

CaCu₃ Ti_{4+x} O_{12+2x} 陶瓷的电学性能

薛 昊,熊兆贤

(厦门大学材料学院,厦门 361005)

摘要:采用传统的固相合成方法在 1100 ℃,保温 3 h制备了不同 Ti含量的 CaCu₃ Ti_{4+x} O_{12+2x}陶瓷 (x = -0.5, -0.2, 0, 0.2, 0.5)。通过 XRD分析了 CCTO的相组成;在 -20 ~ 100 ℃ 温度范围内、500 Hz ~ 1 MHz的频率范围测量了 CaCu₃ Ti_{4+x} O_{12+2x}陶瓷的介电特性和阻抗特性。Ti的化学计量变化明显的影响了 CCTO陶瓷的电学性能,系统对比发现 Ti的含量偏离 CaCu₃ Ti₄ O₁₂的化学计量比,会显著的降低 CCTO陶瓷的介电常数,同时增加介电损耗。

关键词: CCTO; Ti化学计量比;介电常数;介电损耗

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2009) S1-0133-04

Electrical Properties of CaCu₃ Ti_{4+x} O_{12+2x} Ceramics

XUE Hao, XIONG Zhao-xian

(College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: CaCu₃ Ti_{4+x} O_{12+2x} series ceramics with different Ti stoichiometry were prepared by conventional solid-state reaction method under sintering temperature of 1100 ℃ for 3 h. Phase structures were examined X-ray diffraction. Dielectric properties and complex impedances were investigated within the frequency range of 500 Hz-1 MHz over the temperature region from -20 ℃ to 100 ℃. The Ti stoichiometry influenced the electrical behavior of CCTO ceramics evidently. When Ti content deviated the stoichiometry of CaCu₃ Ti₄ O₁₂, the dielectric constant would decrease obviously and dielectric loss would increase in a certain extent.

Key words: CCTO; Ti stoichiometry; dielectric constant; dielectric loss

1 引 言

类钙钛矿型 CaCu₃ Ti₄ O₁₂ (CCTO)在室温下具有高达 10⁴ ~ 10⁵的相对介电常数且在 100 ~ 600 K的温度范围内具有很好的温度稳定性。这样的独特的性能使 CCTO近年来受到了广泛的关注^[1-3]。目前,对于 CCTO的特异介电性能,其原理还有很多争议,但普遍认为,这种特异介电性能不是 CCTO本征的,而是与其特殊的微观结构密切相关。通过理论计算和阻抗谱测量分析,CCTO的高介电常数可能是源于内边界层电容效应^[4]。但这种效应尚无法解释在单晶 CCTO中存在高介电常数现象,有关学者提出了在单晶中存在其他类型的绝缘层结构,促使 CCTO单晶也表现出了巨介电常数的效应^[5]。对于 CCTO陶瓷,晶界作为绝缘势垒层的观点已经被广泛接受,对于单晶 CCTO,最近已经有相关研究提出在晶格内存在相关的畴,但目前还没有确切的证据来说明这种畴是否具有阻挡层结构。CCTO的介电性能和微观的缺陷是密切相关的,这其中包括晶粒内部的半导化和阻挡层的绝缘性。因此掺杂物的引入对于 CCTO的性能会产生显著的影响。同

基金项目:福建省自然科学基金(Na 2008J0167);新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室开放基金

作者简介:薛 昊(1978-),男,辽宁省人,博士。E-mail: xuehao@xmu.edu.cn

时与其性能密切相关的是 CCTO 中的变价元素的化合态, Cu 元素和 Ti 元素是 CCTO 中的显著的多价态元素, 因此在 Cu 和 Ti 元素的化学计量比将会对 CCTO 产生相关效应, 对于 Cu 元素的化学计量比的变化, 有关人员已经做过系统的研究, 并将化学计量比和化学态相结合, 阐述了 Cu 元素对于 CCTO 的巨介电效应的显著影响。而对于 Ti 元素, 相关研究却很少, 而 Ti 元素的化学计量比变化势必会对 CCTO 晶格中的电学结构产生影响, 从而直接或间接的对介电性能产生影响。通过对 CCTO 中 Ti 的化学计量比变化对结构和性能的影响的研究, 对深入理解 CCTO 的巨介电效应的机理具有积极的作用。

本文对不同 Ti 元素化学计量比的 CCTO 陶瓷的结构、组成和性能进行了分析, 讨论 Ti 元素的不同含量对 CCTO 的结构和性能的影响关系。

2 实 验

采用 CuO, CaCO₃ 和 TiO₂ 为原料, 通过传统固相反应方法合成 CaCu₃Ti_{4+x}O_{12+2x} ($x = -0.5, -0.2, 0, 0.2, 0.5$; 编号分别为 CCTO1, CCTO2, CCTO3, CCTO4, CCTO5)。将原料按照相应的化学计量比进行混合球磨后, 在 900 °C 煅烧 2 h 后, 二次球磨后烘干, 通过干压成型获得直径为 10 mm, 厚度为 2 mm 的圆片状生坯, 然后在 1100 °C 下进行烧结, 保温时间为 3 h。

采用 XRD 分析样品的相结构, 采用电化学工作站对样品进行阻抗谱测量, 采用 HP4184 精密电桥进行介电性能测量 (频率范围: 500 Hz ~ 1 MHz, 温度范围: -20 ~ 100 °C)。

3 结果与讨论

图 1 为 CaCu₃Ti_{4+x}O_{12+2x} 样品的 XRD 谱图。从图中可以看出, 样品 CCTO1、CCTO2、CCTO3、CCTO4 的 XRD 谱图中都没有出现第二相的衍射峰, 而样品 CCTO5 则出现了 TiO₂ 的衍射峰, 这说明当 CaCu₃Ti_{4+x}O_{12+2x} 中的 Ti 元素超过一定的含量, 将会在体系中形成 TiO₂ 相, 而当 Ti 元素的含量低于 CaCu₃Ti₄O₁₂ 的 Ti 含量时, 体系仍然保持单一 CCTO 相。

图 2 为不同 Ti 含量的 CaCu₃Ti_{4+x}O_{12+2x} 的介电常数和介电损耗随频率的变化关系图。从图 2 (a) 中可以看出, 当 Ti 的含量偏离了 CaCu₃Ti₄O₁₂ 的化学计量比时, 介电常数便出现了明显的降低, 同时损耗也呈现一定程度的增加。

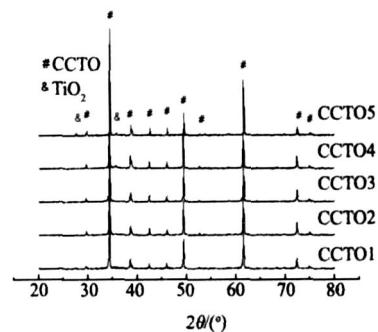


图 1 不同 Ti 含量的 CaCu₃Ti_{4+x}O_{12+2x} 样品 XRD 图

Fig 1 XRD pattern of CaCu₃Ti_{4+x}O_{12+2x}

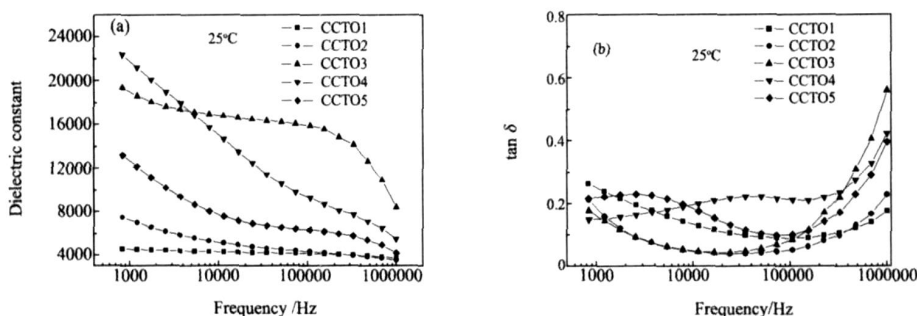


图 2 不同 Ti 含量的 CaCu₃Ti_{4+x}O_{12+2x} 样品的介电常数和介电损耗与频率的关系

Fig 2 The dependence lines on frequency of dielectric properties of CaCu₃Ti_{4+x}O_{12+2x}

样品 CCTO3 (CaCu₃Ti₄O₁₂) 的介电常数-频率关系曲线中, 在一定的频率范围内 (约 3 kHz ~ 200 kHz) 呈现平台化, 即在此频率范围内, 介电常数具有较高频率稳定性, 当 Ti 含量偏高时, 则频率稳定性降低, 而 Ti

含量偏低时,则不会有明显影响,这说明 Ti 含量偏高和偏低对 CCTO 介电性能的影响存在完全不同的机制。

图 3 为不同 Ti 含量的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4+x}\text{O}_{12+2x}$ 的介电性能随温度的变化关系。从图中的曲线的对比可以看出,随着温度的升高,当 Ti 含量偏高时,则温度稳定性降低,介电常数和损耗都呈现随温度增高而显著增高的趋势,当 Ti 含量等于和低于 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的化学计量比时,则表现很好的温度稳定性。

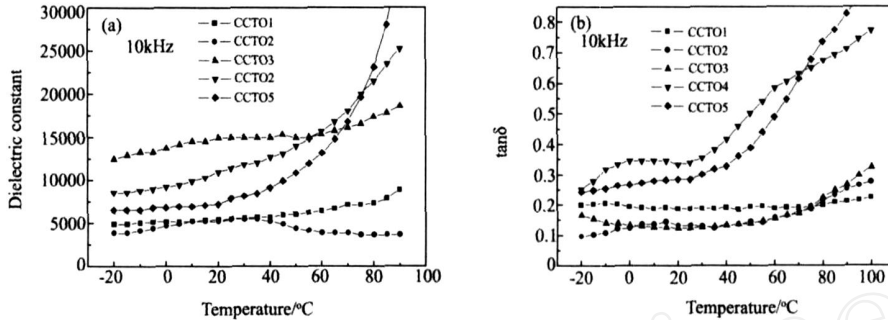


图 3 不同 Ti 含量的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4+x}\text{O}_{12+2x}$ 样品的介电常数和介电损耗与温度的关系

Fig. 3 The dependence curves on temperature of dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4+x}\text{O}_{12+2x}$

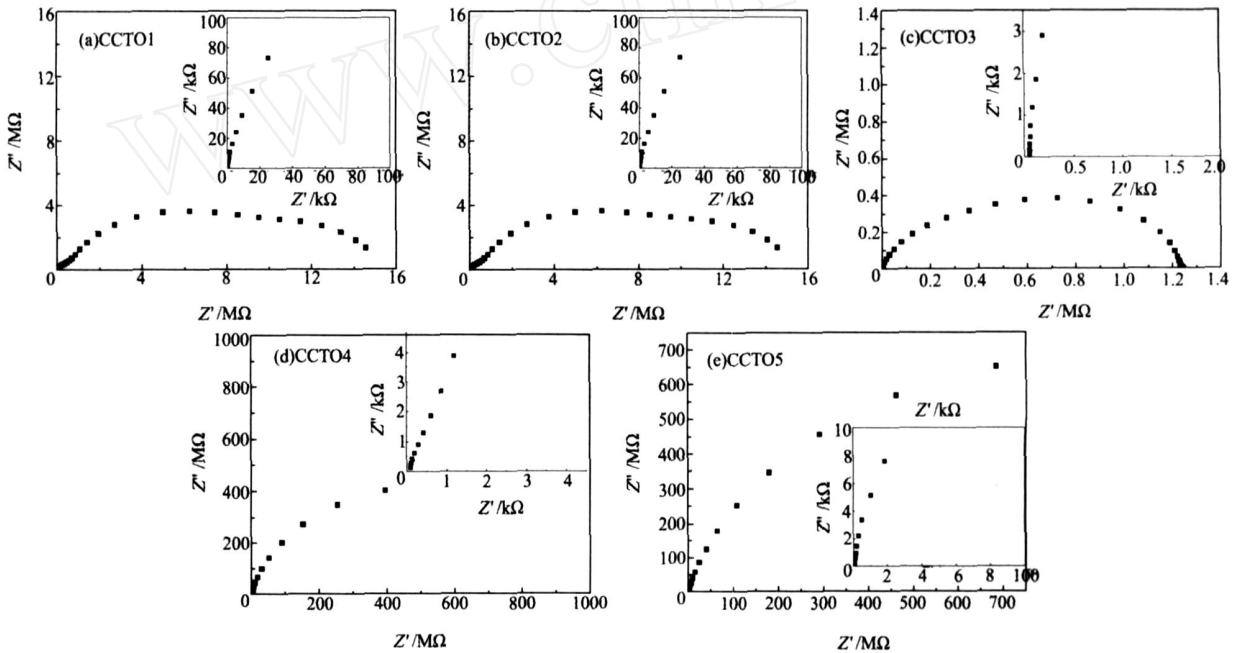


图 4 不同 Ti 含量的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4+x}\text{O}_{12+2x}$ 样品的复阻抗谱

Fig. 4 Complex impedance plots of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4+x}\text{O}_{12+2x}$ with different Ti contents

图 4 是不同 Ti 含量的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4+x}\text{O}_{12+2x}$ 的复阻抗图谱。从图中可以看出,不同 Ti 含量的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4+x}\text{O}_{12+2x}$ 陶瓷样品的阻抗谱出现了显著的不同,重而反映出了当 Ti 含量发生变化时, CCTO 陶瓷内部晶粒境界等元素构成的等效电路结构已经发生了变化,而从目前对 CCTO 高介电性能的普遍接受的边界层电容机制出发,这种等效电路结构的变化与上述介电性能的变化是相关联的。

4 结 论

本文探讨了 Ti 含量的变化对 CCTO 陶瓷的电学性能的影响,当 Ti 的含量低于 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的化学计量比时,体系保持 CCTO 单相组成,当 Ti 含量高于此化学计量比时,则在体系中出现第二相 TiO_2 。通过对介电性能对温度和频率的依赖关系的测量发现,当 Ti 的含量偏离 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的化学计量比的时候,介电常数会

明显的降低,且损耗一定程度增加,而当 Ti 高于和低于此化学计量比时,介电性能对温度和频率的依赖关系呈显著不同。通过复阻抗谱的分析亦发现, Ti 的含量发生变化时, CCTO 陶瓷内部的等效电路结构发生了明显的变化。

参 考 文 献

- [1] Subramanian M A, Dong L, Duan N, et al High Dielectric Constant in $\text{ACu}_3\text{T}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{T}_3\text{FeO}_{12}$ Phases[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2000, **151**(2): 323-325.
- [2] Homes C C, Vogt T, Shapiro S M, et al Optical Response of High-dielectric-constant Perovskite-related Oxide[J]. *Science*, 2001, **293**(5530): 673-676.
- [3] Ramirez A P, Subramanian M A, Gardel M, et al Giant Dielectric Constant Response in a Copper-titanate[J]. *Solid State Communications*, 2002, **115**(5): 217-220.
- [4] He L X, Neaton J B, Cohen M H, et al First-principles Study of the Structure and Lattice Dielectric Response of $\text{CaCu}_3\text{T}_4\text{O}_{12}$ [J]. *Phys Rev B*, 2002, **65**(21): 214112.
- [5] Li J, Sleight A W, Subramanian M A. Evidence for Internal Resistive Barriers in a Crystal of the Giant Dielectric Constant Material $\text{CaCu}_3\text{T}_4\text{O}_{12}$ [J]. *Solid State Communications*, 2005, **135**(4): 260-262.

· 信 息 ·

中国科学院上海硅酸盐研究所在超高温陶瓷的制备与微结构 调控研究中取得重要进展

最近,中国科学院上海硅酸盐研究所张国军研究员带领的课题组在超高温陶瓷的制备与微结构调控方面取得了重要进展,他们与日本物质材料研究机构(National Institute for Materials Science)的 Yoshio Sakka 研究员合作,首次提出并采用强磁场下的注浆成型实现了超高温陶瓷(ZrB_2 , HfB_2)的织构化,为进一步提高超高温陶瓷的性能提供了新的途径。该项研究工作发表在国际著名杂志 *Scripta Mater* 上,审稿人对该工作给予了高度评价。另一篇关于织构化 HfB_2 -SiC 的论文(*Scripta Mater*, 60[10] 913-916(2009)), 审稿人也给予了极高的评价。该项工作已申请中国发明专利一项(200810205213.2)。

过渡金属硼化物陶瓷(ZrB_2 , HfB_2)被认为是超音速飞行器热保护系统中最有潜力的候选材料之一,但是其目前所表现出来的性能还不能满足实际应用的需要。织构化是优化陶瓷材料性能的一种重要途径。 ZrB_2 和 HfB_2 具有六方晶体结构,不同晶面具有不同的原子密度和化学键特征,据此,研究人员预测,这些在晶体结构层次的特征将导致硼化物晶体的各向异性,而织构化则可能实现其在某一方向性能的最优化。为此,研究人员开展了织构化超高温陶瓷的研究。在获得颗粒单分散浆料的基础上,首先通过在强磁场下(12T)注浆成型,然后采用 SPS 烧结手段获得了硼化物颗粒沿 c 轴方向高度取向排列(Lotgering 取向因子 $f > 0.9$)的 ZrB_2 -SiC 和 HfB_2 -SiC 陶瓷。对于 ZrB_2 -SiC 和 HfB_2 -SiC 织构化陶瓷,与 c 轴垂直的(001)面表现出更高的硬度,在高温氧化条件下更容易形成具有保护性的 SiO_2 膜,致使内部 ZrB_2 , HfB_2 的氧化被抑制。硼化物超高温陶瓷织构化后在(001)面所表现出的明显的抗氧化性能优势,将有利于材料潜在性能的最大发挥。这一研究结果在超高温陶瓷领域是首次报道,并为超高温陶瓷的微结构调控和氧化抑制途径提出了新的思路。

(来源:中国科学院上海硅酸盐研究所)