

ZnO-B₂O₃ 对 CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷结构和介电性能的影响

张程, 曾桂林, 郑兴华, 汤德平, 肖娟

(福州大学 材料学院, 福州 350108)

摘要: 采用传统固相反应法, 将 ZnO-B₂O₃(ZB)与 1 100 °C 预烧的 CaCu₃Ti₄O₁₂(CCTO)粉末混合烧结成陶瓷。探讨 ZB 对 CCTO 陶瓷显微结构和介电性能的影响, 并进一步分析 CCTO 陶瓷的巨介电机理。结果表明: 当添加少量 ZB($w \leq 2\%$, 质量分数)时, 形成体心立方 BCC 类钙钛矿结构的 CCTO 单相; 当 $w > 2\%$ 时, 生成 Zn₂TiO₄ 杂相; 当 ZB 的添加量为 0.5% 和 10% 时, CCTO 陶瓷的介电常数明显增大, 介电损耗也较高; 而当 ZB 的添加量为 1.0%~5.0% 时, 介电常数的变化很小, 同时具有较低的损耗和良好的温度稳定性。其中, $w=2\%$ 时 CCTO 基陶瓷具有优异的介电性能(100 kHz), 即相对介电常数 $\epsilon_r=336$, 介电损耗 $\tan \delta=0.018$, 介电常数温度系数 $\tau_\epsilon=-1.5 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。ZB 掺杂 CCTO 基陶瓷的阻抗谱表明: CCTO 陶瓷由半导体化晶界和相对绝缘的晶粒构成, 因此, 其具有巨介电常数。

关键词: CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷; ZnO; B₂O₃; 巨介电常数; 温度系数

中图分类号: TM28

文献标志码: A

Effects of ZnO-B₂O₃ on structure and dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics

ZHANG Cheng, ZENG Gui-lin, ZHENG Xing-hua, TANG De-ping, XIAO Juan

(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: ZnO-B₂O₃(ZB) doped CaCu₃Ti₄O₁₂(CCTO) ceramics were prepared by solid-state reaction, from the mixture of ZB and CCTO powder calcined at 1 100 °C. The effects of ZB on the microstructure and dielectric properties of CCTO ceramics were investigated. And the dielectric mechanism with giant dielectric constant was also analyzed. The results show that CCTO ceramics with a small amount of ZB additive ($w \leq 2\%$, mass fraction) is of single CCTO phase with BCC perovskite structure. Zn₂TiO₄ phase is detected when w is above 2%. For the CCTO ceramics with $w=0.5\%$ and 10%, the dielectric constant is enhanced obviously, while the dielectric loss is higher than that of CCTO. On the other hand, for the CCTO ceramics with 1%~5% ZB additions, the dielectric constant is nearly independent of ZB content and frequency. And they exhibit low dielectric loss and good thermal stability. Especially, CCTO ceramics with 2% ZB exhibit the excellent dielectric properties: relative dielectric constant $\epsilon_r=336$, dielectric loss $\tan \delta=0.018$, temperature coefficient of dielectric constant $\tau_\epsilon=-1.5 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. The impedance spectra of the ZB-doped CCTO ceramics indicate that CCTO ceramics consist of semiconducting grain boundaries and insulating grains, which results in the giant dielectric constant of CCTO ceramics.

Key words: CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics; ZnO; B₂O₃; giant dielectric constant; temperature coefficient

具有高介电常数、低介电损耗和近零温度系数的介质陶瓷在电容器、谐振器、滤波器及双工器等电子元器件方面具有广泛的应用。正因为如此,

CaCu₃Ti₄O₁₂陶瓷由于具有巨介电常数($\epsilon \approx 10^4 \sim 10^5$)及良好的频率和温度稳定性^[1-5], 使其在该领域具有潜在的应用价值。目前, 对 CCTO 巨介电机理的研究表明,

CCTO 材料的巨介电响应是非本征的。SINCLAIR 等^[6]利用交流阻抗谱以及通过借鉴(Ba, Sr)TiO₃ 的高介电原理, 推测绝缘性晶界包裹半导性晶粒形成的异质结构的内部阻挡层电容(IBLC)是导致 CCTO 具有巨介电性的原因。随后, FANG 等^[7]通过实验发现, CCTO 的巨介电性是晶界、畴及畴界形成的异质结构所致, 且晶界析出的 Cu 离子可增大其电阻率。但 NI 等^[8]则认为, 晶界析出的 Cu 离子促成了半导性的晶粒边界。PRAKASH 和 VARMA^[9]通过改变烧结温度及保温时间控制 Cu 相在晶界和晶粒表面的析出, 发现缺 Cu 时阻抗谱中只出现一个半圆弧, 而富 Cu 时存在两个明显的半圆弧。近期, FU 等^[10]运用原子力显微镜检测 CCTO 晶界和晶粒的电学性质。研究结果表明: 晶界为半导性, 而晶粒内部同时具有半导和绝缘的区域。迄今为止, 关于 CCTO 内部阻挡层电容的形成, 尤其是晶粒和晶界的电学性质仍没有统一的说法。另一方面, 由于 CCTO 的异质结构和半导性, 使其漏导大, 损耗高, 从而阻碍了它在电子元器件领域的应用。

ZnO-B₂O₃ 氧化物的软化点低, 常作为低温烧结助剂^[11-14]。目前, 关于玻璃相添加剂对 CCTO 陶瓷的影响研究较少。因此, 本文作者选择高温预烧的 CCTO 粉料, 通过添加这种绝缘性的烧结助剂, 在较低温度下制备 CCTO 基陶瓷, 改变其电学性质; 研究其显微结构和介电性能的变化, 进一步探讨 CCTO 陶瓷的巨介电机理。

1 实验

采用传统的固相合成工艺, 以分析纯 CaCO₃、CuO 和 TiO₂ 粉末为原料合成 CCTO。按化学计量比配料, 以蒸馏水为介质球磨 8 h, 烘干过筛后于 1 100 °C 预烧 3 h, 获得 CCTO 粉料。以质量比为 1:2 的 ZnO 和 H₃BO₃ 为添加剂, 将预烧后的 CCTO 粉料与一定质量分数的 ZnO-B₂O₃ (0.5%、1%、2%、5%、10%) 混合球磨 8 h, 烘干过筛后添加约 5% 聚乙烯(PVA) 粘结剂造粒, 于 100 MPa 下压制成直径为 10 mm、厚度为(2~4) mm 的圆片, 再于 1 000 °C 烧结保温 3 h。

根据 Archimedes 定理, 采用排水法测定烧结样品的密度。用 X 射线衍射仪(荷兰飞利浦 Xpert Pro MPD, Cu K_α, λ=0.154 06 nm, 由 Co 靶转换)分析样品物相组成。样品表面经抛光后, 在一定温度下进行热腐蚀, 用场发射扫描电子显微镜(S-4800)观察其显微结构。清洗试样并涂上银浆, 于 550 °C 保温 1 h 镀上银电极, 用精密 LCR 仪(Agilent 4284A)测试电容、介电损耗及

阻抗。

2 结果与讨论

2.1 物相及结构分析

图 1 所示为 ZB-CCTO 陶瓷的 XRD 谱。从图 1 可知: 当 $w \leq 2\%$ 时, 形成了体心立方(BCC)类钙钛矿结构的 CCTO 单相; 当 $w > 2\%$ 时, 出现第二相 Zn₂TiO₄, 且随 ZB 添加量的增大而增大。据报道, ZB 在 650 °C 将出现液相^[15-16]。CCTO 粉料与液相共熔, 可能先生成 ZnTiO₃, 而当烧结温度高于 950 °C 时, ZnTiO₃ 分解成 Zn₂TiO₄ 相^[16-18]。

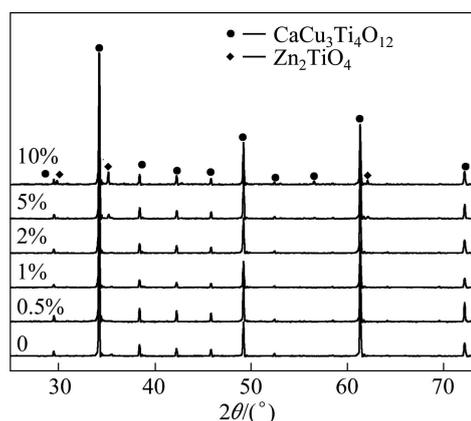


图 1 ZB-CCTO 陶瓷的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of ZB-CCTO ceramics

图 2 所示为 ZB-CCTO 陶瓷的显微结构。由图 2 可知: 当添加少量 ZB 时, 由于在烧结过程中晶粒间液相形成的毛细孔力作用较弱, 颗粒重排速度较慢, 导致气孔较多; 随着添加量的增加, 液相含量逐渐增高, 有利于颗粒间的重排, 因此气孔减少; 但当液相过多时, 液相在高温下的挥发反而使得气孔增多^[19]。另外, 当 $w \leq 1\%$, 晶粒间晶界明显, 且部分颗粒或晶界间有少量液态状固体存在; 随着添加剂含量的增高, 液态状固体变得更加显著; 当 $w > 5\%$ 时, 颗粒明显地被完全包裹在液相中。

2.2 介电性能分析

图 3 所示为 ZB-CCTO 陶瓷的介电性能与频率(f) 的关系。由图 3 可知: 当频率 $f > 1$ kHz, ZB-CCTO 陶瓷的介电常数 ϵ 急剧下降; 随着频率的增大, ϵ 趋于稳定。此外, 当 ZB 的添加量为 0.5% 时, ϵ 高于 600, 而频率为 1 kHz 时可达 1 200。随着添加量的增大, ϵ 呈减小的趋势, 在整个频率范围内 ϵ 维持在 300~380。

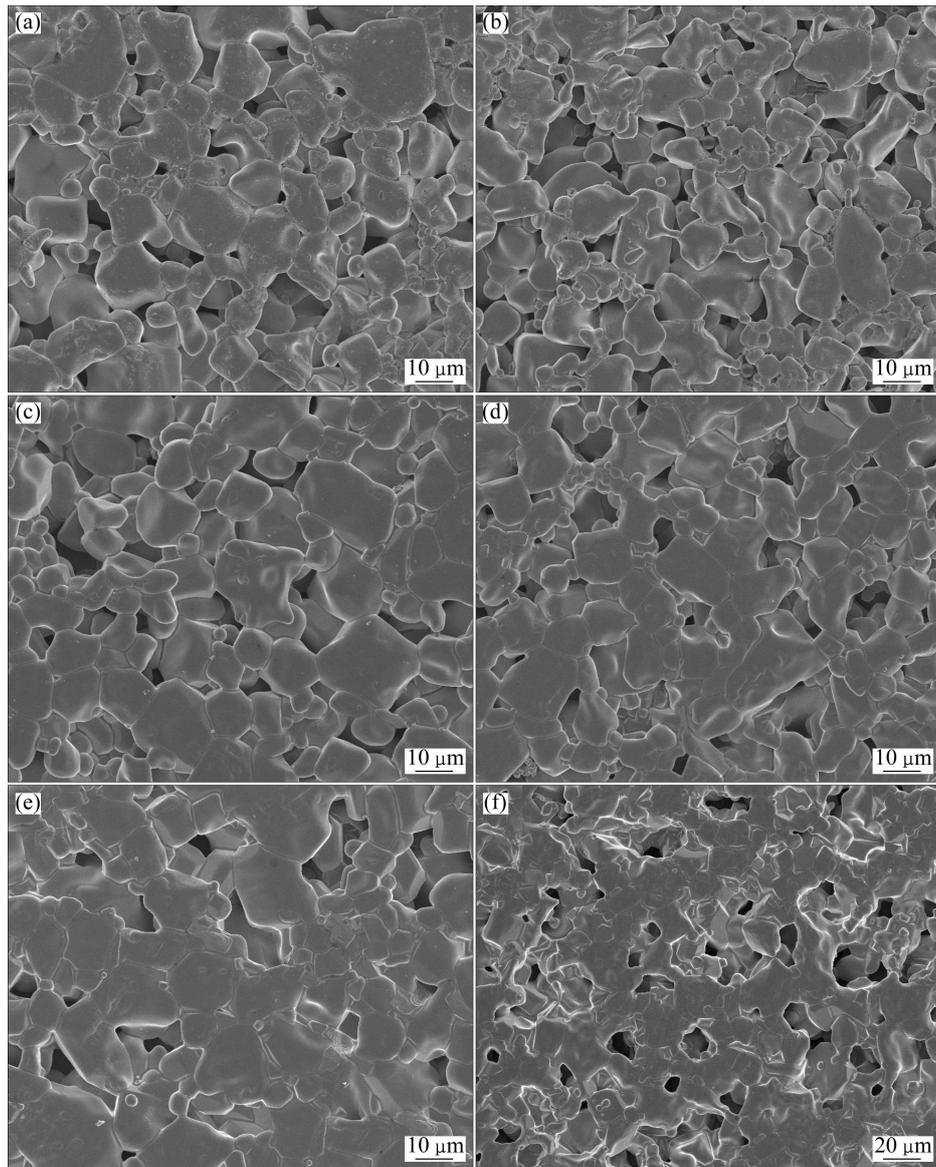


图2 不同ZB含量ZB-CCTO陶瓷的SEM像

Fig.2 SEM images of ZB-CCTO ceramics with different mass fractions of ZB: (a) 0%; (b) 0.5%; (c) 1%; (d) 2%; (e) 5%; (f) 10%

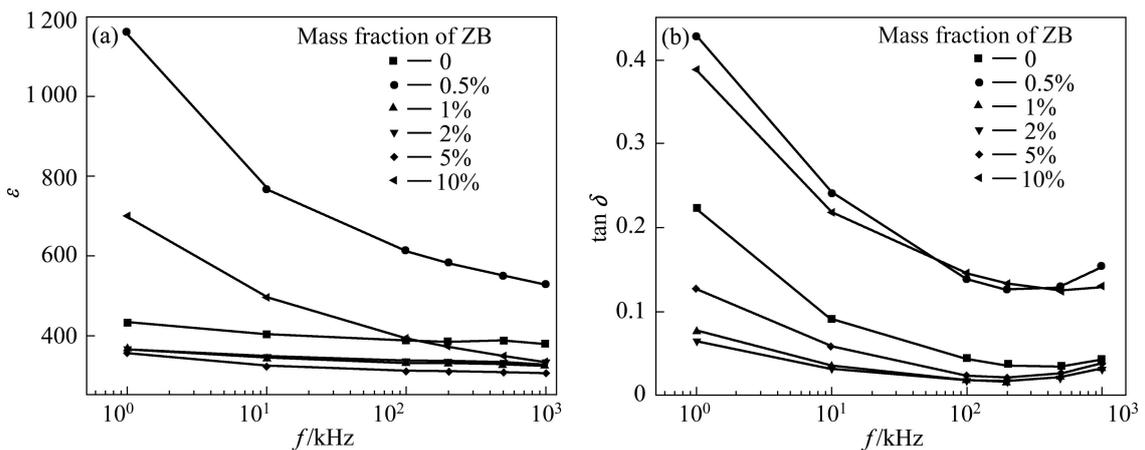


图3 ZB-CCTO陶瓷介电常数和介电损耗随频率的变化

Fig.3 Variation of dielectric constant (a) and dielectric loss (b) of ZB-CCTO ceramics with frequency

当 $w=10\%$, ε 有所回复, 1 kHz 时约为 700。而介电损耗 $\tan \delta$ 随频率升高先减小; 当 $f > 200$ kHz 时, 介电 $\tan \delta$ 随频率增加而增大; 当 $1\% \leq w \leq 5\%$ 时, $\tan \delta$ 随 ZB 添加量的增加先减小后增大; 当 f 为 100~200 kHz 时, $\tan \delta$ 约为 0.025; 而当 $w=0\%$ 、0.5% 和 10% 时 $\tan \delta$ 较大。通常, 玻璃相的介电常数为 6~15^[20], 当其存在于陶瓷中时, 根据多相陶瓷介电常数的经验公式:

$$\varepsilon_r^{-1} = \varphi_1 \varepsilon_{r1}^{-1} + \varphi_2 \varepsilon_{r2}^{-1} \quad (1)$$

式中: φ_1 和 φ_2 分别为 1 和 2 相占材料的体积分数; ε_{r1} 和 ε_{r2} 分别为 1 和 2 相的相对介电常数。因此, 玻璃相可以降低陶瓷的介电常数。但本实验发现, ZB 对 CCTO 陶瓷介电性能的影响并不完全符合式(1), 其原因有待进一步探讨。

图 4 所示为 ZB-CCTO 陶瓷的介电性能随温度的变化。当 $w=0.5\%$ 和 10% 时, 试样的 ε 和 $\tan \delta$ 随着温度的升高而增大, 热稳定性变差; 当 $1\% \leq w \leq 5\%$ 时, CCTO 基陶瓷的介电性能随温度的变化比较平缓, 热

稳定性较好。根据介电常数温度系数公式:

$$\tau_\varepsilon = \frac{\varepsilon_t - \varepsilon_{t0}}{\varepsilon_{t0}(t - t_0)} \quad (2)$$

式中: ε_t 是温度为 t 时的介电常数; ε_{t0} 是初始温度为 t_0 时的介电常数。在 100 kHz 时, CCTO 陶瓷的 $\tau_\varepsilon = 2.82 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 而当 w 分别为 0.5%、1% 和 2% 时, τ_ε 分别为 7.09×10^{-3} 、 2.16×10^{-4} 和 $1.54 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; 当 w 分别为 5% 和 10%, τ_ε 分别为 8.05×10^{-5} 和 $3.617 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。在 CCTO 基陶瓷的显微结构图中, 纯 CCTO 陶瓷与添加少量 ZB 的陶瓷中含有较多的气孔。添加量的增大促进了陶瓷试样的致密化。但当添加量过多时, 由于液相的挥发, 又使气孔数量增多。而气孔的存在使陶瓷材料热膨胀系数 α 的增大, 材料的温度稳定性降低。此外, 添加 ZB 后 CCTO 陶瓷中出现 Zn_2TiO_4 相, 且其数量随添加量的增大而增多。CCTO 是具有正温度系数的介质材料, 而 Zn_2TiO_4 具有负温度系数^[17], 因此, 第二相的析出对 CCTO 的谐振温度系数可以起到一定的中和作用。

图 5 所示为室温时 ZB-CCTO 陶瓷的直流电阻率。

当 $w \leq 0.5\%$ 时, 电阻率急剧减小; 而当 $w=1\%$ 时, 其电阻率达到 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$; 之后, 随着添加量的增多, 电阻率逐渐减小; 当 $w=10\%$, 其直流电阻率又小于纯 CCTO 的。CCTO 陶瓷是具有半导性的材料, 因此, 其介电性能的变化主要是由于电学性质的改变而造成的。添加少量 ZB 可以促进 CCTO 陶瓷的烧结, 使晶粒接触紧密, 从而有利于电子在晶粒间的迁移, 导致电阻率的减小和漏导的增大, 因此, ZB-CCTO 的 $\tan \delta$ 增大。同时, 由于电子的迁移变化, 温度升高时动能增大, 所以, 介电性能随温度的变化较大, 类似于高温烧结的 CCTO^[9]。当适量添加 ZB 时 ($1\% \leq w \leq 5\%$), 液相的增多阻隔了晶粒间的接触, 使电阻率增大及 $\tan \delta$ 减小; 另一方面, 由于电子所受束缚变大, 因此, 温度稳定性良好。但随着 ZB 的增多, 大量的液相促进了晶粒的长大和重排, 有利于部分晶粒间的接触, 电阻率逐渐减小, 因此, $\tan \delta$ 又有所增大且热稳定性变差。

交流阻抗谱是反映材料显微结构电学性能的有效方法。图 6 所示为 120 $^\circ\text{C}$ 下 ZB-CCTO 陶瓷的交流阻抗谱。ZB-CCTO 陶瓷均出现了两个 Cole-Cole 半圆弧, 说明试样中仍存在电学性质相异的 IBLC, 故使 ε 达到 10^2 以上。当 $1\% \leq w \leq 5\%$ 时, 高频下的半圆弧逐渐增大。这与液相对颗粒的包裹有关, 包裹面积增大, 使电阻率增大, 减弱了 IBLC 的作用, 因此, ε 减小; 当 $w=0.5\%$ 和 10% 时, 其高频下的电阻率减小, 而 ε 和 $\tan \delta$ 增大。前人的研究结果表明: 高频下的半圆弧

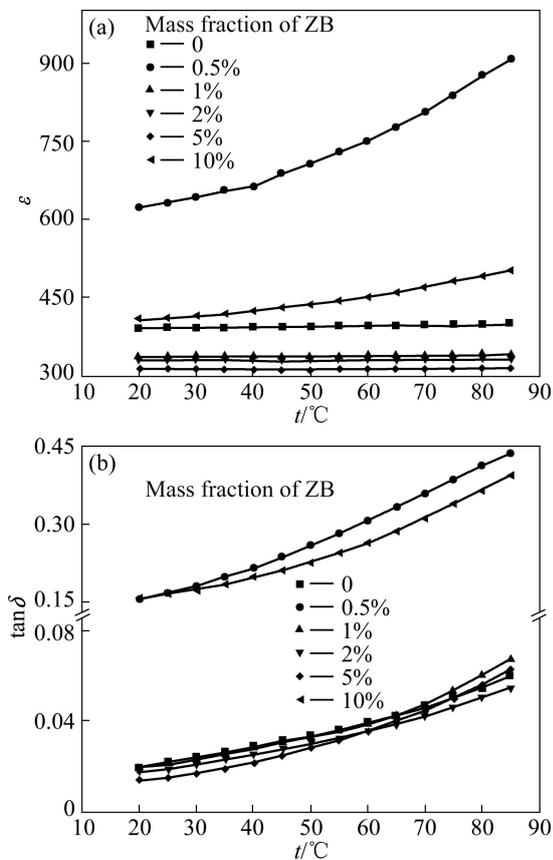


图 4 100 kHz 时 ZB-CCTO 陶瓷介电常数和介电损耗随温度的变化

Fig.4 Variation of dielectric constant (a) and dielectric loss (b) with temperature for ZB-CCTO ceramics with different mass fractions of ZB at 100 kHz

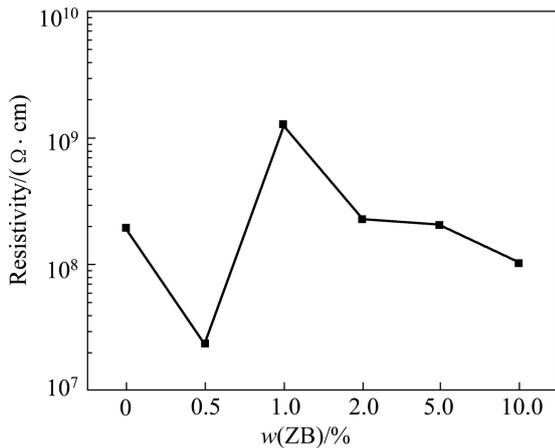


图5 室温时 ZB-CCTO 陶瓷的直流电阻率随 ZB 含量的变化

Fig.5 Variation of DC resistivity of ZB-CCTO ceramics with mass fraction of ZB at room temperature

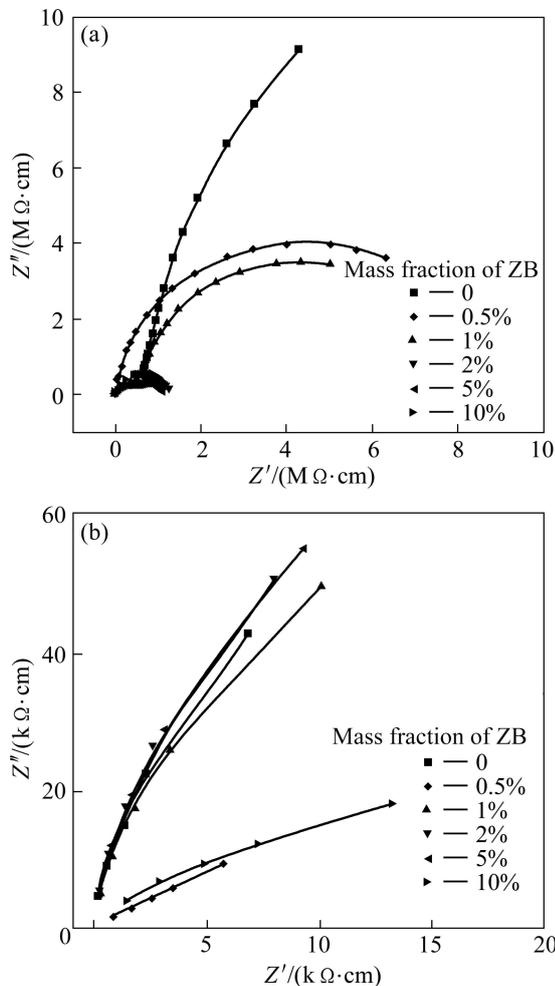


图6 120 °C时 ZB-CCTO 的阻抗谱

Fig.6 Complex impedances of ZB-CCTO with different mass fraction of ZB at 120 °C (a) and expanding curves measured at high frequency (b)

对应半导性的晶粒, 低频下的半圆弧对应绝缘的晶界^[6-7,9]。而本实验研究发现, 液相包裹颗粒后, 改变了其高频下的电阻率, 且这种电学性能的变化能明显影响其介电性能。因此, CCTO 的巨介电性是由具有半导性的晶界和相对绝缘性的晶粒所组成的 IBLC 所致。另外, 通过改变 CCTO 陶瓷的异质结构, 增大其电阻率, 能有效降低试样的 $\tan \delta$, 这与 Ni 等^[8]的研究结果相一致。

3 结论

1) 采用固相法制备了不同 ZB 含量的 ZB-CCTO 陶瓷。当 ZB 含量 $w \geq 2\%$ 时, ZB-CCTO 陶瓷中出现 Zn_2TiO_4 第二相, 且 Zn_2TiO_4 的数量随着 ZB 添加量的增大而增大; 当 ZB 掺杂量为 $1\% \leq w \leq 5\%$ 时, CCTO 基陶瓷的 ϵ 和 $\tan \delta$ 随频率和温度的变化平缓。

2) 添加适量 ZB 能实现对 CCTO 晶粒的包裹, 增大 CCTO 基陶瓷的电阻率, 减小漏导, 从而降低损耗。

3) CCTO 的巨介电性是由半导体晶界和相对绝缘的晶粒构成的 IBLC 所致。当 ZB 的添加量 $w=2\%$ 时, CCTO 基陶瓷具有良好的介电性能(100 kHz): $\epsilon_r=336$, $\tan \delta=0.018$, $\tau_\epsilon=-1.5 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。

REFERENCES

- [1] SUBRAMANIAN M A, LI D, DUAN N, REISNER B A, SLEIGHT A W. High dielectric constant in $ACu_3Ti_4O_{12}$ and $ACu_3Ti_3FeO_{12}$ phases[J]. J Solid State Chem, 2000, 151: 323-325.
- [2] HOMES C C, VOGEL T, SHAPIRO S M, WAKIMOTO S, RAMIREZ A P. Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide[J]. Science, 2001, 121: 625-629.
- [3] WANG C M, KAO K S, LIN S Y, CHEN Y C, WENG S C. Processing and properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics[J]. J Phys Chem Solids, 2008, 69: 608-610.
- [4] KROHNS S, LUNKENHEIMER P, EBBINGHAUS S G, LOID A. Broadband dielectric spectroscopy on single-crystalline and ceramic $CaCu_3Ti_4O_{12}$ [J]. Appl Phys Lett, 2007, 91: 022910.
- [5] 倪维庆, 俞建长, 郑兴华, 梁炳亮. 烧成工艺对 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 陶瓷介电性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2006, 25(10): 26-29. NI Wei-qing, YU Jian-chang, ZHENG Xing-hua, LIANG Bing-liang. Effect of sintering process on dielectric properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics[J]. Electronic Components and Materials, 2006, 25(10): 26-29.
- [6] SINCLAIR D C, ADAMS T B, MORRISON F D, WEST A R. $CaCu_3Ti_4O_{12}$: One-step internal barrier layer capacitor[J]. Appl

- Phys Lett, 2002, 80(12): 2153–2155.
- [7] 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 CaCu₃Ti₄O₁₂[J]. Acta Mater, 2006, 54: 2867–2875.
- [8] NI L, CHEN X M, LIU X Q, HOU R Z. Microstructure-dependent giant dielectric response in CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics[J]. Solid State Commun, 2006, 139: 45–50.
- [9] PRAKASH B S, VARMA K B R. The influence of the segregation of Cu-rich phase on the microstructural and impedance characteristics of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics[J]. J Mater Sci, 2007, 42: 7467–7477.
- [10] FU D S, HIROKI H T, TOMIYASU T, MITSURU I, KOSHIHARA S Y. Origin of giant dielectric response in nonferroelectric CaCu₃Ti₄O₁₂: Inhomogeneous conduction nature probed by atomic force microscopy[J]. Chem Mater, 2008, 20(5): 1694–1698.
- [11] MASSEE D J, PUCCEL R A, READEY D W. New low-loss, high-kappa, temperature-compensating dielectric for microwave applications[J]. Proc IEEE, 1971, 59: 1628–1629.
- [12] 李胜春, 陈培. ZnO-B₂O₃-P₂O₅ 低熔点玻璃的性能和结构[J]. 电子元件与材料, 2007, 26(6): 34–36.
- LI Sheng-chun, CHEN Pei. Properties and structure of the ZnO-B₂O₃-P₂O₅ low-melt point glass[J]. Electronic Components and Materials, 2007, 26(6): 34–36.
- [13] 熊钢, 周东祥, 李忠明, 吴四清, 刘江华. ZnO-B₂O₃-Na₂O 玻璃对 Ca[(Li_{1/3}Nb_{2/3})_{0.8}Sn_{0.2}]O_{3-δ} 陶瓷微波介电性能的影响[J]. 陶瓷学报, 2009, 30(1): 10–13.
- XIONG Gang, ZHOU Dong-xiang, LI Zhong-ming, WU Si-qing, LIU Jiang-hua. Effect of ZnO-B₂O₃-Na₂O glass on microwave dielectric properties of Ca[(Li_{1/3}Nb_{2/3})_{0.8}Sn_{0.2}]O_{3-δ} ceramics[J]. Journal of Ceramics, 2009, 30(1): 10–13.
- [14] KIM D W, LEE D G. Low-temperature firing and microwave dielectric properties of BaTi₄O₉ with Zn-B-O glass system[J]. Mater Res Bull, 2001, 36: 585–595.
- [15] KASUMOVA R N, BANANYARLY S I. System ZnO-B₂O₃-CuO-B₂O₃[J]. Inorg Mater, 2005, 41(3): 279–280.
- [16] DULIN F H, RASE D E. Phase equilibria in the system ZnO-TiO₂[J]. J Am Ceram Soc, 1960, 43(3): 125–131.
- [17] HSIEH M L, CHEN L S, WANG S M, SUN C H, WENG M H, HOUNG M P, FU S L. Low-temperature sintering of microwave dielectrics (Zn, Mg)TiO₃[J]. Jpn J Appl Phys, 2005, 44(7): 5045–5048.
- [18] LEE Y C, LEE W H. Effects of glass addition on microwave dielectric properties of Zn_{0.95}Mg_{0.05}TiO₃ + 0.25TiO₂ ceramics[J]. Jpn J Appl Phys, 2005, 44(4): 1838–1843.
- [19] 高旭芳, 丘泰. Bi 掺杂对 Ba_{6-3x}La_{8+2x}(Ti_{0.95}Zr_{0.05})₁₈O₅₄(x=2/3) 陶瓷的烧结性能和介电性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(3): 529–533.
- GAO Xu-fang, QIU Tai. Effects of Bi doping on sintering and dielectric characteristics of Ba_{6-3x}La_{8+2x}(Ti_{0.95}Zr_{0.05})₁₈O₅₄(x=2/3) ceramics[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(3): 529–533.
- [20] TOSHIMI F, CHIHRO S, MASAHIKO O. Preparation of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics as microwave dielectrics through alkoxide-hydroxide route[J]. J Mater Res, 1992, 7(7): 1883–1887.

(编辑 陈卫萍)