

尖晶石型 CuAl_2O_4 掺杂对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷介电性能的影响

李建英, 侯林林, 贾 然, 高 璐, 武康宁, 李盛涛

(西安交通大学 电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049)

摘 要: 研究了尖晶石型 CuAl_2O_4 掺杂对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷显微结构、介电性能以及松弛特征和缺陷结构的影响。在频率为 $10^{-1}\sim 10^7$ Hz、温度为 153~453 K 的条件下测量了样品的介电性能。研究表明, 适量添加 CuAl_2O_4 , 使样品晶粒尺寸减小并趋于均匀, 击穿场强从 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷样品的 3.0 kV/cm 提高到 13.0 kV/cm, 低频介电损耗减小。介电松弛中的高频松弛过程起源于晶粒本征缺陷的电子松弛过程, 其活化能~0.10 eV 基本不变; 随着 CuAl_2O_4 含量增加, 与界面相关的松弛活化能从 0.50 eV 减小到 0.22 eV, 可能与 CuAl_2O_4 在样品中引入杂质及更复杂的界面有关; 电导活化能从 0.66 eV 增至 0.86 eV, 归因于 CuAl_2O_4 第二相抑制了晶界处的载流子跳跃, 提高了 Schottky 势垒高度。 CuAl_2O_4 掺杂量大于 100mol%, 过量 CuAl_2O_4 会导致样品晶界势垒崩塌, 样品失去非欧姆特性和巨介电性能。

关 键 词: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$; 介电性能; 压敏特性

中图分类号: TM281 文献标识码: A

Influences of CuAl_2O_4 Doping on the Dielectric Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics

LI Jian-Ying, HOU Lin-Lin, JIA Ran, GAO Lu, WU Kang-Ning, LI Sheng-Tao

(State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The influences of CuAl_2O_4 doping on the microstructure and dielectric relaxation of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics were investigated. The dielectric properties were measured in the frequency from 10^{-1} Hz to 10^7 Hz under the temperature from 153 to 453 K. It was found that reduced CCTO grains as well as improved microstructure were achieved by addition of 30mol%–50mol% CuAl_2O_4 . When sintered at 1100°C for 4 h, enhanced electric breakdown field of 13 kV/cm was obtained with 50mol% CuAl_2O_4 addition, while its dielectric loss at low frequency was greatly suppressed. Three energy levels of dielectric relaxation processes were found. It is suggested that energy level 1 eV of ~0.10 eV, corresponding to high frequency relaxation and barely varied with CuAl_2O_4 addition, is attributed to the intrinsic electronic relaxation. Energy level 2 decreased from 0.50 eV to 0.22 eV with increased additional CuAl_2O_4 , possibly resulted from multi impurities and boundaries. The energy level of conduction process rose from 0.66 eV to 0.86 eV with increased CuAl_2O_4 addition, which can be attributed to the block effect of more grain boundaries. In addition, the excessive content CuAl_2O_4 resulted in collapse of grain boundary barrier, leading to the vanish of non-ohmic properties and high dielectric constant.

Key words: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$; dielectric properties; varistor properties

收稿日期: 2015-03-05; 收到修改稿日期: 2015-05-13

基金项目: 国家自然科学基金(51177121, 51221005); 陕西省自然科学基金(2015JM5234)

National Natural Science Foundation of China(51177121, 51221005); Natural Science Foundation Research Project of Shaanxi Province(2015JM5234)

作者简介: 李建英(1972–), 男, 教授. E-mail: lijy@mail.xjtu.edu.cn

钙钛矿结构的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)陶瓷具有巨介电常数($10^4 \sim 10^5$), 在较宽温度范围($100 \sim 380$ K)保持稳定, 且不发生铁相变^[1-3]。另外, CCTO 还表现出一定的非线性 $I-V$ 特性^[4-6]。然而, CCTO 较高的介电损耗(约 $0.1 \sim 0.6$)和较低的击穿场强(约 $1.0 \sim 3.0$ kV/cm)限制了其应用。关于 CCTO 陶瓷巨介电特性的物理机制, 有多种理论解释, 如结构阻挡型铁电松弛^[7]、基于 M-W 极化的电极界面效应^[8]和内部阻挡层电容效应^[9-10]、慢陷阱电荷重排模型^[11]等。目前研究较为成熟的内部阻挡层电容(Internal Barrier-Layer capacitor, IBLC)模型已被最广泛接受。Sinclair 等^[10, 12]通过测量 CCTO 陶瓷在不同温度下的交流复阻抗谱, 并基于 IBLC 模型认为 CCTO 是由半导性的晶粒和绝缘晶界组成。Chung 等^[4]测量了 CCTO 晶粒上和晶粒间(晶界)的微区 $J-E$ 特性, 发现晶粒具有近欧姆特性且电导较大, 晶界存在势垒并表现出非欧姆特性, 解释了 CCTO 陶瓷的压敏特性。

近年来, 研究者通过掺杂第二相来改善 CCTO 陶瓷的性能。常用的第二相氧化物(HfO_2 、 MgO 等)和与 CCTO 结构类似的钛酸盐(MgTiO_3 、 SrTiO_3 、 CaTiO_3 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 等)。Yuan 等^[13]制备了 CCTO-20wt% HfO_2 复相陶瓷, 认为 CCTO 陶瓷中晶粒异常长大完全被压制, 介电常数下降。Yuan 等^[14]用 Sol-Gel 方法合成 CCTO 和 MgTiO_3 粉末, 制备了 CCTO- MgTiO_3 复相陶瓷, 晶粒尺寸减小, 势垒高度基本不变, 击穿场强提高至 12 kV/cm, 这是由于样品单位体积 Schottky 势垒数量增加, 使得击穿场强上升。这些大多通过控制晶粒尺寸和晶界密度来改善 CCTO 陶瓷的介电性能, 若想大幅提高击穿场强, 可以通过提高晶界的绝缘性、Schottky 势垒高度以及减少富铜相在晶界处的积聚来实现。

CCTO 陶瓷的介电性能与材料的显微结构有关^[15-18]。用 X 射线光电子能谱(XPS)和 X 射线衍射(XRD)分析发现 CCTO 在烧结降温过程中容易析出半导性的富铜相, 富铜相主要由 Cu^+ 组成, 同时也含有 Cu^{2+} 和 Cu^{3+} , 可作为烧结助剂促进液相烧结, 使 CCTO 晶粒生长不均匀, 晶界电阻减小, 异常长大的晶粒会对 CCTO 陶瓷的介电性能产生巨大影响^[19-20]。我们前期研究采用液相共沉淀法在 CCTO 中掺杂适量的 Al_2O_3 , Al_2O_3 和富铜相在样品的晶界区域反应, 原位生成了尖晶石型 CuAl_2O_4 。 Al_2O_3 掺杂量为 50mol% 的样品电导过程受到抑制, 低频损耗减小, 击穿场强提高至 21 kV/cm^[21-22]。在此基础上, 本工作直接将 CuAl_2O_4 作为第二相添加到 CCTO 中制备复相陶瓷, 研究样品介电性能和非线性 $J-E$ 特性随

CuAl_2O_4 含量的变化规律, 结合显微观察, 探讨 CuAl_2O_4 对 CCTO 陶瓷性能和松弛机理的影响。

1 实验方法

通过混合 CCTO 和 CuAl_2O_4 粉体制备了 CCTO- $x\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ($x=0$ 、30mol%、50mol%、100mol%、200mol%)复相陶瓷。以高纯的 CaCO_3 (99.0%)、 CuO (99.0%)和 TiO_2 (99.0%)为原料, 按化学计量比混合置于无水乙醇中球磨 12 h, 烘干后在 950°C 煅烧 10 h, 得到 CCTO 粉体。以去离子水为溶剂, 按化学计量比称取化学纯的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 配置成溶液, 并逐滴加入 NaOH 溶液, 直至混合液呈碱性且产生沉淀; 加热至 100°C 并恒温搅拌 1 h, 将沉淀抽滤洗涤, 烘干碾碎后在 950°C 煅烧 4 h, 得到 CuAl_2O_4 粉体^[23]。按配比混合 CCTO 和 CuAl_2O_4 粉体, 经球磨、干燥和造粒后得到所需复相陶瓷粉体。将该粉体造粒后压制成 $\phi 12 \text{ mm} \times 1.6 \text{ mm}$ 的圆片生坯, 在 1100°C 下分别烧结 4 h 和 10 h 得到陶瓷样品。

利用 X 射线衍射仪(Regaku D/MAX IIIB)分析了样品的物相组成, 采用扫描电子显微镜(SEM, Jeol JSM-6390A)观察样品表面显微形貌。打磨样品、溅射金电极用以测量样品的电学性能, 采用直流稳压源(WJ10001D)和多功能数字表(HP34401A)测量室温下样品的 $J-E$ 特性; 采用 Novocontrol 宽频介电谱仪与阻抗谱仪在频率为 $10^{-1} \sim 10^7$ Hz、温度为 $153 \sim 453$ K 的条件下测量样品的介电性能。

2 结果与讨论

2.1 相组成与显微形貌

1100°C 下烧结 4 h 的 CuAl_2O_4 样品和 CCTO- $x\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ($x=0$ 、30mol%、50mol%、200mol%)陶瓷样品的 XRD 图谱如图 1(a)所示, 结果显示, 在 CCTO 陶瓷样品和 CuAl_2O_4 样品中分别存在钙钛矿 CCTO 相和尖晶石 CuAl_2O_4 相, 而复相陶瓷样品中同时存在上述两相。随着 CuAl_2O_4 添加量的增加, CuAl_2O_4 相对应的衍射峰强度逐渐增强。图 1(b)为添加 200mol% CuAl_2O_4 的样品抛光热腐蚀后的 BSEM 形貌照片, 可观察到样品中存在两类不同形状的晶粒, 即等轴晶粒(A)和形状尖锐的晶粒(B)。表 1 为图 1(b)中对应测试点的 EDS 能谱测量结果, 结合 XRD 测试结果, 等轴晶粒 A 主要成分为 CCTO, 同时存在少量的 Al 元素; 而形状尖锐的晶粒 B 富含大

量的 Al 元素, 是以 CuAl_2O_4 存在的第二相。

为了分析 CuAl_2O_4 掺杂对 CCTO 陶瓷显微形貌的影响, 通过 SEM 观察了不同组分 CCTO- $x\text{CuAl}_2\text{O}_4$ 陶瓷的表面形貌, 如图 2 所示。在 1100°C 烧结 4 h (图 2(a)) 和 10 h (图 2(b)) 的 CCTO 陶瓷样品均出现晶粒异常长大现象, 晶粒尺寸分布范围较大, 分别为 $2\sim 30\ \mu\text{m}$ 和 $2\sim 50\ \mu\text{m}$; 从图 2(c) 和 2(d) 可以看出, 掺杂 CCTO-50mol% CuAl_2O_4 陶瓷样品的晶粒基本小于 $10\ \mu\text{m}$, 且尺寸分布均匀。另外, 从图 2 可以看出烧结时间为 10 h 的样品晶粒尺寸大于烧结 4 h 的样品。上述现象说明, 适量的 CuAl_2O_4 (30mol%~50mol%) 作为第二相添加到 CCTO 陶瓷中, 阻碍了

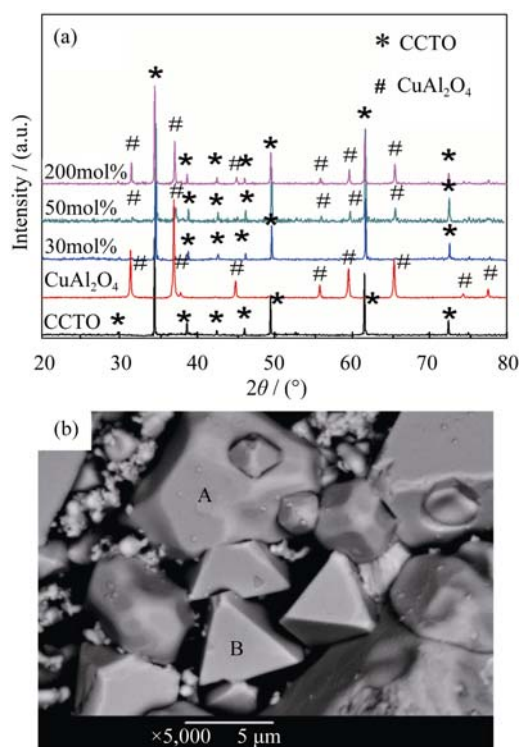


图 1 1100°C 烧结 4 h 的 CCTO- $x\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ($x=0$, 30mol%, 50mol%, 200mol%) 陶瓷样品和 CuAl_2O_4 样品的 XRD 图谱(a), $x=200\text{mol}\%$ 样品的 BSEM 照片(b)

Fig. 1 XRD patterns of CCTO- $x\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ($x=0$, 30mol%, 50mol%, 200mol%) composite ceramics and CuAl_2O_4 samples sintered at 1100°C for 4 h (a) and BSEM image of sample with 200mol% CuAl_2O_4 (b)

表 1 图 1(b) 中测试点的 EDS 能谱结果

Table 1 EDS results for the marked points in Fig. 1(b)

Element /at%	A	B
O	10.54	13.53
Al	2.84	27.91
Ca	10.68	6.55
Ti	38.93	10.90
Cu	37.01	41.11

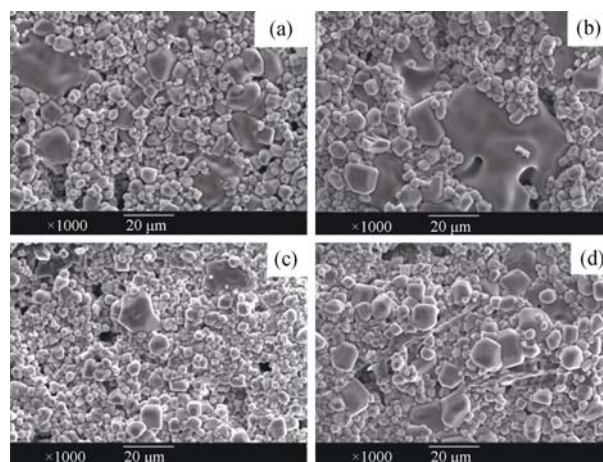


图 2 不同组分和烧结条件下 CCTO- $x\text{CuAl}_2\text{O}_4$ 陶瓷的 SEM 照片
Fig. 2 SEM image of CCTO ceramics

CCTO ceramics sintered at 1100°C for 4 h (a) and 10 h (b); CCTO-50mol% CuAl_2O_4 ceramics sintered at 1100°C for 4 h (c) and 10 h (d)

CCTO 晶粒的直接接触, 第二相的钉扎作用影响了烧结时的传质过程和晶界迁移, 从而抑制了 CCTO 大晶粒生长, 使晶粒尺寸趋于均匀。延长烧结时间使得样品在晶界处容易析出更多富铜相, 而富铜相可作为烧结助剂促进液相烧结, 导致晶粒出现较宽的尺寸分布^[19-20]。

2.2 J-E 特性和介电性能

对压敏陶瓷来说, 伏安特性由 $I=(U/C)^\alpha=kU^\alpha$ 表示, 其中, α 为非线性系数, 工程上常用 $\alpha=\lg(I_1/I_2)/\lg(V_1/V_2)$ 进行计算, 其中电流 $I_1=1\ \text{mA}$, $I_2=0.1\ \text{mA}$, V_1 和 V_2 为对应电压, 击穿场强 E_b 取电流在 $1\ \text{mA}$ 时的场强。图 3(a) 为 1100°C 烧结 4 h 和 10 h 的陶瓷样品的非线性系数 α 和击穿场强 E_b 随 CuAl_2O_4 含量的变化曲线, 可以看出 α 和 E_b 都随着 CuAl_2O_4 含量的增加呈现先增大后减小的变化规律。 1100°C 烧结 4 h 和 10 h 的样品所对应的非线性系数 α 从 5.0 分别增大至 7.3 和 6.6, 然后逐渐减小至 2.0; 击穿场强 E_b 也分别从 3.0 和 1.2 kV/cm 上升到 13.0 和 8.0 kV/cm , 然后分别下降到 1.0 和 0.4 kV/cm 。随着烧结时间的延长, 样品的非线性系数和击穿场强都有所下降。

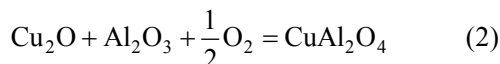
进一步对 1100°C 烧结 4 h 的 CuAl_2O_4 样品和 CCTO- $x\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ($x=0$, 30mol%, 50mol%, 100mol%, 200mol%) 样品在室温下的 $J-E$ 特性进行分析, 如图 3(b) 所示。从图 3 可知除了 $x=200\text{mol}\%$ 的样品, 其他复相陶瓷样品均表现出明显的非欧姆特征。 CuAl_2O_4 样品的 $J-E$ 关系呈线性关系且电导较大, 因此掺杂量为 200mol% 的样品受 CuAl_2O_4 的影响更为明显, 几乎观察不到非欧姆特性。

CuAl_2O_4 掺杂量为 50mol% 的样品 $J-E$ 特性最佳,

其中 $\alpha=6$, $E_b=13$ kV/cm。在 Al_2O_3 掺杂 CCTO 的研究中发现, Al_2O_3 可以和晶界区域积聚的富铜相反应, 原位生成 CuAl_2O_4 ^[21-22], 其化学反应式为:



或者



同样, Al_2O_3 掺杂量为 50mol% 的陶瓷样品在 1100 °C 烧结 4 h 击穿场强最高, 达到 21 kV/cm, 这说明掺杂 CuAl_2O_4 和掺杂 Al_2O_3 的样品压敏特性达到最佳所需的 Al 元素掺杂摩尔比相同。但是掺杂 50mol% Al_2O_3 样品的击穿场强明显高于直接添加 50mol% CuAl_2O_4 样品的击穿场强, 这说明掺杂 Al_2O_3 的样品压敏特性得以改善不仅归因于样品中第二相 CuAl_2O_4 的作用, 而且掺杂 Al_2O_3 原位生成 CuAl_2O_4 的过程中消耗了能够促进液相烧结的富铜相, 从而降低了样品的电导。

图 4 为 1100 °C 烧结 4 h 的 $\text{CCTO}-x\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ($x=0, 50\text{mol}\%, 100\text{mol}\%$) 复相陶瓷在室温下的复阻抗谱图, 内插图为高频端放大图。CCTO 陶瓷的复阻抗谱由高频段的小曲率半圆和低频段的大曲率半圆组成, 低频段的半圆明显可见, 而在高频段时曲率出现不连续现象, 对应不完整的小曲率半圆。根据 IBL 模型, CCTO 的晶粒和晶界结构可以等效为两个并联的 RC 电路, 其复阻抗可表示为:

$$Z^* = Z - iZ'' = \frac{R_{gb}}{1 + i\omega R_{gb}C_{gb}} + \frac{R_g}{1 + i\omega R_gC_g} \quad (3)$$

其中 Z' 和 Z'' 表示为:

$$Z' = \frac{R_{gb}}{1 + (\omega R_{gb}C_{gb})^2} + \frac{R_g}{1 + (\omega R_gC_g)^2}$$

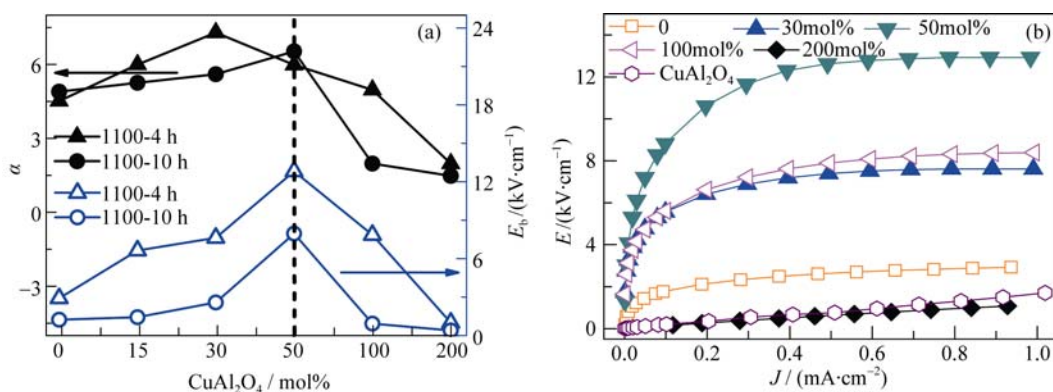


图 3 CCTO- $x\text{CuAl}_2\text{O}_4$ 复相陶瓷和 CuAl_2O_4 样品的非线性系数(α)、击穿场强(E_b)和 J - E 特性

Fig. 3 α , E_b and J - E characteristics of the samples at room temperature

(a) Dependence of α and E_b on CuAl_2O_4 addition; (b) J - E characteristics of the samples sintered at 1100 °C for 4 h with different CuAl_2O_4 additions

$$Z'' = R_{gb} \left[\frac{\omega R_{gb} C_{gb}}{1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2} \right] + R_g \left[\frac{\omega R_g C_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} \right] \quad (4)$$

式中 R_g 和 R_{gb} 分别为晶粒的等效电阻和晶界的等效电阻, C_g 和 C_{gb} 分别表示晶粒和晶界的电容, ω 是角频率。对图 4 阻抗谱测试结果进行拟合得 R_g 和 R_{gb} 如表 2 所示。从表中可以看出, 随着 CuAl_2O_4 含量的增加, 晶粒的等效电阻基本呈现不断增大的趋势, 晶界的等效电阻从 $3.7 \times 10^7 \Omega$ 增大到 $2.0 \times 10^9 \Omega$, 然后再降低至 $2.3 \times 10^5 \Omega$, 与样品非线性系数和击穿场强变化规律相吻合。

1100 °C 烧结 4 h 的 $\text{CCTO}-x\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ($x=0, 30\text{mol}\%, 50\text{mol}\%, 100\text{mol}\%, 200\text{mol}\%$) 样品在室温下的介电频率谱图如图 5 所示, 测量频率范围从 10^7 到 10^{-1} Hz, 其中(a)、(b)分别代表介电常数和介电损耗与频率的关系。在 $x \leq 50\text{mol}\%$ 范围内, 以 10^6 Hz 为频率分界点, 10^6 Hz 以下样品介电常数较为平稳, 10^6 Hz 以上样品介电常数急剧下降至 100 左右, 这种松弛极化行为的特征频率与介电损耗峰对应(如图 5(b)), 是典型的 Debye 松弛极化^[24]。随着 CuAl_2O_4 含量的增加, 高频范围($>10^6$ Hz)内 ϵ' 明显下降, $\tan\delta$ 峰值不断减小; 中频范围($10^3 \sim 10^6$ Hz)内, ϵ' 数值下降, $\tan\delta$ 却明显上升。其中 $x=50\text{mol}\%$ 样品 ϵ' 最小, 在 10^3 Hz 处约为 2000, $\tan\delta$ 约为 0.2; 低频范围($<10^3$ Hz)内, ϵ' 和 $\tan\delta$ 的数值都减小, 0.1 Hz 处 $\tan\delta$ 从 4.1 下降至 0.54, 样品电导过程明显受到抑制。当 CuAl_2O_4 掺杂量为 100mol%、200mol% 时, 样品表现出明显的电导主导特性, 介电常数的平稳性消失。

2.3 介电松弛过程

为了分析 $\text{CCTO}-x\text{CuAl}_2\text{O}_4$ 复相陶瓷的介电松弛过程, 实验测量了不同温度下样品的介电性能。由于 CCTO 陶瓷在低频范围或较高温度下具有比较高的电导率, 该电导率会掩盖低频区的松弛极化过程,

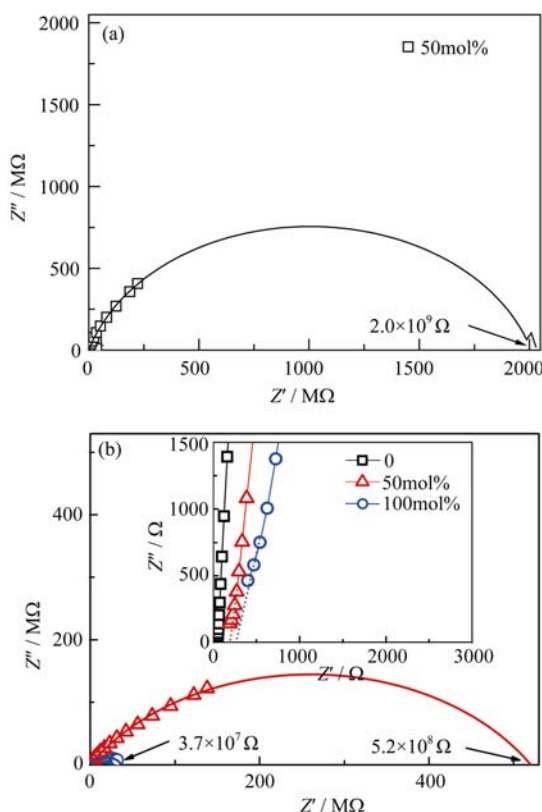


图 4 1100℃烧结 4 h CCTO- $x\text{CuAl}_2\text{O}_4$ 复相陶瓷样品在室温下复阻抗谱图

Fig. 4 Impedance spectra of CCTO- $x\text{CuAl}_2\text{O}_4$ composite ceramics sintered at 1100 °C for 4 h at room temperature (a) $x=50\text{mol}\%$; (b) $x=0, 100\text{mol}\%$

表 2 室温下 1100 °C 烧结 4 h 样品的晶粒晶界等效电阻值
Table 2 Resistivity for both bulk and grain boundary of the samples sintered at 1100 °C for 4 h at room temperature

Doping ratio	$R_{gb}/\text{M}\Omega$	R_g/Ω
0	37	47
15mol%	274	140
30mol%	426	190
50mol%	2008	203
100mol%	520	264
200mol%	0.23	—

而通过复模量 M^* 研究 CCTO 陶瓷极化过程, 可以抑制电导率的作用, 从而更有效地研究低频下的松弛极化现象^[25]。复模量与复介电常数 ε^* 互为倒数, 即:

$$\begin{aligned} M^* &= 1/\varepsilon^* = 1/(\varepsilon' - i\varepsilon'') \\ &= \varepsilon'/((\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2) + i\varepsilon''/((\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2) \\ &= M' + iM'' \end{aligned} \quad (5)$$

其中, ε^* 为复介电常数, ε' 和 ε'' 分别为介电常数的实部和虚部。图 6 为 1100 °C 烧结 4 h 的 CCTO-50mol% CuAl_2O_4 复相陶瓷样品在 153 ~ 453 K 温度范围内测量的 M'' 随频率变化的曲线。从图 6 可以看出 CCTO-

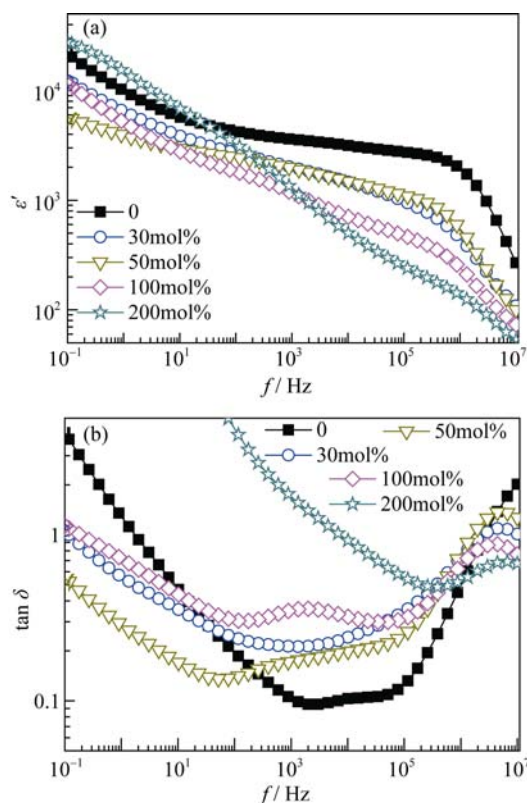


图 5 1100 °C 烧结 4 h CCTO- $x\text{CuAl}_2\text{O}_4$ 样品在室温下 (a) ε' 和 (b) $\tan \delta$ 随频率的变化关系

Fig. 5 Variation in dielectric constant (a) and dielectric loss $\tan \delta$ (b) for the samples sintered at 1100 °C for 4 h with CuAl_2O_4 addition

50mol% CuAl_2O_4 复相陶瓷有三种典型的特征峰 Peak1、Peak2 和 Peak3, 分别对应低温高频段、低温低频段及高温低频段下的松弛极化过程, 随着测试温度升高, 三种特征峰都向高频移动。 M'' 的峰值频率与温度的关系符合 Arrhenius 公式, 经过拟合计算所得的峰值活化能如图 6(b) 中插图所示, 分别为 0.15、0.40 和 0.86 eV。表 3 为 1100 °C 烧结 4 h 的 CCTO- $x\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ($x=0, 50\text{mol}\%, 200\text{mol}\%$) 复相陶瓷的松弛活化能和击穿场强。发现随 CuAl_2O_4 含量增加, Peak1 对应的活化能 (~0.10 eV) 基本不变, Peak2 对应的活化能从 0.50 eV 减小到 0.22 eV, Peak3 对应的活化能从 0.66 eV 增加到 0.86 eV, CuAl_2O_4 过量添加 ($x=200\text{mol}\%$) 时, 复相陶瓷 Peak3 消失。

由于 CCTO 为缺氧结构, 存在氧空位缺陷, 在晶粒表面能够形成 n 型接触的耗尽层结构, 交流小信号下耗尽层边缘的深陷阱将会不断地俘获和发射电子, 从而形成本征的电子松弛极化过程, 属于 Debye 松弛极化^[26]。CCTO 本征点缺陷以氧空位为主, 添加 CuAl_2O_4 后, Peak1 对应的活化能基本不变, 应该由氧空位的电离过程引起^[27]; 对于 Peak2 来说,

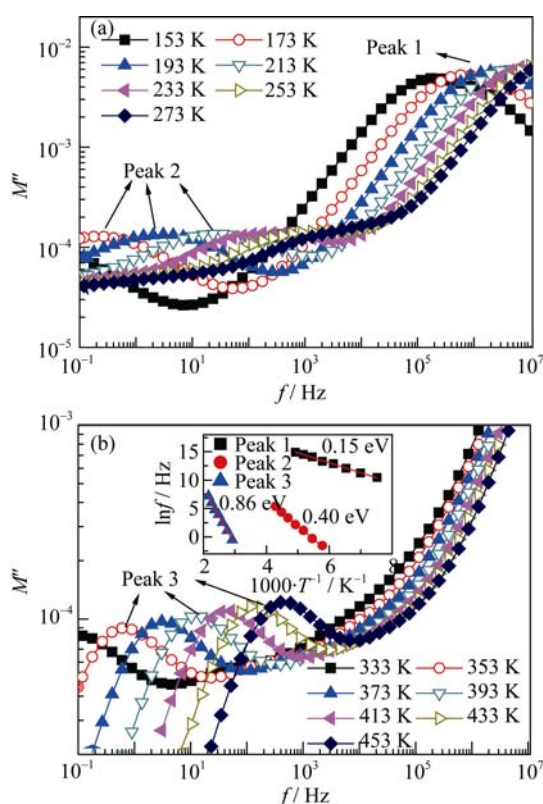


图 6 1100℃烧结 4 h CCTO-50mol% CuAl_2O_4 样品的复模量虚部 M'' 与频率的关系

Fig. 6 Frequency and temperature dependence of electric modulus for CCTO-50mol% CuAl_2O_4 composite ceramics sintered at 1100 °C for 4 h

(a) 153-273 K, (b) 333-433 K. the inset in (b) shows the energy levels of defect relaxation calculated by Arrhenius law

表 3 1100 °C 烧结 4 h CCTO- $x\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ($x=0$ 、50mol%、200mol%) 样品的松弛活化能和击穿场强 E_b

Table 3 Energy levels and breakdown field E_b of CCTO- $x\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ($x=0$ 、50mol%、200mol%) ceramics sintered at 1100 °C for 4 h

Sample	Peak1/eV	Peak2/eV	Peak3/eV	$E_b/(\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1})$
$x=0$	0.11	0.51	0.66	3.0
$x=50\text{mol}\%$	0.15	0.40	0.86	13.0
$x=200\text{mol}\%$	0.15	0.22	—	1.0

CuAl_2O_4 作为第二相添加到 CCTO 中, 尤其当含量高达一定程度时, CCTO 复相陶瓷的物相组成和内部结构已发生变化, 使 CCTO 中引入更多种类的杂质及更复杂的界面, 比如 CCTO/CCTO、CCTO/ CuAl_2O_4 和 $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{CuAl}_2\text{O}_4$ 等之间形成的界面, 对应的界面处松弛过程加强, 导致 Peak2 的活化能减小。

Peak3 对应低频电导的过程, 受控于晶界处的 Schottky 势垒, 其活化能就是 Schottky 势垒高度, 势垒高度可表示为^[28]:

$$\phi_B = \frac{e^2 N_s^2}{2\epsilon_0 \epsilon_r N_D} \quad (6)$$

其中 N_s 为界面态密度, N_D 为晶粒内施主浓度, 由式(6)可知, 势垒高度与界面态密度的平方成正比, 且反比于晶粒内施主浓度。由表 3 可知, Peak3 对应的活化能在添加 50mol% CuAl_2O_4 后明显提高, 即晶界势垒高度增大, 这归因于 CuAl_2O_4 在耗尽层引入了其他的杂质能级, 导致界面态密度增大, 抑制了晶界处的载流子跳跃过程。另外, 适量 CuAl_2O_4 作为第二相分布于晶界区域, 抑制了晶粒生长, 使晶粒尺寸减小, 单位体积内的晶界势垒数量增多, 从而使晶界等效电阻增大, 电导受到抑制, 低频介电损耗降低。若 CuAl_2O_4 添加过量 ($x=100\text{mol}\%\sim 200\text{mol}\%$), 由于 CuAl_2O_4 的电导较大, 导致复相陶瓷晶界势垒崩塌, 样品失去非欧姆特性和巨介电性能。

3 结论

通过混合 CCTO 和 CuAl_2O_4 粉体, 在 1100 °C 烧结 4 和 10 h 条件下制备了 CCTO- $x\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ($x=0$ 、30mol%、50mol%、100mol%、200mol%) 复相陶瓷, 研究了 CuAl_2O_4 的添加对复相陶瓷样品相组成、显微结构、 $J-E$ 特性和介电性能的影响。

1) 掺杂适量的 CuAl_2O_4 (30mol%~50mol%) 可以抑制样品晶粒生长, 使样品的晶粒尺寸减小并趋于均匀。

2) 1100 °C 烧结 4 h、 CuAl_2O_4 掺杂量为 50mol% 的样品击穿场强最高, 达到 13 kV/cm, 低于掺杂 50mol% Al_2O_3 样品的击穿场强 (21 kV/cm)。分析认为, 掺杂 Al_2O_3 的样品击穿场强较高不仅归因于样品中 CuAl_2O_4 作为第二相的作用, 还有掺杂 Al_2O_3 原位生成 CuAl_2O_4 的过程中消耗了能够促进液相烧结的富铜相。当 CuAl_2O_4 掺杂量大于 100mol% 时, 过量 CuAl_2O_4 会导致样品晶界势垒崩塌, 失去非欧姆特性和巨介电性能。

3) 高频松弛过程起源于晶粒本征缺陷的电子松弛过程, 活化能 (~ 0.10 eV) 基本不变; 随着 CuAl_2O_4 含量增大, 与界面相关的松弛活化能从 0.50 eV 减小到 0.22 eV, 与 CuAl_2O_4 在样品中引入杂质及更复杂的界面有关; 电导活化能从 0.66 eV 增至 0.86 eV, 归因于适量 CuAl_2O_4 的添加抑制了晶界处的载流子跳跃, 提高了 Schottky 势垒高度。

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. *Journal of Solid State Chemistry*, 2000, **151**(2): 323–325.

- [2] HOME C C, VOGT T, SHAPIRO S, *et al.* Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide. *Science*, 2001, **293**(5530): 673–676.
- [3] COHEN M H, NEATON J B, HE L X, *et al.* Extrinsic models for the dielectric response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Journal of Applied physics*, 2003, **94**(5): 3299–3306.
- [4] CHUNG S Y, KIM I D, KANG S J L. Strong nonlinear current-voltage behavior in perovskite-derivative calcium copper titanate. *Nature Materials*, 2004, **3**(11): 774–778.
- [5] LIN Y H, CAI J N, LI M, *et al.* High dielectric and nonlinear electrical behaviors in TiO_2 -rich $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Applied Physics Letters*, 2006, **88**(17): 172902.
- [6] MARQUES V P B, BUENO P R, SIMÕES A Z, *et al.* Nature of potential barrier in $(\text{Ca}_{1/4}, \text{Cu}_{3/4})\text{TiO}_3$ polycrystalline perovskite. *Solid State Communications*, 2006, **138**(1): 1–4.
- [7] LIU Y, WITERS R L, WEI X Y. Structurally frustrated relaxor ferroelectric behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Physics Review B*, 2005, **72**(13): 134104.
- [8] KROHNS S, LUNKENHEIMER P, EBBINGHAUS S G, *et al.* Colossal dielectric constants in single-crystalline and ceramic $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ investigated by broadband dielectric spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 2008, **103**(8): 084107.
- [9] HAO W T, ZHANG J L, TAN Y Q. Origin of giant dielectric permittivity in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(10): 1058–1062.
- [10] SINCAIR D C, ADAMS T B, MORRISON F D, *et al.* $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: one-step internal barrier layer capacitor. *Applied Physics Letters*, 2002, **80**(12): 2153–2155.
- [11] LUO X J, YANG C P, SONG X P, *et al.* Slow relaxation processes in CCTO detected by capacitance versus voltage curves. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, **96**(1): 253–258.
- [12] ADAMS T B, SINCAIR D C, WEST A R. Giant barrier layer capacitance effects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Advanced Materials*, 2002, **14**(18): 1321–1323.
- [13] YUAN W X, HARK S K. Investigation on the origin of the giant dielectric constant in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics through analyzing $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ - HfO_2 composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, **32**(2): 465–470.
- [14] YUAN J C, LIN Y H, LU H F, *et al.* Dielectric and varistor behavior of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ - MgTiO_3 composite ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94**(7): 1966–1969.
- [15] JIA R, GU F, WU Z Y, *et al.* Dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by a simplified coprecipitation method. *Acta Physica Sinica*, 2012, **61**(20): 466–472.
- [16] ZHANG L, TANG Z J. Polaron relaxation and variable-range-hopping conductivity in the giant-dielectric-constant material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Physics Review B*, 2004, **70**(17): 174306.
- [17] ZHOU X L, DU P Y. Effects of preparation on giant dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2005, **20**(2): 484–488.
- [18] HOMES C C, VOGT T, SHAPIRO S M, *et al.* Charge transfer in the high dielectric constant materials $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Physics Review B*, 2003, **67**(9): 092106.
- [19] FANG T T, MEI L T, HO H F. Effects of Cu stoichiometry on the microstructures, barrier-layer structures, electrical conduction, dielectric responses and stability of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Acta Materialia*, 2006, **54**(10): 2867–2875.
- [20] MEI L T, HSIANG H I, FANG T T. Effect of copper-rich secondary phase at the grain boundary on the varistor properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, **91**(11): 3735–3737.
- [21] LI J Y, JIA R, TANG X, *et al.* Enhanced electric breakdown field of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics: tuning of grain boundary by a secondary phase. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, **46**(32): 325304.
- [22] JIA R, ZHAO X T, LI J Y, *et al.* Colossal breakdown electric field and dielectric response of Al-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Materials Science and Engineering B*, 2014, **185**: 79–85.
- [23] JACOB K T, ALCOCK C B. Thermodynamics of CuAlO_2 and CuAl_2O_4 and phase equilibria in the system Cu_2O - CuO - Al_2O_3 . *Journal of the American Ceramic Society*, 1975, **58**(5/6): 192–195.
- [24] 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. *Journal of applied physics*, 2006, **99**(8): 084106.
- [25] LI S T, WANG H, LIN C J, *et al.* Dielectric modulus response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Acta Physica Sinica*, 2013, **62**(8): 087701.
- [26] YANG Y, LI S T, LI X, *et al.* Investigation on relaxation properties of deep bulk trap in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **11**(27): 1185–1190.
- [27] LI J Y, ZHAO X T, GU F, *et al.* Defects and dc electrical degradation in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics: role of oxygen vacancy migration. *Applied Physics Letters*, 2012, **100**(20): 202905.
- [28] 王振林, 李盛涛. 氧化锌压敏陶瓷制造及应用. 北京: 科学出版社, 2009: 31–35.