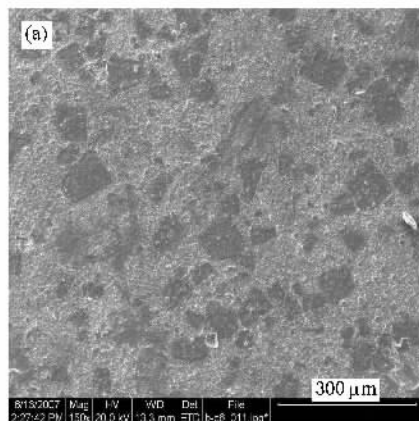


图 2 CCTFO 陶瓷的 SEM 照片 (a)  $x = 0$  (b)  $x = 0.01$

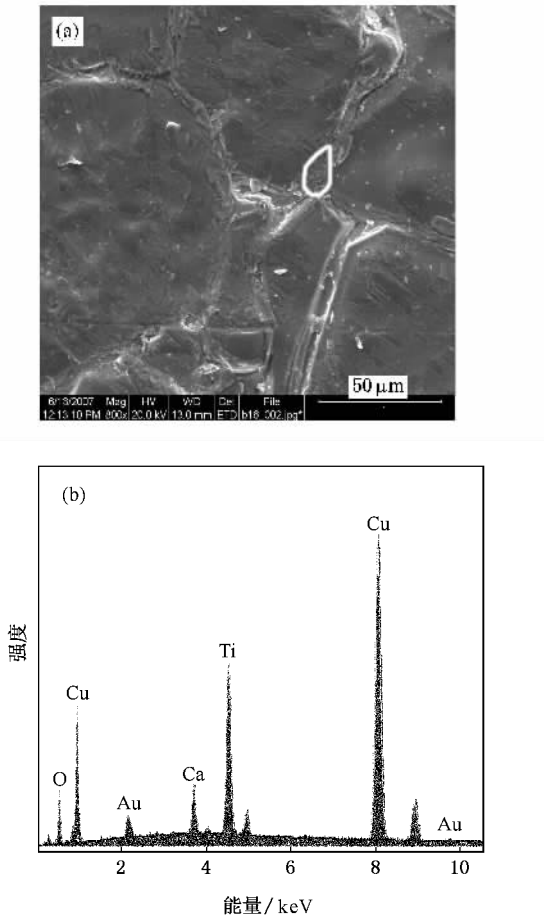


图3 CCTFO ( $x = 0.2$ )陶瓷的 SEM 照片和 EDX 谱 (a)SEM 照片 (b)为(a)图中所标记区域的 EDX 谱

### 3.2. 介电频谱

图4为室温下40—110 MHz频率范围内测得的不同组分CCTFO陶瓷的介电频谱.图4(a)中纯的CCTO在中频段( $10^3$ — $10^6$  Hz)相对介电常数 $\epsilon_r$ 随频率变化不大,约为 $10^5$ ,当 $x = 0.01$ 时, $\epsilon_r \approx 10^4$ ,此后随着 $x$ 的增加 $\epsilon_r$ 逐渐减小,当 $x = 0.2$ 时,室温下在所测试的频率范围内巨介电现象已经完全消失, $\epsilon_r$ 仅为50左右.室温下, $x \leq 0.04$ 的CCTFO陶瓷样品介电频谱中观察到介电弛豫行为I和介电弛豫行为II,对应在图4(b)的介电损耗谱中出现了两个介电损耗峰.从图4(a)的CCTFO( $x = 0.01$ )样品频谱中可明显地观察到40—1000和 $10^4$ — $10^6$  Hz频段内介电常数曲线的两个平台,分别对应图4(b)中5 kHz和50 MHz附近的两个介电损耗峰.进一步观察高频介电弛豫行为I对应的损耗峰可以发现,当 $x = 0$ 时,高频介电弛豫特征频率 $f_{pH} \approx 3 \times 10^7$  Hz,随着 $x$

增大, $f_{pH}$ 逐渐向低频移动,当 $x = 0.2$ 时, $f_{pH} \approx 350$  Hz(见图4(b)中箭头所指处).

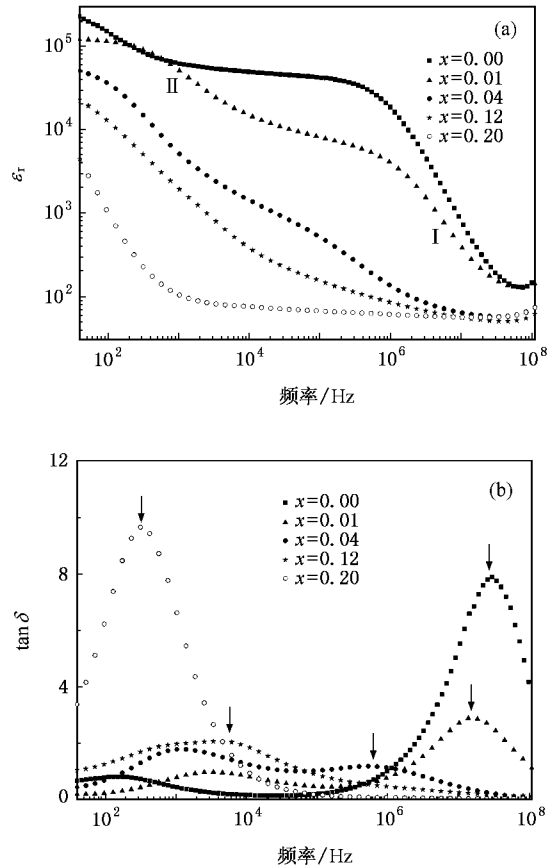


图4 室温下 CCTFO 陶瓷的介电频谱 (a)介电常数与频率的关系 (b)介电损耗与频率的关系

### 3.3. 复阻抗谱及等效电路

图5为不同 $x$ 值的CCTFO陶瓷样品的阻抗谱,内插图为阻抗谱的局部放大图.由图5可见,每个组分的阻抗谱都可直接观察到两个半圆弧,从图5内插图可知,将 $x = 0$ 和 $x = 0.01$ 两个组分的阻抗谱的圆弧补充完整后与横轴交点的 $Z'$ 值分别是6和35  $\Omega\text{cm}$ ,而 $x = 0.04, 0.12, 0.2$ 各组分的阻抗谱与横轴的截距均为零.这说明当 $x = 0$ 和0.01时,CCTFO陶瓷样品的阻抗谱由三个半圆弧组成.根据阻抗谱的测量结果,建立如图6所示的双阻挡层电容(DBLC)模型的等效电路,并联电路中的 $R_g$ 和 $C_g$ , $R_{gb}$ 和 $C_{gb}$ , $R_s$ 和 $C_s$ 分别表征晶粒、晶界、表面层的电阻和电容.等效电路的复阻抗 $Z^*$ 可表示为

$$Z^* = \frac{1}{R_g^{-1} + i\omega C_g} + \frac{1}{R_{gb}^{-1} + i\omega C_{gb}}$$

$$+ \frac{1}{R_s^{-1} + i\omega C_s}, \quad (1)$$

式中每个  $RC$  回路都对应于图 5 阻抗谱中的一个半圆弧。

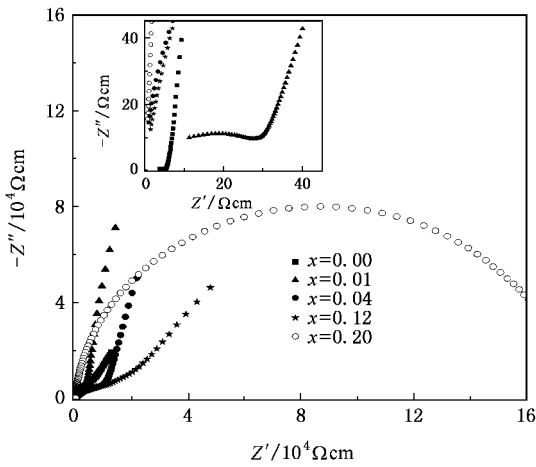


图 5 CCTFO 陶瓷的阻抗谱 内插图为阻抗谱的局部放大

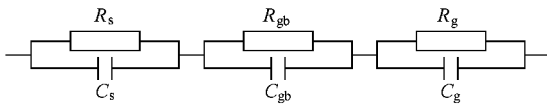


图 6 DBLC 模型的等效电路图

根据 DBLC 模型对图 5 进行模拟计算,得到不同组分的 CCTFO ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) 陶瓷的晶粒、晶界和表面层电阻  $R_g, R_{gb}, R_s$ , 电阻值如表 1 所列。随着 Fe 含量的增加,晶粒电阻  $R_g$  急剧增大,除  $x = 0.01$  外,晶界电阻  $R_{gb}$  也在逐渐增大,当  $x = 0.12, 0.2$  时,晶粒电阻  $R_g$  已经远远大于纯 CCTO 的晶界电阻  $R_{gb}$  (14.5 kΩcm),晶粒变得绝缘化。晶粒半导体化与降温过程中  $B$  位  $\text{Ti}^{4+}$  被还原成  $\text{Ti}^{3+}$  有关<sup>[18]</sup>, Fe 的引入使得降温过程中发生如下反应:  $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ , 从而抑制了  $\text{Ti}^{4+}$  的变价,最终导致晶粒失去半导体性。根据阻挡层电容模型可知: CCTO 是由具有绝缘性的晶界和半导体晶粒组成,认为巨介电常数是由晶界阻挡层电容引起的<sup>[16]</sup>,一旦晶粒失去半导体性,掺 Fe 后即使陶瓷样品具有较大的晶粒尺寸(见图 3),巨介电现象也会随之消失。由此可见,  $10^3 - 10^6$  Hz 频段内的介电常数是与晶粒与晶界之间发生的 M-W 极化有关。根据该模型,高频弛豫时间为<sup>[20]</sup>

$$\tau_{\text{H}} = R_g(T) \frac{C_{\text{gb}} C_s}{C_{\text{gb}} + C_s}. \quad (2)$$

若  $C_{\text{gb}} \ll C_s$ , 则(2)式可简化为

$$\tau_{\text{H}} = R_g(T) C_{\text{gb}}. \quad (3)$$

由图 4 可知,随着  $x$  增大,  $C_{\text{gb}}$  减小,但  $C_{\text{gb}}$  减小的速率没有  $R_g$  (见表 1) 增大的速率快,所以随着  $x$  的增大,  $\tau_{\text{H}}$  增大,  $f_{\text{pH}}$  ( $f_{\text{pH}} \propto 1/\tau_{\text{H}}$ ) 减小(图 4(b))。

表 1 不同 Fe 含量的 CCTFO ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) 陶瓷样品的阻抗实部值

$x$	$R_g/\text{k}\Omega\text{cm}$	$R_{\text{gb}}/\text{k}\Omega\text{cm}$	$R_s/\text{k}\Omega\text{cm}$
0.00	0.006	14.5	90
0.01	0.035	4.85	150
0.04	5.9	157	—
0.12	32	208	—
0.20	190	302	—

### 3.4. CCTFO ( $x = 0.01$ ) 陶瓷的低频介电弛豫行为

为了研究图 4(a) 中低频弛豫行为 II 的形成原因,我们将 CCTFO ( $x = 0.01$ ) 陶瓷样品的厚度由 1.2 mm 抛磨至 0.5 mm,然后测试其介电常数随频率的变化关系,所得结果示于图 7。从图 7 可以看出,磨薄后样品的低频 ( $f < 10^3$  Hz) 介电常数减小,对应的损耗峰向高频方向移动,而中频段 ( $10^4 - 10^6$  Hz) 的介电常数并没有发生明显变化。在电场作用下,银电极和半导体陶瓷的接触界面形成极薄的阻挡层<sup>[8]</sup>,阻挡层本身存在着空间电荷极化,即界面极化。试样抛磨后改变了与表面层接触的内部载流子的浓度,影响了界面极化强度。另外,抛磨前后陶瓷样品的表面粗糙程度不同,与金属电极接触效果不同,这也可能导致介电常数的改变<sup>[6]</sup>。因此,低频介电弛豫应与陶瓷表面和电极的接触有关。可用两个漏导电容来描述与表面层有关的介电弛豫现象<sup>[21]</sup>,弛豫时间为

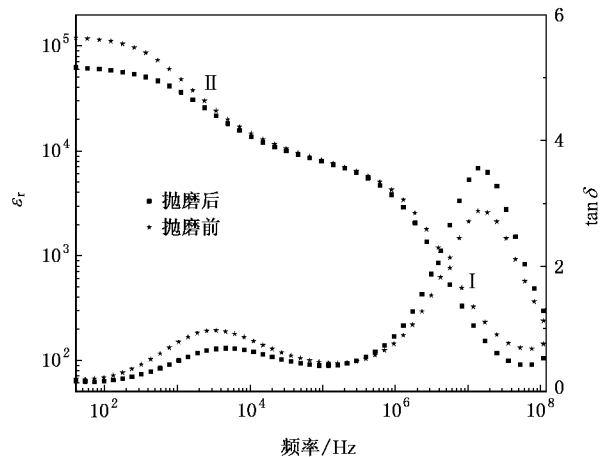


图 7 CCTFO ( $x = 0.01$ ) 陶瓷样品抛磨前后的介电频谱

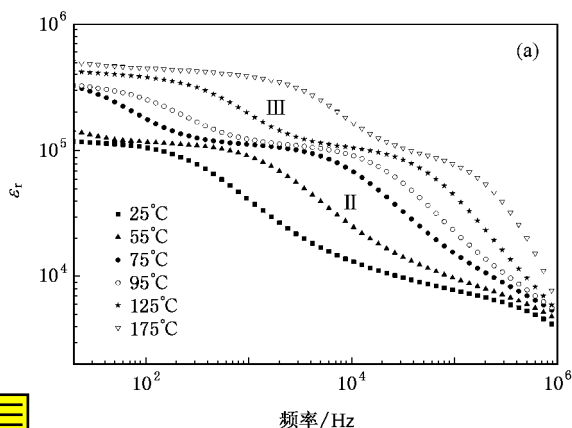
$$\tau = \frac{\epsilon_1 d_1 + \epsilon_2 d_2}{\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1}, \quad (4)$$

式中  $\epsilon_1(\epsilon_2)$ ,  $\sigma_1(\sigma_2)$ ,  $d_1(d_2)$  分别为表面绝缘层和内部半导电陶瓷的介电常数、电导率和厚度. 由于  $d_1 \approx d_2$ ,  $\sigma_1 \ll \sigma_2$  (4) 式可简化为

$$\tau = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{\sigma_2}. \quad (5)$$

抛磨后, 在  $\epsilon_1, \epsilon_2$  变化不大的情况下,  $\sigma_2$  明显增大<sup>[21]</sup>, 所以弛豫时间  $\tau$  减小, 特征频率  $f_p$  增大. 这与图 7 中低频弛豫特征频率  $f_{pl}$  向高频移动的实验结果一致.

图 8 给出了 CCTFO ( $x = 0.01$ ) 样品在不同温度下的介电常数和介电损耗随频率的变化关系. 从图 8(a) 可以看出, 随着测试温度的升高, 除了室温下观察到的两个类德拜弛豫行为 I 和弛豫行为 II 外, 又出现了第三个弛豫行为 III, 对应着更高的相对介电常数  $\epsilon_r \approx 5 \times 10^5$ . 弛豫行为 II、弛豫行为 III 随温度的



变化表现出相同的规律, 即温度越高, 图 8(b) 中介电弛豫特征频率  $f_p$  越大, 而  $\epsilon_r$  并不随温度的变化而变化, 属类德拜弛豫行为. 图 8(b) 还给出了弛豫行为 II、弛豫行为 III 的介电弛豫特征频率的对数  $\ln f_p$  与温度倒数 ( $1000/T$ ) 之间的关系. 依据阿列纽斯关系式

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (6)$$

式中  $E_a$  为激活能,  $k_B$  为玻尔兹曼常数, 由图中直线斜率可以得到 CCTFO ( $x = 0.01$ ) 弛豫行为 II、弛豫行为 III 的激活能  $E_{aII}$ ,  $E_{aIII}$  分别为 0.52, 0.78 eV. 前者与表面层相关的 M-W 极化弛豫热激活能 0.54 eV 接近<sup>[21]</sup>, 激活能为 0.78 eV 的弛豫行为 III 与存在于介质界面(陶瓷表面与电极之间或晶界与半导电晶粒之间)处局域电荷的跃迁有关<sup>[6]</sup>, 温度升高时局域电荷被释放, 形成了大的漏导电流, 引起图 8(b) 低频介电损耗的异常增大.

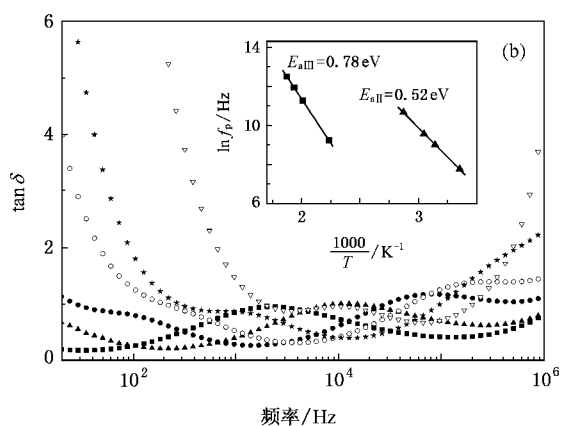


图 8 抛磨前 CCTFO ( $x = 0.01$ ) 陶瓷样品的变温介电频谱 (a) 介电常数与频率的关系 (b) 介电损耗与频率的关系, 内插图为样品的介电弛豫特征频率  $f_p$  随温度  $T$  的变化

## 4. 结 论

1) 采用传统的固相反应法制备得到 CCTFO ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) 陶瓷, 经 XRD 谱及 SEM 谱分析表明, 在  $x$  取值范围内均为纯相  $\text{Fe}^{3+}$  以置换的形式进入 CCTO 晶格中, 形成连续固溶体.

2) 观察室温介电频谱可以发现: 当  $x \leq 0.04$  时, CCTFO 陶瓷样品的频谱中出现两个类德拜弛豫行为 I 和弛豫行为 II. 通过对所有样品的介电频谱和复阻抗谱研究, 发现随着  $\text{Fe}^{3+}$  含量的增加, 晶粒的半导电性逐渐消失, 中频段的介电常数减小, 由此得出

高频介电弛豫行为 I 与陶瓷内的晶界阻挡层有关. 抛磨后 CCTFO ( $x = 0.01$ ) 陶瓷样品的低频介电常数变化很大, 说明介电弛豫行为 II 和样品表面状况有关. 根据 DBLC 模型, 室温下出现的低频介电弛豫行为和高温介电弛豫行为分别起因于表面层 ( $R_s, C_s$ ) 和晶界 ( $R_{gb}, C_{gb}$ ) 两个阻挡层.

3) 通过对 CCTFO ( $x = 0.01$ ) 陶瓷样品的变温介电频谱研究, 发现了第三个介电弛豫行为 III, 这与局域电荷在温度场的激发下发生跃迁有关, 根据阿列纽斯关系式可得这一弛豫过程的热激活能为 0.78 eV.

- [ 1 ] Wu J , Nan C W , Lin Y , Deng Y 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 217601
- [ 2 ] Zhao Y L , Jiao Z K , Cao G H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1500 ( in Chinese ) [ 赵彦立、焦正宽、曹光早 2003 物理学报 **52** 1500 ]
- [ 3 ] Subramanian M A , Li D , Duan N , Reisner B A , Sleight A W 2000 *J. Solid State Chem.* **151** 323
- [ 4 ] 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 ]
- [ 5 ] Shao S F , Zheng P , Zhang J L , Niu X K , Wang C L , Zhong W L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6661 ( in Chinese ) [ 邵守富、郑鹏、张家良、钮效、王春雷、钟维烈 2006 物理学报 **55** 6661 ]
- [ 6 ] Lunkenheimer P , Fichtl R , Ebbinghaus S G , Loidl A 2004 *Phys. Rev. B* **70** 172102
- [ 7 ] Li W , Schwartz R W 2007 *Phys. Rev. B* **75** 012104
- [ 8 ] Krohns S , Lunkenheimer P , Ebbinghaus S G , Loidl A 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 022910
- [ 9 ] 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 ]
- [ 10 ] Prakash B S , Varna K B R 2007 *J. Phys. Chem. Solids* **68** 490
- [ 11 ] Zhang J L , Zheng P , Wang C L , Zhao M L , Li J C , Wang J F 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 142901
- [ 12 ] Lunkenheimer P , Bobnar V , Pronin A V , Ritus A I , Volkov A A , Loidl A 2002 *Phys. Rev. B* **66** 052105
- [ 13 ] Li W , Schwartz R W , Chen A P , Zhu J S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 112901
- [ 14 ] Liu J J , Duan C G , Mei W N , Smith R W , Hardy J R 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 093703
- [ 15 ] Li M , Antonio F , Derek C S , Anthony R W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 232903
- [ 16 ] Grubbs R K , Venturini E L , Clem P G , Richardson J J , Tuttle B A , Samara G A 2005 *Phys. Rev. B* **72** 104111
- [ 17 ] Leret P , Fernandez J F , Frutos J D , Hevia D F 2007 *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** 3901
- [ 18 ] Chiodelli G , Massarotti V , Capsoni D , Bini M , Azzoni C B 2004 *Solid State Commun.* **132** 241
- [ 19 ] Fang T T , Mei L T 2007 *J. Am. Ceram. Soc.* **90** 638
- [ 20 ] Cao G H , Feng L X , Wang C 2007 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **40** 2899
- [ 21 ] Wang C C , Zhang L W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 042906

## Study on the dielectric properties and dielectric relaxation of Fe-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics<sup>\*</sup>

Mu Chun-Hong Liu Peng<sup>†</sup> He Ying Zhang Dan Meng Ling Bian Xiao-Bing  
( College of Physics and Information Technology , Shaanxi Normal University , Xi'an 710062 , China )

( Received 10 September 2007 ; revised manuscript received 31 October 2007 )

### Abstract

The  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) ceramics have been prepared by a standard solid-state reaction method , and the influence of Fe doping on the microstructure and dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$  ceramics were investigated by the X-ray diffraction , scanning electron microscopy , dielectric spectroscopy and impedance spectroscopy. It has been found that complete solid solutions are formed for all of the compositions  $x$ . With the increase of Fe content , the semiconductivity of grain vanishes gradually and the dielectric constant decreases. For specimens with  $x \leq 0.04$  , the two dielectric relaxation process I and II appeared in the frequency ranges of  $10^6$ — $10^8$  and  $10^3$ — $10^4$  Hz , respectively. These two dielectric relaxation process were considered to be associated with grain boundaries and interfacial polarization between the electrode and ceramic surface , respectively. In addition , the third dielectric relaxation III was detected in the high-temperature dielectric spectroscopy of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{12}$  ceramic , which was caused by a hopping process of localized charge carriers. The activation energy of this thermally excited relaxation is 0.78 eV , as obtained by using the Arrhenius formula.

**Keywords** : ultra-dielectric constant , double barrier layer capacitor model , interfacial polarization

**PACC** : 7240 , 8720C , 2975

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50572059 ).

<sup>†</sup> E-mail : liupeng@snnu.edu.cn