

氧含量对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 巨介电常数和介电过程的影响*

杨昌平[†] 李曼奕 宋学平 肖海波 徐玲芳

(湖北大学物理与电子技术学院, 武汉 430062)

(2012年1月11日收到; 2012年4月15日收到修改稿)

本文研究了在真空、空气和氧气中烧结制备的三种 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷材料的介电特性。交流阻抗测量结果表明在 10—300 K 温度范围, 三种样品的介电温谱中均出现三个平台, 其电阻实部和电容虚部在相应温度出现损耗峰, 真空条件烧结的样品具有较高的介电平台和较明显的电阻实部与电容虚部峰值, 表明氧含量和氧空位对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的介电性质具有重要影响。介电温谱出现的三个平台分别源于晶粒、晶界及氧空位陷阱。温谱分析表明晶粒的激活能与烧结气氛有较大关系, 氧空位引起的电子短程跳跃及跳跃产生的极化子是晶粒电导和电容的主要起源。氧空位陷阱的激活能基本与烧结气氛无关, 约为 0.46 eV。氧空位对载流子的陷阱作用是 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 低频高介电常数的重要起源。

关键词: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, 巨介电常数, 氧空位, 陷阱态

PACS: 77.22.-d, 78.20.Ci

1 引言

随着微电子工业和电子器件向高性能化和尺寸微型化方向的发展, 高介电材料的研究也越来越受到重视。当前探索、研究高介电材料主要在两方面进行, 一是利用介质的均匀极化。当介质具有固有偶极矩并存在自发极化时, 往往会具有高介电常数, 主要集中在铁电体或者弛豫型铁电体上。但由于其晶体结构和电学性质依赖于相变居里点, 因此在实际应用中, 这类材料的使用温度窗口窄, 并随环境温度变化大, 导致电子器件工作稳定性较差。第二种思路则是利用介质的非内禀极化因素, 即主要是利用界面极化和尺寸效应产生高介电常数。在这类高介电材料中, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) 陶瓷最具代表性^[1-6]。CCTO 具有的优点主要有: 1) 不论是单晶还是多晶, CCTO 都具有异常高的介电常数, 室温介电常数一般都在 10000 以上, 是一种无铅、环保巨介电材料; 2) 介电性能比较稳定。介电常数在很宽的温度范围, 100—400 K 和较宽的使用频率,

100 Hz—1 MHz, 稳定在 10^4 量级, 介电常数基本不随温度和频率变化; 3) 巨介电材料一次烧结即可获得, 不需要高温、还原气氛等多条件、多工序的后续处理。由于以上优点, CCTO 成为当前高介电性能电介质研究的一个热点。然而有关 CCTO 高介电常数的起源问题一直存在争议。本文分别在真空、空气、氧气三种气氛条件下制备了 CCTO 陶瓷样品, 系统研究了它们的阻抗、介电温谱, 发现氧含量对 CCTO 的介电常数和介电过程具有重要影响, 氧空位对载流子的陷阱作用是 CCTO 低频高介电常数的重要起源。

2 实验方法

按化学剂量比 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 称取原料 CaCO_3 、 CuO 和 TiO_2 , 采用传统固相反应法制备 CCTO 样品。经三次研磨均匀, 然后进行三次压片。最后一次压片将样品在 20 MPa 下压成直径为 10 mm, 厚度 1.1 mm 左右的圆片。之后对压片进

* 国家自然科学基金(批准号: 11074067, 11174073) 和教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-08-0674) 资助的课题。

† E-mail: cpyang@hubu.edu.cn

行三次烧结, 即两次预烧、一次最终烧结。第一次预烧温度为 900 °C, 保温 10 h, 目的是除去水分和挥发性杂质, 使原料初步反应形成固溶体。第二次预烧温度为 1000 °C, 保温 12 h, 以使形成主晶相。最终烧结温度为 1100 °C, 烧结时间为 12 h。为了研究氧含量对材料介电性质的影响, 我们分别将样品在真空、空气和氧气条件下进行烧结, 以得到含氧量不同的样品。

本实验中, 我们采用日本生产的 D/Max-3C 型 X 射线衍射仪(波长 λ 为 1.5406×10^{-10} m), 通过粉末衍射方法来确定样品的晶体结构, 扫描速率为 2 °/min, 扫描范围 10°—80°。CCTO 陶瓷粉末样品的 X 射线衍射谱如图 1 所示, 图 1(a), (b), (c) 分别为真空、空气、氧气条件下烧结的样品的衍射图谱。由图 1 知, 在不同气氛条件下烧结的样品

的衍射峰的位置基本相同, 所不同的只是峰的强度。与标准卡片比较, 我们得出在真空、空气、氧气三种条件烧结的样品均为纯相。

使用 Hitachi S-5750 型扫描电子显微镜对 CCTO 的表面形貌进行观察分析。从图 2, 图 3 和图 4 可以看出, 在真空中烧结的样品(图 2), 晶粒大小分布极为不均匀。在较大的晶粒($\sim 80 \mu\text{m}$)间隙中分布着较小的晶粒($\sim 5 \mu\text{m}$), 而在空气(图 3)及氧气(图 4)中烧结的样品大小分布较均匀($\sim 5 \mu\text{m}$)。尽管在空气中烧结的样品的大小接近, 两者的形貌却有着较大的区别。在空气中烧结的样品的晶粒呈“球”形, 而在氧气中烧结的样品的晶粒则呈“多面体”形, 可以看出在氧气中烧结的样品表面“棱角”突出, 且较为光滑。

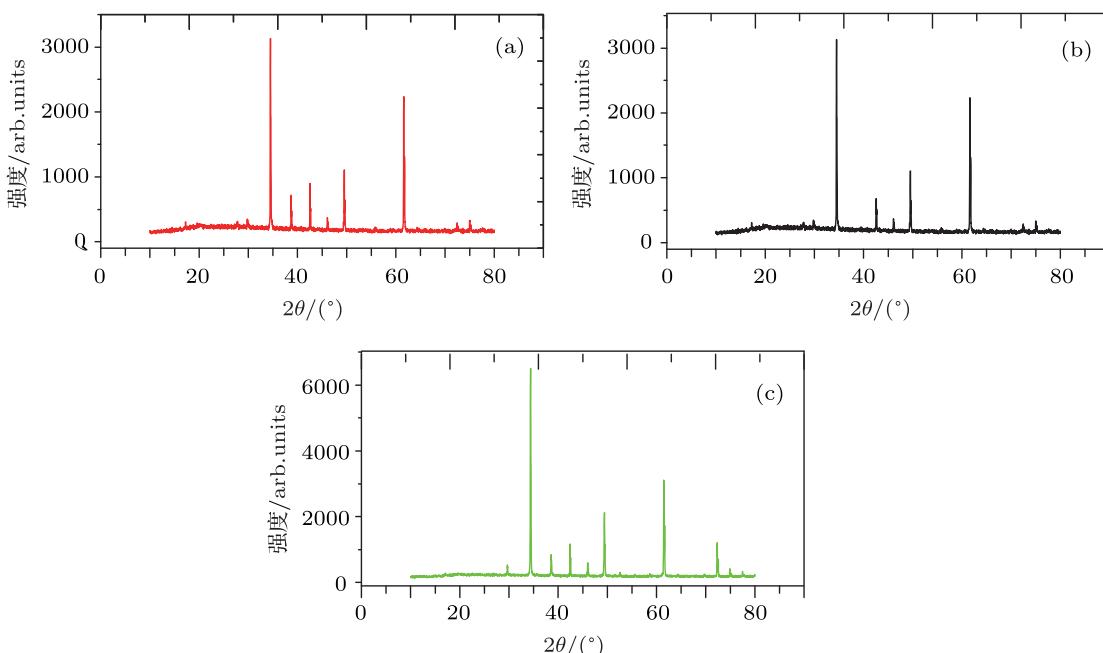


图 1 CCTO 陶瓷样品的 XRD 衍射图谱 (a), (b), (c) 分别为在真空、空气和氧气中烧结的样品的衍射图谱

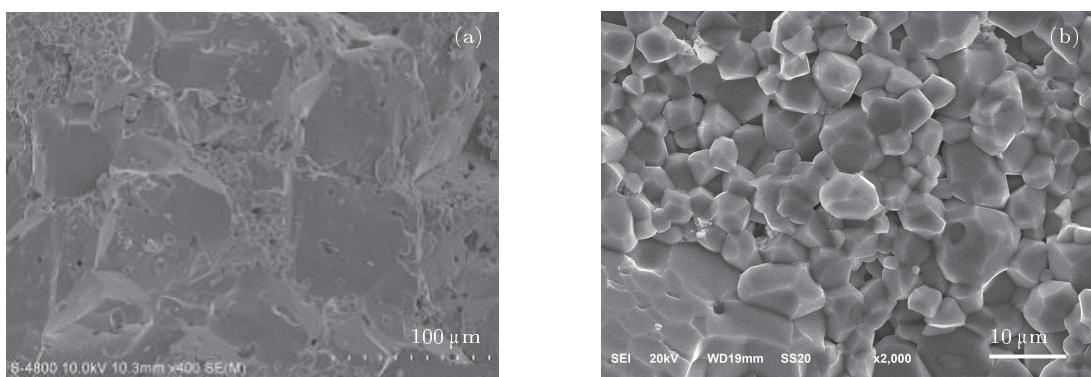


图 2 真空中烧结 CCTO 的横断面形貌图 (a) 100 μm 分辨率下的形貌图; (b) 10 μm 分辨率下的形貌图

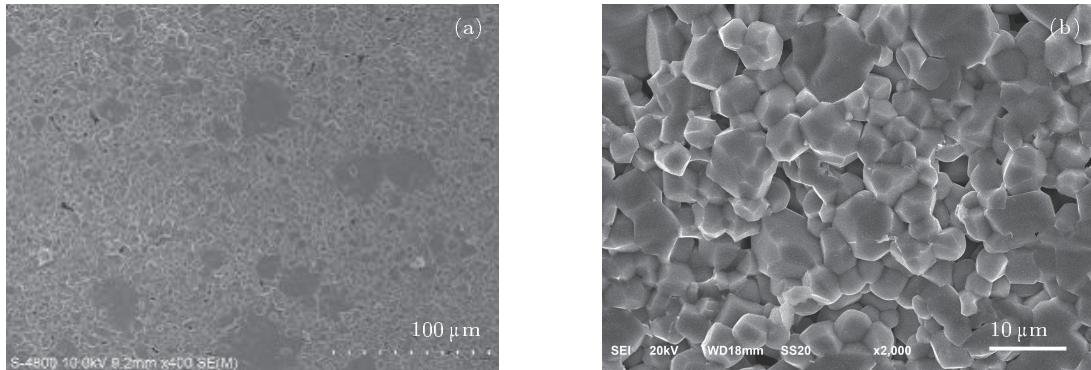


图3 空气中烧结的 CCTO 的横断面形貌图 (a) 100 μm 分辨率下的形貌图; (b) 10 μm 分辨率下的形貌图

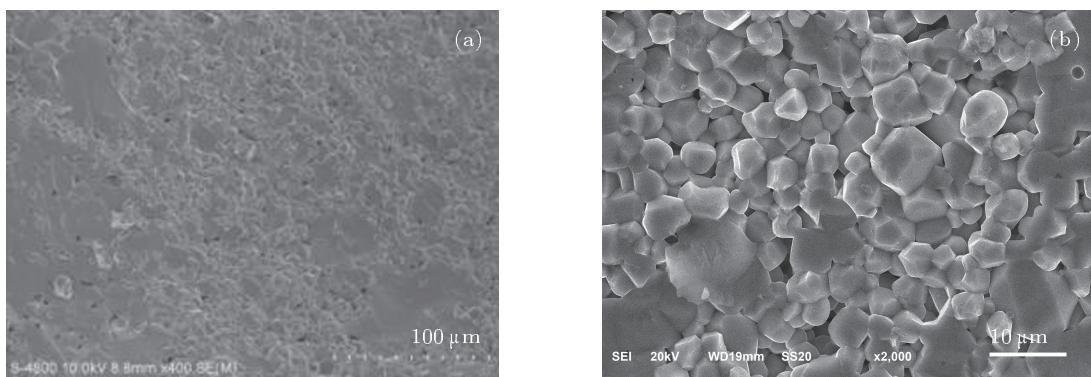


图4 氧气中烧结的 CCTO 的横断面形貌图 (a) 100 μm 分辨率下的形貌图; (b) 10 μm 分辨率下的形貌图

3 结果与讨论

如图 5 所示, 我们测量了不同气氛条件下烧结的样品的电容随温度的变化曲线(样品厚度基本一样). 可以看出氧气的含量对电容有较大的影响. 我们认为, 氧含量对材料的介电性质影响有两方面. 一是影响晶粒大小, 二是影响界面的电学性质. 氧含量对晶粒大小的影响可以由 SEM 形貌图直接看出. 在真空中烧结的样品晶粒尺寸比较分散, 在大晶粒($\sim 80 \mu\text{m}$)之间存在一些小的晶粒($\sim 5 \mu\text{m}$). 而空气及氧气中烧结的样品晶粒大小均匀, 大小接近 $5 \mu\text{m}$, 故真空中烧结的样品的平均晶粒要比空气及氧气中烧结的大. 由于晶粒越大, 与电极平面平行的平均晶界个数将减少, 电容增大. 故真空中烧结的 CCTO 电容大, 这与实验结果一致. 另一方面, 氧含量对晶界的电学性质有重要影响. 不同氧含量对应不同的离子陷阱密度, 陷阱离子对载流子具有陷伏作用, 相当于原子尺度的电容充电, 故陷阱态密度越大, 介质的电容率越大. 在真空中烧结的 CCTO 样品, 由于在界面处的氧空位浓度大, 陷阱的态密度较大, 故电容较大^[7,8]. 这

与图 5 的实验结果一致, 在后文中我们对此有进一步分析.

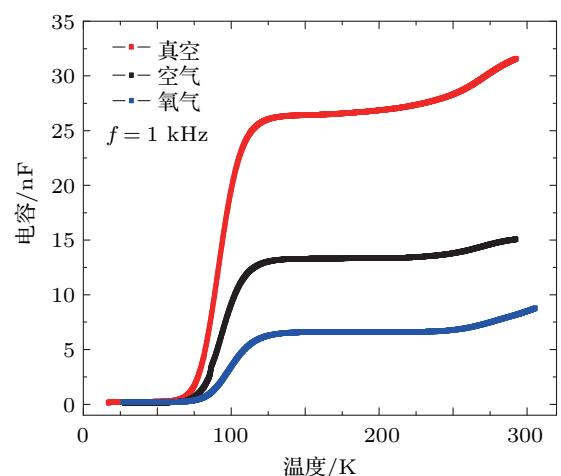


图5 不同气氛烧结的样品的电容随温度的变化关系

为研究 CCTO 的介电起源和热激活特性, 我们对不同气氛条件下烧结样品的介电温谱进行了测量. 真空、空气中烧结样品的介电温谱结构类似, 如图 6(真空烧结)、图 7(空气烧结) 所示, 三种不同样品不同测量频率下的介电温谱则分别列于图 8—

10 中. 从图 6 中可以看到在室温以下, 真空烧结样品介电温谱中观察到三个明显的峰. 由于受实验室条件限制, 我们目前无法测量高温条件下的介电温谱, 因此对于更高温度的介电热激活和更深能级陷阱杂质的介电贡献的研究尚不能进行. 图 6 中, 阻抗实部和电容虚部随温度出现多个介电损耗峰, 就意味着 CCTO 存在多个电性非均匀区域. 在 CCTO 中, 一般我们将其介电起源分为晶粒、晶界及电极接触界面三部分, 目前学术界普遍认为 CCTO 介电温谱中的一个损耗峰对应一个非均匀区域, 即认为低温峰来自于晶粒, 中温峰来自于晶界, 高温峰来自于电极与样品接触界面. 对于晶粒峰 a, 可以用 RC 并联电路单元等效, 将不同测量频率下所得峰值温度用 Arrhenius 定律进行拟合, 得到图 11. 从图 11 的拟合结果可以看出, 在氧气中烧结的样品与 Arrhenius 热激活定律符合较好, 而在空气及真空中烧结的样品低频部分并不满足 Arrhenius 定律. 表明 Arrhenius 定律的偏离与烧结气氛中氧的含量有关, 氧含量越少, 样品中氧缺陷越多, 曲线则越偏离 Arrhenius 定律. 张磊等通过对低温交流电导进行拟合发现, CCTO 的晶粒在低温下存在变程跳跃电导 (VRH)^[9,10], 即

$$\sigma_{dc} = \sigma_1 \exp \left(- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right),$$

其中 $T_0 = 24 / [\pi \kappa_B N(E_F) \xi^3]$. 可见 CCTO 中电导 (或电阻) 与温度并不满足 Arrhenius 定律, 这与我们图 10 中低温下真空和空气条件烧结样品 $\ln(\omega)$ 与 $1/T$ 的偏离相符合. 从上式也可以看出, 跳跃电导的激活能随温度的变化而变化. 变程跳跃电导主要源于电子在 Ti^{3+} 与 Ti^{4+} 之间的跳跃, 由于 Ti^{3+} 与 Ti^{4+} 半径不同, 所以电子在跳跃的同时将使晶格发生畸变, 产生极化子畸变. 在电场

的作用下, 极化子将从一个 $\text{Ti}^{3+}-\text{O}-\text{Ti}^{4+}$ 到另一个 $\text{Ti}^{3+}-\text{O}-\text{Ti}^{4+}$, 从而产生极化子电导和极化电容, 因此 CCTO 晶粒电容主要源于晶粒中由于氧空位存在所导致的极化子. 显然, 在不同气氛条件下烧结的样品的氧空位的多少有着较大的差异, 真空中烧结的样品的氧空位最多, 空气中烧结的样品的氧空位其次, 而氧气中烧结的样品的氧空位最少. 氧空位越多, 则变程跳跃电导越明显, 氧气中烧结的样品氧空位最少, 故与 Arrhenius 定律符合较好.

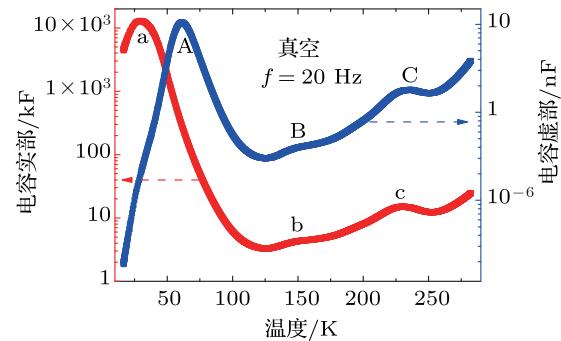


图 6 真空中烧结的样品阻抗实部与电容虚部随温度变化曲线 (阻抗实部中的三个峰分别用 “a”, “b”, “c” 表示, 复电容虚部中的三个峰分别用 “A”, “B”, “C” 表示)

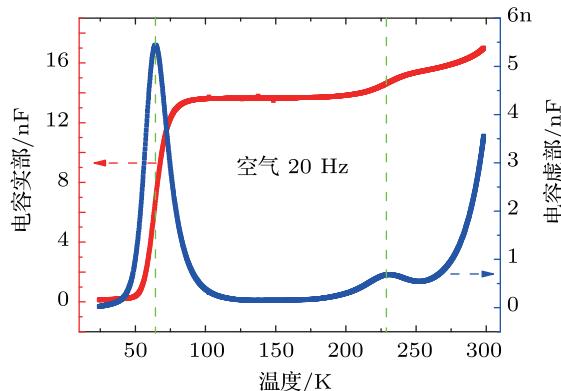


图 7 空气中烧结的样品的复电容实部及虚部随温度的变化曲线

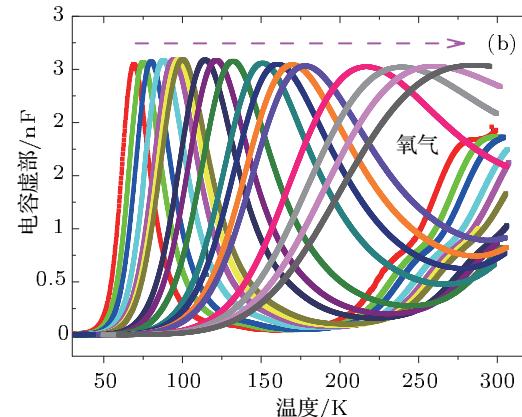
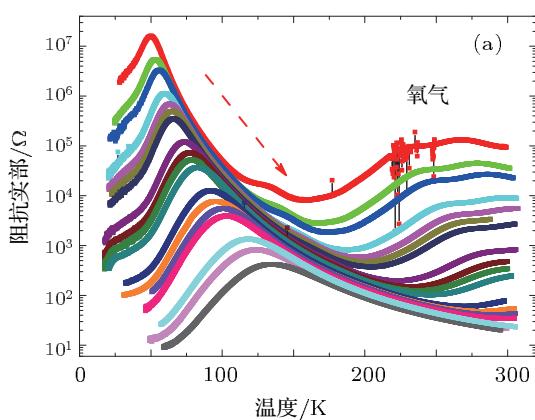


图 8 氧气中烧结的样品在不同测量频率下 (a) 阻抗实部随温度的变化关系; (b) 电容虚部随温度的变化关系

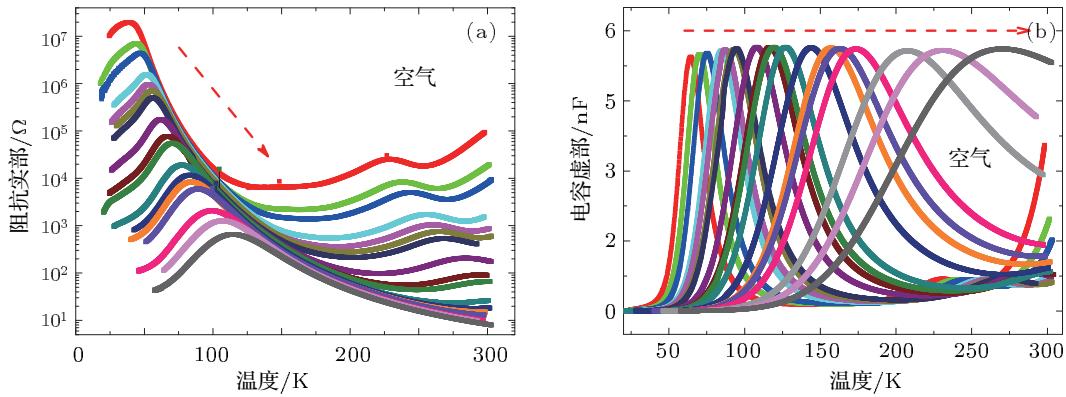


图9 空气中烧结的样品的不同测量频率下 (a) 阻抗实部随温度的变化关系; (b) 电容虚部随温度的变化关系

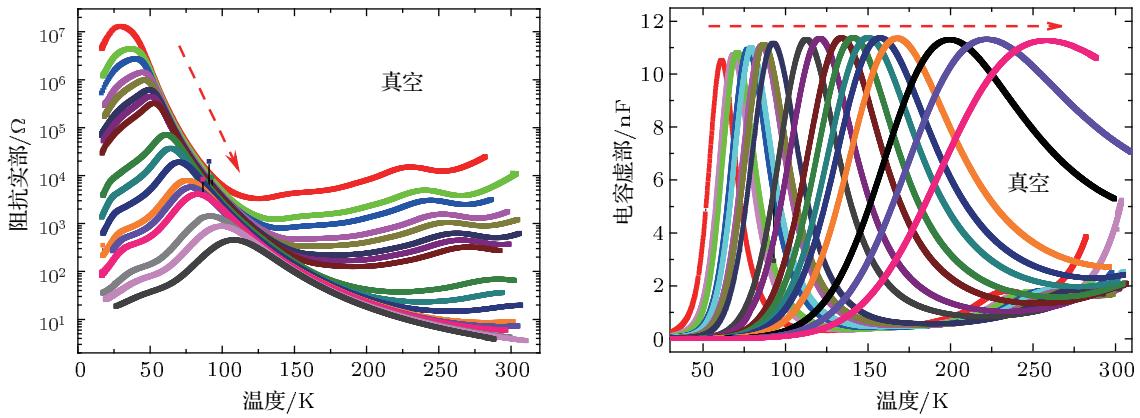


图10 真空中烧结的样品的不同测量频率下 (a) 阻抗实部随温度的变化关系; (b) 电容虚部随温度的变化关系

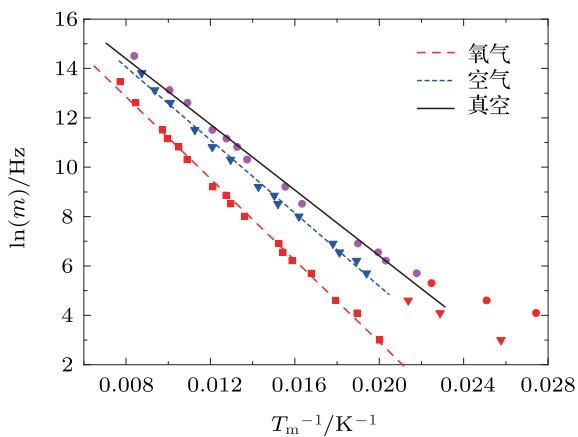


图11 不同气氛中烧结的样品的阻抗实部中的低温峰对应的温度与频率的关系

对于峰 b 或 B(图 6), 由于峰太小, 并且随频率的增加而变小, 无法进行测量和分析, 所以在目前条件下不能给出有关此峰的相关定量分析. 但是通

过观察(图 7), 我们可以看出, 出现 b 峰的位置刚好位于电容温谱的“平台”上, 所以我们认为, 此峰源自于晶界.

当温度进一步增加, 电容虚部及阻抗实部中将出现第三个峰, 即峰 C 或 c(见图 6). 在 C 峰出现之后, CCTO 的电容 - 电压关系开始发生反常变化. 在 C 峰出现前, 电容随电压的增大而减小, 与一般电介质中的情况一样, 但 C 峰出现后, 在频率较低时电容随电压的增加而增加, $C-V$ 关系出现反常. 我们过去的研究表明 CCTO 中存在深能级陷阱 [16], 因此我们认为图 6 中的 C 或 c 峰来自于深能级陷阱 [11–15]. 根据深能级陷阱的公式 [11,12]

$$\ln \left(\frac{f_m}{T_m^2} \right) = \ln \left(\frac{4\pi^{1/2}\sigma_n m^* k^2}{h^3} \right) - \frac{E}{kT_m}.$$

用上式对电容虚部中的峰进行拟合, 结果发现在真空(图 6)及空气(图 7)中烧结的样品拟合所得激活能几乎完全相同, 结果见图 12(在氧气中烧结的样品的 c 峰不是特别明显, 故没有参与数据拟合).

在真空中烧结的样品的激活能为 0.4574 eV, 而在空气中烧结的样品的激活能为 0.4566 eV, 两者几乎相同, 故激活能与烧结气氛无关。很多学者认为此处的峰(C 峰)源于晶界, 我们认为这种论断值得商榷。一般来讲晶界的势垒高度与烧结气氛, 特别是与氧含量有着密切的关系, 容易受氧含量的影响, 这与图 12 的结果相矛盾。而深能级陷阱则不同, 它们一般源于晶界处某种带电离子, 如 V_0^* , 它们与导带顶的相对位置固定, 受氧含量的影响较小。Bueno 等^[13]拟合出 $\text{SnO}_2\text{-CoO}$ 中氧空位的激活能为 0.43 eV, 与 0.46 eV 非常接近, 故我们认为 0.46 eV 的激活能源于 V_0^* 陷阱能级, C 峰源于氧空位深能级陷阱。

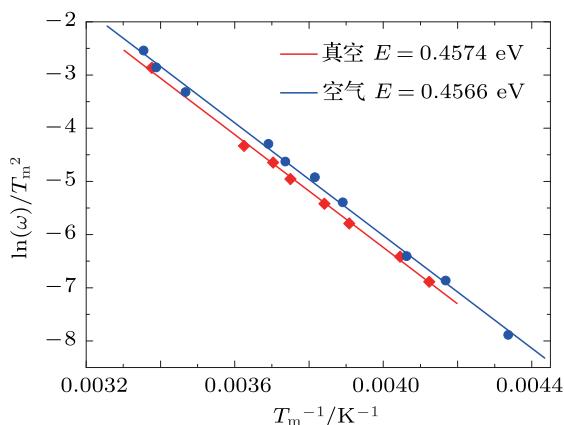


图 12 第三个峰, 即 c 峰处温度与频率的数据拟合, 通过拟合可得到陷阱态的激活能

样品损耗与样品氧空位浓度也有很大关系。介质损耗一般包括两个部分, 一是束缚离子因极化而产生的介电损耗, 二是载流子在电场作用下做定向漂移所产生的欧姆热, 即漏导损耗。介电损耗只在特征频率下出现, 在频谱中表现为损耗峰, 漏导损耗则与频率出现单调变化关系, 两者均可从介电谱虚部反映出来。在 CCTO 中氧空位对介质的电学性质有重要影响。一方面氧空位作为深能级缺陷, 对非平衡载流子具有俘获作用, 从而对介质的极化有贡献, 因此在特定频率产生介电损耗。同时氧空位因热激活能较低, 在电场驱动下做定向迁移, 产生欧姆热, 对漏导损耗也有贡献。所以 CCTO 样品随氧空位的增加, 其损耗应相应增加。这被我们实验证实。图 8(b), 图 9(b), 图 10(b) 分别示出氧气、空气和真空烧结 CCTO 样品电容虚部的温谱, 虚部峰值依次为 3 nF, 5.7 nF 和 11 nF, 表明随着氧空位浓度的增大 CCTO 的介电损耗增大。而介质的漏导损耗则反映在介电电容虚部的背底上。从图 8(b), 图 9(b), 图 10(b) 中可以看出随温度的升高, 背底升高, 表明漏导随温度升高而增大。同时从图 8(b), 图 9(b), 图 10(b) 也可以看出, 随氧空位浓度增大, 样品漏导损耗相应增大。例如在 $T = 300 \text{ K}$ 时, 氧气和空气中烧结 CCTO 样品的电容虚部值约为 1 nF, 真空中烧结样品在 2 nF 左右(见图 8(b), 图 9(b), 图 10(b)), 表明 CCTO 漏导随氧空位浓度增大也相应增加。

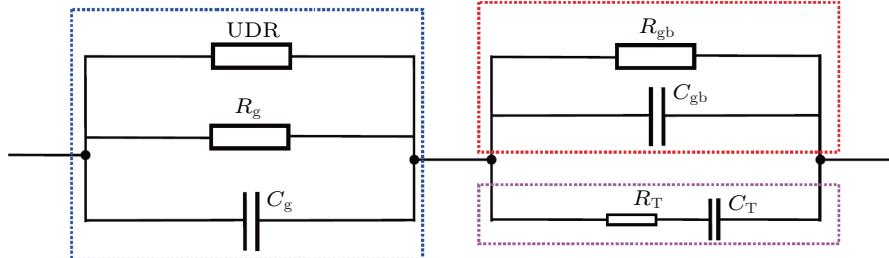


图 13 CCTO 的低温等效电路图

我们知道, 介质中的介电行为通常可以用 RC 等效电路进行描述。在阻抗实部和电容虚部出现的介电损耗峰一方面可能是由于某两个串联的 RC 并联电路单元在某个频率段作为一个 RC 串联电路的等效, 也可能是材料自身的某个区域就包含了 RC 串联等效电路单元, 如深能级的影响。若材料中不存在深能级陷阱或深能级陷阱对电容的影响很小, 我们则可以将材料等效为多个 RC 并联电路单元的串联。那么在阻抗实部随温度的变化

中, 每一个 RC 并联单元就对应一个峰, 多个峰值说明材料中可以用多个 RC 并联电路单元进行等效。复电容虚部或导纳中的峰则源于多个 RC 并联电路单元的进一步等效。通过以上分析及我们前期对 CCTO 的 $C-V$ 曲线测量, 研究结果表明 CCTO 中存在深能级陷阱, 深能级陷阱对 CCTO 的低频和高温电容具有相当大的贡献^[16]。对于深能级陷阱, 可以用一个 RC 串联电路单元对其交流电性进行等效。由于 CCTO 陶瓷样品晶界同时存在晶界电

容和深能级陷阱产生的“陷阱”电容,两者在电路上构成并联关系,因此在 10—300 K, CCTO 陶瓷样品的介电响应可由图 13 的电路进行等效。第一部分为由 $R_{gb}C_{gb}$ 并联构成的晶界的等效电路,第二部分为 $R_T C_T$ 串联构成的浅能级陷阱的等效电路,即晶粒中存在的极化子电容,UDR 为完整晶粒的介电响应,与 $R_T C_T$ 同属晶粒贡献,构成并联关系。第四部分为深陷阱能级的等效电路,源于晶界中深能级杂质离子对载流子(CCTO 中一般认为是电子)的陷伏作用,与晶界电容构成并联关系,是 CCTO 中 $C-V$ 低频反常、 $I-V$ 非线性、电阻及电容弛豫效应及高温电容的主要原因。

4 结 论

通过对真空、空气和氧气中制备的三种 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷材料的介电温谱进行研究,结果表明在 10—300 K 温度范围, CCTO 中介电温谱出现的三个平台分别源于晶粒、晶界及氧空位陷阱。晶粒中因氧空位引起的电子短程跳跃及跳跃产生的极化子是晶粒电导和电容的主要起源。晶界中存在的氧空位为深能级陷阱,陷阱的激活能基本与烧结气氛无关,约为 0.46 eV。深能级氧空位对载流子的陷阱作用是 CCTO 低频高介电常数的重要起源。

-
- [1] Subramanian M A, Li D, Duan N, Reisner B A, Sleight A W 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] Homes C C, Vogt T, Shapiro S M, Wakimoto S, Ramirez A P 2001 *Science* **293** 673
 - [4] Sinclair D C, Adams T B, Morrison F D, West A R 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2153
 - [5] He L, Neaton J B, Cohen M H, Vanderbilt D 2002 *Phys. Rev. B* **65** 214112
 - [6] Lunkenheimer P, Fichtl R, Ebbinghaus S G, Loidl A 2004 *Phys. Rev. B* **70** 172102
 - [7] Pires M A, Israel C, Iwamoto W, Urbano R R, Agüero O, Torriani I, Rettori C, Pagliuso P G, Walmsley L, Le Z, Cohn J L, Oseroff S B 2006 *Phys. Rev. B* **73** 224404
 - [8] Ang C, Yu Z, Cross L E 2000 *Phys. Rev. B* **62** 228
 - [9] Zhang L, Tang Z J 2004 *Phys. Rev. B* **70** 174306
 - [10] Jonscher A K 1977 *Nature* **267** 673
 - [11] Cordaro J F, Shim Y, May J E 1986 *J. Appl. Phys.* **60** 4186
 - [12] Robertst G I, Crowell C R 1970 *J. Appl. Phys.* **41** 1767
 - [13] Bueno P R, Varela J A, Longo E 2007 *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** 4313
 - [14] Chiou B S, Chung M C 1991 *J. Electron. Mater.* **20** 885
 - [15] Seager C H, Pike G E 1980 *Appl. Phys. Lett.* **37** 747
 - [16] Luo X J, Yang C P, Chen S S, Song X P, Wang H, Bärner K 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 014107

Effect of oxygen content on giant dielectric constant and dielectric process in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ *

Yang Chang-Ping[†] Li Min-Yi Song Xue-Ping Xiao Hai-Bo Xu Ling-Fang

(Faculty of Physics and Electronic Technology, Hubei University, Wuhan 430062, China)

(Received 11 January 2012; revised manuscript received 15 April 2012)

Abstract

Dielectric properties of three different $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic samples sintered, respectively, in vacuum, air and oxygen are investigated. Three plateaus are detected in the dielectric temperature spectra within 10—300 K for all the three samples, meanwhile the three corresponding peaks of the real impedance and imaginary capacitance occur at a certain temperature. However, the sample sintered in vacuum presents a higher dielectric and clearer real impedance and imaginary capacitance peak, which indicates that oxygen concentration and oxygen vacancy have a great influence on the dielectric property of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. The results reveal that the three plateaus observed in the dielectric temperature spectra come from the grain, grain boundary and the oxygen vacancy sitting in grain boundary, respectively. The analysis of dielectric spectra indicates that the activation energy of the grain is related to the sintering atmosphere and the oxygen vacancy results in a variable-range-hopping conductivity and polarization for the grain. The activation energy of oxygen vacancy trapper is about 0.46 eV and is nearly independent of sintering atmosphere. The high dielectric constant at low-frequency or high temperature is caused by oxygen vacancy trapping carriers in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Keywords: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, colossal dielectric constant, oxygen vacancy, trapping states

PACS: 77.22.-d, 78.20.Ci

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11074067, 11174073), and the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No. NCET-08-0674).

† E-mail: cpyang@hubu.edu.cn