

NaCu₃Ti₃NbO₁₂ 和 NaCu₃Ti₃SbO₁₂ 陶瓷的巨介电性质及 NaCu₃Ti₃SbO₁₂ 陶瓷的低介电损耗特性

郝文涛^{1,2}, 徐攀攀³, 张家良³, 曹恩思^{1,2}, 彭 华^{1,2}

(1. 太原理工大学 新型传感器与智能控制教育部重点实验室, 太原 030024; 2. 太原理工大学 物理与光电工程学院, 太原 030024; 3. 山东大学 物理学院, 济南 250100)

摘 要: 利用传统的固相反应工艺制备了 NaCu₃Ti₃NbO₁₂ 和 NaCu₃Ti₃SbO₁₂ 陶瓷, 对它们的介电性质和晶格结构进行了研究。结果显示, 两种陶瓷都存在低频介电常数高于 7×10^3 的巨介电行为; 在室温或者更低温度下, 两种陶瓷的介电频谱(40 Hz~110 MHz)的实部只出现一个介电弛豫, 而更高温度下的介电频谱的实部则会有两个介电弛豫; XRD 结果显示两种陶瓷中都含有少量的 CuO 第二相。这些实验结果能用 CCTO 陶瓷中的内阻挡层电容效应解释。NaCu₃Ti₃SbO₁₂ 陶瓷的室温介电损耗在 40 Hz 到 7 kHz 的宽频率范围内低于 0.05, 并且其 1 kHz 的介电损耗在 -50~80℃ 的宽温度范围内低于 0.05, 这对于实际应用有重要意义。

关 键 词: NaCu₃Ti₃NbO₁₂; NaCu₃Ti₃SbO₁₂; 巨介电性质; 内阻挡层电容效应

中图分类号: TM283 文献标识码: A

Giant Dielectric-permittivity Property of NaCu₃Ti₃NbO₁₂ and NaCu₃Ti₃SbO₁₂ Ceramics and Low Dielectric Loss in NaCu₃Ti₃SbO₁₂ Ceramics

HAO Wen-Tao^{1,2}, XU Pan-Pan³, ZHANG Jia-Liang³, CAO En-Si^{1,2}, PENG Hua^{1,2}

(1. Key Laboratory of Advanced Transducers and Intelligent Control Systems, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 3. School of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: NaCu₃Ti₃NbO₁₂ and NaCu₃Ti₃SbO₁₂ ceramics were prepared by the conventional solid state reaction method, and their dielectric properties and crystalline structure were investigated. It was found that they were quite similar with the CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics, showing giant dielectric-permittivity properties with ϵ' larger than 7×10^3 . Within the measuring frequency range of 40 Hz~100 MHz, a single dielectric relaxation with the characteristic frequency around 1 MHz was detected at room temperature or below whereas an additional one in low frequency region is also observed at high temperatures. Furthermore, the existence of CuO secondary phase was confirmed by X-ray diffraction. In general, the results can be explained by the similar mechanism of internal barrier layer capacitance effect which was formerly proposed for CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. Here, it is worthy pointing out that the $\tan\delta$ of NaCu₃Ti₃SbO₁₂ ceramics is lower than 0.05 in a large frequency range from 40 Hz to 7 kHz, and the $\tan\delta$ at 1 kHz is lower than 0.05 in a large temperature range of -50℃ to 80℃ at 1 kHz, which is a desirable characteristic for practical applications.

Key words: NaCu₃Ti₃NbO₁₂; NaCu₃Ti₃SbO₁₂; giant dielectric-permittivity phenomena; internal barrier layer capacitance effect

现代科学技术要求电容器、滤波器、谐振器等重要的电容性电子器件向高性能化和微型化方向进一步发展, 因此高介电材料变得越发的重要。近年来, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) 因为其特殊的巨介电性受到研究者们广泛关注^[1-9]。该材料不论单晶还是陶瓷形态都呈现出异常高的介电常数, 并且其低频介电常数 ϵ' 在很宽的温度范围(100~380 K)内几乎不随温度变化^[1-3]。然而随着测试温度降低或测试频率升高, ϵ' 会急剧下降至约 100 左右, 呈现类 Debye 型弛豫特征^[2-3]。但是, 中子粉末衍射、高分辨 X 射线衍射以及拉曼谱、热膨胀系数和比热的测量都表明 CCTO 在 20~600 K 的温度范围内没有任何结构相变的发生^[1-2]。

为了解释 CCTO 材料中观察到的不同寻常的巨介电行为, 研究者们已经从内在机制和外在机制两个方面提出多种可能的解释, 但目前还存在着很大争议^[1-9]。目前大家普遍接受的观点是 Sinclair 等提出的 CCTO 陶瓷的巨介电性质起源于内部阻挡层电容效应 (IBLC) 的机制解释。Sinclair 等利用复阻抗谱方法对 CCTO 陶瓷进行了研究, 认为 CCTO 陶瓷内部电学性质是不均匀的, 晶粒的电导率较高、是半导电性的, 晶界的电阻率较高、是绝缘性的, 半导性的晶粒和绝缘性的晶界共同作用使 CCTO 陶瓷形成了很大的表观介电常数^[4,7]。在这一机制解释中, 氧缺陷、CuO 第二相的析出以及 Ti^{4+} 与 Cu^{2+} 离子的变价对于形成内阻挡层电容效应起了重要的作用^[4,7,10-18]。已知的化学组分和晶体结构都与 CCTO 很类似的氧化物多达 30 余种, 这类氧化物可以用化学组分式 $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (A 为 Ca、Sr、Cd、 $\text{Bi}_{2/3}$ 、 $\text{La}_{2/3}$ 、 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}$ 、 $\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2}$ 或其它稀土元素) 表示。基于内阻挡层电容效应的机制解释, 巨介电性质应该在这些氧化物中也普遍存在。有趣的是, 最近确实在多种 CCTO 型氧化物中发现了巨介电行为, 如 $\text{SrCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 和 $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ^[19-22]。

另一方面, 虽然有文献报道 $\text{NaCu}_3\text{Ti}_3\text{NbO}_{12}$ (NCTNO) 和 $\text{NaCu}_3\text{Ti}_3\text{SbO}_{12}$ (NCTSO) 具有同 CCTO 相似的类型钙钛矿晶格结构^[1,23-25], 但是却很少有其介电性质方面的报道。与 CCTO 相比, 它们在化学组成上既有很大的相似之处, 又有明显的不同。很显然, 这两种氧化物已经不能用化学组分式 $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 来描述。与 CCTO 相比, 全部的二价 Ca 元素和四分之一的四价 Ti 元素被一价的 Na 元素和五价 Nb 或者 Sb 元素替代。所以, 对 NCTNO 和 NCTSO 陶瓷的介电性质和相关机制进行研究对于系统的认识具有类型钙钛矿晶格结构的 CCTO 类氧化

物陶瓷的物理性质是十分必要的。因此, 本研究利用传统的固相反应工艺制备了 NCTNO 和 NCTSO 陶瓷样品, 考察了它们的电学行为, 并推断它们的巨介电行为起源于内阻挡层电容效应。

1 实验

本实验中采用分析纯度的 Na_2CO_3 (99.8%)、 CaCO_3 (99.0%)、 TiO_2 (99.8%)、 Sb_2O_3 (99.9%) 和 Nb_2O_5 (99.5%) 为初始原料, 利用传统的固相反应工艺制备了 NCTNO 和 NCTSO 陶瓷样品。首先, 按化学计量比精确称量, 将称好的各种原料装入放有氧化锆球的尼龙罐中, 按照特定比例加入酒精, 用行星式球磨机球磨 12 h 后倒出浆料。浆料烘干后压制成 $\phi 30 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的圆片, 在 950°C 下预烧 8 h, 使其发生充分的化学反应。将预烧合成好的大片粉碎研磨, 再进行 12 h 球磨后倒出浆料, 浆料烘干后加入聚乙烯醇 (PVA) 粘结剂造粒, 在 180 MPa 的压力下压成 $\phi 15 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的圆片, 然后 650°C 保温 30 min 排胶。最后, 分别在 1020°C 和 1050°C 温度下烧结 10 h 得到 NCTNO 和 NCTSO 陶瓷样品。

利用 XRD 分析仪 (MSAL-XD2) 分析陶瓷样品的晶体结构; 对于电学性质测量的陶瓷样品, 表面抛光后用烧渗法 (575°C 保温 20 min) 被覆了银电极。利用 Agilen 4294A 型阻抗分析仪在 -150°C 至 250°C 的温度范围内测量陶瓷样品的介电频谱和复阻抗谱。其中, 室温下的测试频率范围为 40 Hz~100 MHz, 其它温度条件下的测试频率范围为 40 Hz~10 MHz。

2 结果与讨论

图 1 给出了 NCTNO 和 NCTSO 陶瓷样品室温下 40 Hz~110 MHz 的介电频谱。可以看出这两种陶瓷样品在 100 kHz 以下都具有大于 7.0×10^3 的巨介电常数 ϵ' 。当频率高于 100 kHz 时, 两种陶瓷样品的 ϵ' 急剧下降, ϵ'' 会出现一个峰值与之对应。可见它们的介电频谱同之前报道的 CCTO 陶瓷的介电频谱是十分类似的^[4,7,9,22]。但是, 如图 1(c) 所示, NCTNO 和 NCTSO 陶瓷样品的介电损耗要远低于 CCTO 陶瓷, 这在实际应用中是个十分重要的指标^[7,10-12,26]。特别是 NCTSO 陶瓷样品, 它的介电损耗在 40 Hz~7 kHz 的宽频率范围内低于 0.05。

图 2 给出了 NCTNO 和 NCTSO 陶瓷样品不同温度下的介电频谱, 图 3 给出了这两种陶瓷样品典型频率下的介电温谱。在低温区间, 介电频谱的实

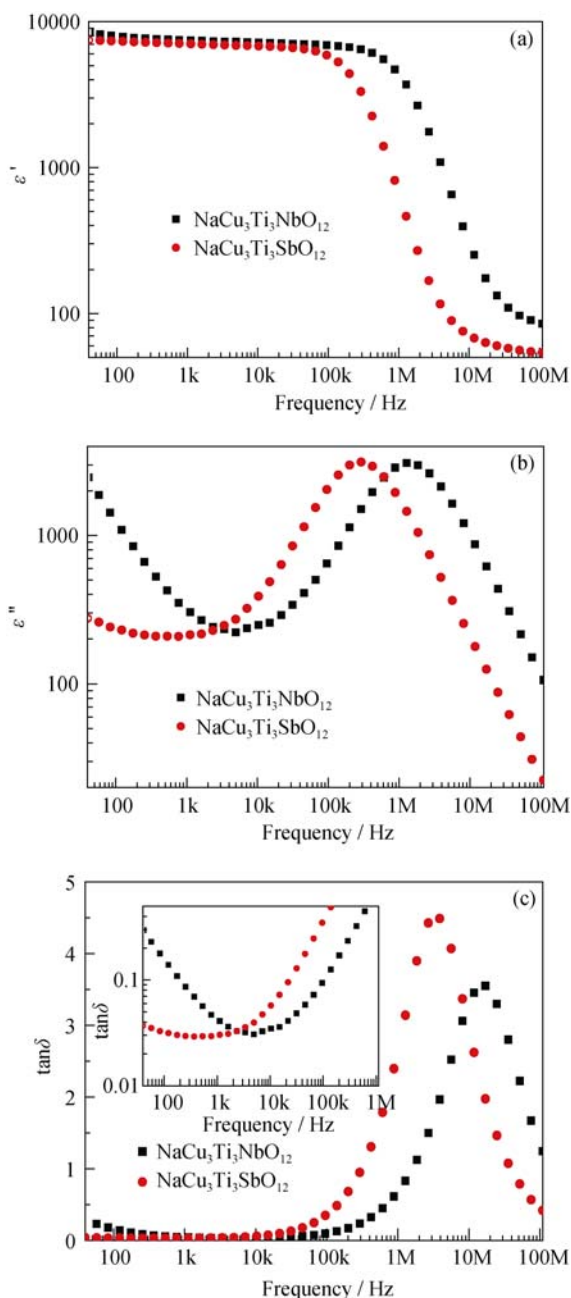


图 1 NCTNO 和 NCTSO 陶瓷样品室温下的介电频谱
Fig. 1 Dielectric dispersion spectra of NCTNO and NCTSO ceramics, measured at room temperature
(a) Real part ϵ' ; (b) Imaginary part ϵ'' ; (c) Dielectric loss $\tan\delta$

部只能看到一个介电弛豫, 与此对应, 在介电频谱上有一个台阶式的变化。随着测试温度的升高, 介电频谱上的介电弛豫特征频率向高频方向移动; 随着测试频率的增加, 介电频谱上的特征温度向高温方向移动。在室温及以上温度区间, 10 kHz 以下的介电频谱的实部上出现了另一个介电弛豫, 特征频率也随着测试温度的升高而升高; 与此相对应, 介电频谱上又出现了另外一个台阶式的变化。总体说来, NCTNO 和 NCTSO 陶瓷样品的介电性质温度依存行为同之前在 CCTO 陶瓷样品中发现的相关行

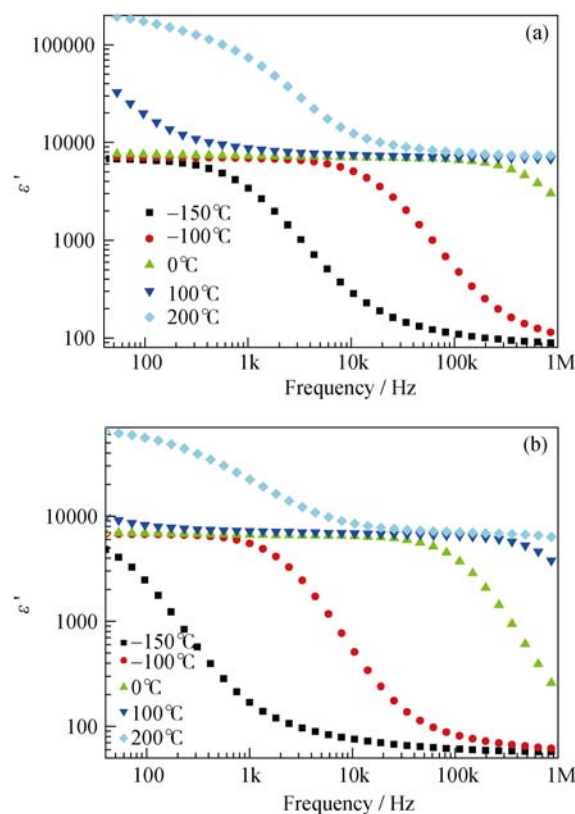


图 2 NCTNO(a)和NCTSO(b)陶瓷样品不同温度下的介电频谱
Fig. 2 Dielectric dispersion change with temperature of NCTNO ceramic (a) and NCTSO ceramic (b)

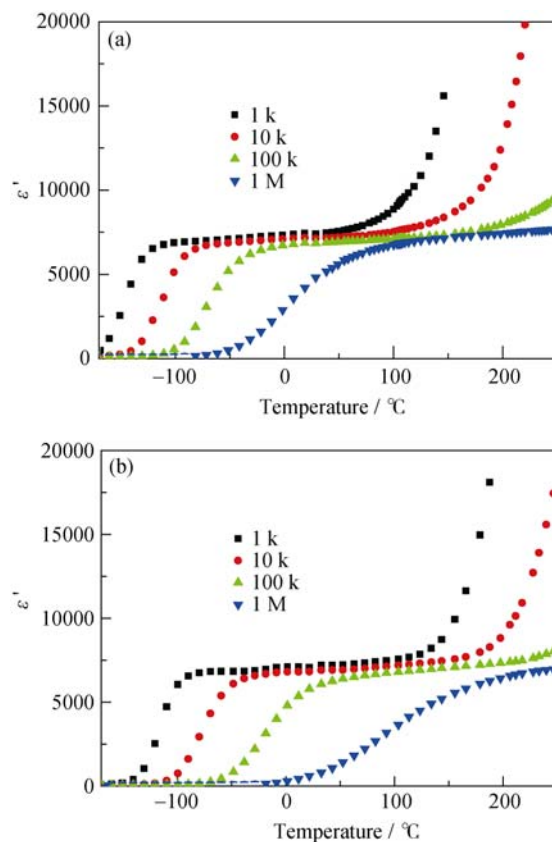


图 3 NCTNO(a)和NCTSO(b)陶瓷样品典型频率下的介电频谱
Fig. 3 Temperature dependence of ϵ' for (a) NCTNO ceramic and (b) NCTSO ceramic at some typical frequencies

为十分类似^[2,4,7,17,19,25,27]。由于 NCTSO 陶瓷样品室温下出现低介电损耗, 因而又测试了介电损耗随温度变化的情况。如图 4 所示, 其 1 kHz 的介电损耗在 -50~80℃ 的宽温度范围内低于 0.05。

图 5 给出了 NCTNO 和 NCTSO 陶瓷样品的 XRD 图谱。与 CCTO 相同, 这两种陶瓷样品的主相的晶格结构都是体心立方, 在空间点群中属于 $\text{Im}3$ 点群。经过计算, NCTNO 和 NCTSO 陶瓷样品的晶格常数分别为 0.7422 和 0.7400 nm, 这些结果与文献报道相吻合^[23-24]。需要特别指出的是, 在 X 射线衍射图谱中, 这两种氧化物陶瓷样品中都发现了 CuO 第二相的析出。

进一步讨论 NCTNO 和 NCTSO 陶瓷中巨介电性质的起因机制。关于 CCTO 陶瓷, 目前普遍认为它的巨介电性质起源于由半导性的晶粒和绝缘性的晶界共同作用形成的内阻挡层电容效应。在 CCTO 陶瓷的内部阻挡层电容效应中, CuO 第二相的析出对于形成高阻态的晶界起了重要的作用^[10,13,15]。而对于半导化的晶粒的形成, 目前主要有三种解释。

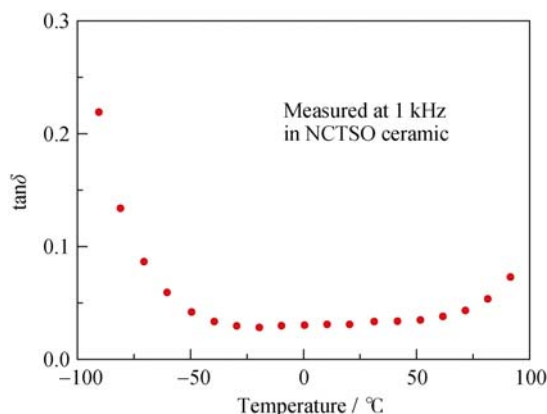


图 4 NCTSO 陶瓷样品的介电损耗随温度的变化

Fig. 4 Temperature dependence of $\tan\delta$ at 1 kHz for NCTSO ceramic

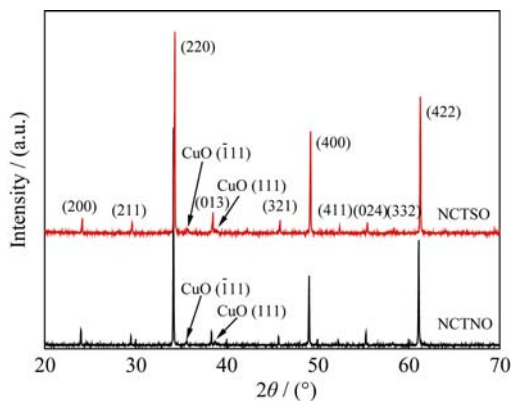


图 5 NCTNO 和 NCTSO 陶瓷样品的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of NCTNO and NCTSO ceramics

一种解释是基于氧元素的缺失, 它认为在陶瓷样品烧结的过程中, 少量的氧元素从晶格中缺失而导致形成了电子型载流子^[4,28]。另一种解释认为陶瓷样品在高温下烧结的过程中, 部分 Cu^{2+} 变成了 Cu^+ , 而少量的 Ti^{4+} 进入 Cu 位来维持电荷的平衡。在冷却过程中, Cu^+ 再次被氧化成为 Cu^{2+} , 而进入 Cu 位的 Ti^{4+} 也发生了一系列的氧化还原作用而形成 Ti^{3+} 来维持电荷平衡^[14,17,28]。第三种解释认为是由于电子在 Cu^{2+} 和 Cu^{3+} 之间跳跃传导引起的^[13,15]。这之间还存在着较大的争议, 但是由于在实验上测得了 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ 或 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ 变价的存在^[12,28-30], 所以大家更为接受后两种机制解释。之前实验结果表明, 通过 XRD 分析, 在 NCTNO 和 NCTSO 陶瓷样品直接检测到了 CuO 第二相的存在。为了进一步确定这两种陶瓷的载流子的类型, 测试了其 Seeback 系数。结果显示, 同 CCTO 陶瓷类似, 这两种陶瓷样品的 Seeback 系数都呈现负值, 表明这两种陶瓷和 CCTO 陶瓷的载流子类型都是电子型的。考虑到它在化学组成和晶体结构上的相似性, 可以认为 NCTNO 和 NCTSO 陶瓷中的传导机制应该同 CCTO 陶瓷中的传导机制类似。因此, 可以推断 NCTNO 和 NCTSO 陶瓷中的巨介电性质起源于同 CCTO 陶瓷的巨介电性质相似的内阻挡层电容效应。

3 结论

利用传统的固相反应工艺制备了 NCTNO 和 NCTSO 陶瓷样品, 并测试了它们的晶格结构和介电性质。这两种氧化物陶瓷样品中都观测到了异常大的介电常数, 并且它们具有同之前文献报道的 CCTO 陶瓷的高介电性质类似的性质。特别是, 利用 XRD 分析在这些陶瓷样品中都直接观测到了 CuO 第二相的析出。这些结果能用之前对于 CCTO 陶瓷提出的其高介电性质起源于内阻挡层电容效应的机制很好地解释。

参考文献:

- [1] Subramanian M A, Li D, Duan N, *et al.* High dielectric constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ phases. *J. Solid State Chem.*, 2000, **151**(2): 323-325.
- [2] Ramirez A P, Subramanian M, Gardel M, *et al.* Giant dielectric constant response in a copper-titanate. *Solid State Comm.*, 2000, **115**(5): 217-220.
- [3] Homes C C, Vogt T, Shapiro S M, *et al.* Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide. *Science*, 2001,

- 293(5530):** 673–676.
- [4] Sinclair D C, Adams T B, Morrison F D. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: one-step internal barrier layer capacitor. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80(12)**: 2153–2155.
 - [5] Zhou Xiao-Li, Du Pei-Yi. Effects of preparation on giant dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *J. Inorg. Mater.*, 2005, **20(2)**: 484–488.
 - [6] Yang Yan, Li Sheng-Tao. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by co-precipitation method. *J. Inorg. Mater.*, 2010, **25(8)**: 835–839.
 - [7] Adams T B, Sinclair D C, West A R. Giant barrier layer capacitance effects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Adv. Mater.*, 2002, **14(18)**: 1321–1323.
 - [8] Cohen M H, Neaton J B, He L, *et al.* Extrinsic models for the dielectric response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *J. Appl. Phys.*, 2003, **94(5)**: 3299–3306.
 - [9] Lunkenheimer P, Fichtl R, Ebbinghaus S G, *et al.* Nonintrinsic origin of the colossal dielectric constants in CCTO. *Phys. Rev. B*, 2004, **70(17)**: 172102.
 - [10] Fang T T, Shiao H K. Mechanism for developing the boundary barrier layer of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **87(11)**: 2072–2099.
 - [11] Bender B A, Pan M J. The effect of processing on the giant dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Mater. Sci. Eng. B*, 2005, **117(3)**: 339–347.
 - [12] Ni L, Chen X M, Liu X Q, *et al.* Microstructure-dependent giant dielectric response in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Solid State Commun.*, 2006, **139**: 45–50.
 - [13] Capsoni D, Bini M, Massarotti V, *et al.* Role of doping and CuO segregation in improving the giant permittivity of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *J. Solid State Chem.*, 2004, **177(12)**: 4494–4500.
 - [14] Li J, Subramanian M A, Rosenfeld H D, *et al.* Clues to the giant dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ in the defect structure of $\text{SrCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Chem. Mater.*, 2004, **16(25)**: 5223–5225.
 - [15] Fang T T, Mei L T, Ho H F. Effects of Cu stoichiometry on the microstructure, barrier-layer structures, electrical conduction, dielectric responses, and stability of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Acta Mater.*, 2006, **54(10)**: 2867–2875.
 - [16] Fang T T, Mei L T. Evidence of Cu deficiency: a key point for the understanding of the mystery of the giant dielectric constant in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90(2)**: 638–640.
 - [17] Li M, Feteira A, Sinclair D C, *et al.* Influence of Mn doping on the semiconducting properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**: 232903.
 - [18] Romero J J, Leret P, Rubio-Marcos F, *et al.* Evolution of the intergranular phase during sintering of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2010, **30**: 737–742.
 - [19] Ferrarelli M C, Adams T B, Feterira A, *et al.* High intrinsic permittivity in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**: 212904.
 - [20] Zuo R Q, Feng L X, Yan Y Y, *et al.* Observation of giant dielectric constant in $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Solid State Commun.*, 2007, **138**: 91–96.
 - [21] Szwagierczak D. Dielectric behavior of $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic and thick films. *J. Electroceram.*, 2009, **23**: 56–61.
 - [22] Hao W T, Zhang J L, Tan Y Q, *et al.* Giant dielectric-permittivity phenomena of compositionally and structurally $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -like oxide ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, **92**: 2937–2943.
 - [23] Bochu B, Deschizeaux M N, Joubert J C, *et al.* Synthèse et caractérisation d'une série de titanates pérovskites isotopes de $[\text{CaCu}_3](\text{Mn}_4)\text{O}_{12}$. *J. Solid State Chem.*, 1979, **29**: 291–298.
 - [24] Subramanian M A, Sleight A W. $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ perovskites: high dielectric constants and valence degeneracy. *Solid State Sci.*, 2002, **4**: 347–351.
 - [25] Zhang J L, Zheng P, Wang C L, *et al.* Dielectric dispersion of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics at high temperatures. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87(14)**: 142901.
 - [26] Feng L X, Tang X M, Yan Y Y, *et al.* Decrease of dielectric loss in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by La doping. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2006, **203(4)**: R22–R24.
 - [27] Shao S F, Zhang J L, Zheng P, *et al.* Microstructure and electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2006, **99(8)**: 084106.
 - [28] Zhang L, Tang Z J. Polaron relaxation and variable-range-hopping conductivity in the giant-dielectric-constant material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Phys. Rev. B*, 2004 **70**: 174306.
 - [29] Wang C, Zhang H J, He P M, *et al.* Ti-rich and Cu-poor grain-boundary layers of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ detected by X-ray photoelectron spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**: 052910.
 - [30] Ni L, Chen X M. Dielectric relaxations and formation mechanism of giant dielectric constant step in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**: 122905.