

摘 要

巨介电常数陶瓷材料由于在大容量电容器及电子元件小型化/微型化等方面的潜在应用,而受到了广泛关注。本论文系统地研究了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电弛豫和巨介电效应的起源,同时探讨了其结构性能调控。

首先,借助宽温宽频介电分析仪、X 射线光电子能谱(XPS)及超声损失谱等手段,对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电异常行为进行了深入的研究,探索了其介电弛豫及巨介电常数平台的物理机制与结构根源。 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷存在高温与低温两个类 Debye 介电弛豫,它们均为遵循 Arrhenius 定律的热激活过程。氧气气氛热处理可显著减弱高温介电弛豫,而低温介电弛豫则几乎不受氧气气氛热处理影响。这说明高温介电弛豫起源于缺陷结构,而低温介电弛豫应起源于更本征的因素。 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 与 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 混价结构可能是低温介电弛豫的主要根源。而 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷中的巨介电常数平台正是低温与高温介电弛豫相互竞争平衡的结果,因此,可通过对低温和高温介电弛豫的调控,增宽或缩短其巨介电常数平台,进而改善其介电性能。

用非变价元素取代 Cu 和 Ti,研究其对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷介电性能的影响规律,对于深入理解 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷巨介电效应的起源并追求其性能调控有着重要的意义。通过 Zn 置换 Cu,采用固相反应法得到了 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$)陶瓷。随着 Zn 置换量的增加, $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的巨介电常数台阶增高。XPS 结果显示, Zn 置换导致了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷中 Ti^{3+} 离子的含量显著增加。这意味 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 混价结构增强,进而增强了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的巨介电效应。

Mg 置换 Cu 对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷巨介电效应的影响规律与 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的结果类似。即 Mg 置换 Cu 导致了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷中 Ti^{3+} 离子的含量显著增加。这意味 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 混价结构的增强,因而增强了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的巨介电效应。

而当用非变价的 Sn 置换易变价的 Ti 时,随着 Sn 含量的增加, $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$)陶瓷的介电常数降低。 Ti^{3+} 离子含量的减少与相应混价结构的减弱是其巨介电效应下降的主要原因。以上非变价元素置换的研究结果进一步验证了晶粒内部由于 Ti 与 Cu 变价而形成的混价结构(特别是 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$)是导致 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷产生巨介电效应的主要根源。

采用低损耗的 SrTiO_3 对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷进行改性，得到 $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{SrTiO}_3$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 复相陶瓷。其介电常数随着 x 的增加而逐渐减小，这一趋势符合 Lichtenecker 的对数法则。介电损耗随着 x 的增大先增加后逐渐减小，当 $x = 0.8$ 时，介电损耗从 $x = 0$ 的 0.16 减小至 0.06。但是介电常数的温度稳定性会随着 SrTiO_3 的增加而下降。

【关键词】 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ，巨介电常数，介电性能，微结构，混价结构

Abstract

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ giant dielectric constant material has attracted much attention because of its great importance in device miniaturization and the potential application for high-capacity capacitors. In the present thesis, the origin of dielectric relaxation and the giant dielectric response for $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics were systematically investigated, and the modification of dielectric properties was also carried out.

In order to explore the physical mechanism and structural origin for the unusual dielectric responses in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, the dielectric relaxations at low and high temperatures as well as the giant dielectric constant step were investigated by using broadband dielectric spectrometer, X-ray photoelectron spectroscopy and ultrasonic attenuation measurements. The Debye-like dielectric relaxations in low and high temperature ranges were both thermal activated process. The high-temperature dielectric relaxation could be suppressed by O_2 -annealing which was suggested to the results of defects. while the low-temperature dielectric relaxation was not affected by O_2 -annealing which was induced by mixed-valent structure of $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ and $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$. Moreover, the giant dielectric constant step was resulted from the competing balance of the low and high temperature relaxations and the giant dielectric constant step could be modified by optimizing the competing balance between the two dielectric relaxations.

Determining the effect of invariable-valent element substitution for the variable-valent element (Cu or Ti) on the dielectric properties should be helpful in deepening the understanding of the giant dielectric response in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. The effects of Zn-substitution on the giant dielectric response in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics were investigated, and $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) ceramics were obtained by solid-state reaction. As the content of Zn-substitution increased, the dielectric constant increased together with the obvious increase of Ti^{3+} content. The enhanced giant dielectric response should be primarily caused by the increase of Ti^{3+} ions and the modification of such mixed-valent structure.

Investigation of Mg-substitution for Cu was also performed to confirm the results in the Zn-substituted system. As supposed, the giant dielectric response was significantly enhanced by Mg-substitution. The results of X-ray photoelectron spectroscopy analysis confirmed again that the enhanced giant dielectric response primarily originated from the corresponding modification of mixed-valent structure

caused by the obvious increase of Ti^{3+} content.

The enhanced dielectric response caused by the increase of Ti^{3+} content in the Mg or Zn substituted systems indicated that the variable-valent Ti element should be the primary factor affecting the giant dielectric constant in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. Therefore, the effects of invariable-valent Sn substitution for Ti on the dielectric properties were investigated. The dielectric constant of $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) ceramics decreased with increasing Sn substitution content. The decrease of Ti^{3+} content should be the dominating factor for the depressed dielectric properties.

Modification of dielectric properties for $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by introducing low loss SrTiO_3 phase was investigated. The dielectric constant of $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{SrTiO}_3$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) composite ceramics decreased with increasing SrTiO_3 content, which fitted well with Lichtenecker's logarithmic law. As x increasing, the dielectric loss increased first, and then rapidly decreased. The dielectric loss was 0.06 for $x=0.8$ which was much smaller than that for $x=0$ ($\tan\delta=0.16$). The temperature dependence of dielectric constant enhanced with increasing content of SrTiO_3 .

Keywords: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, giant dielectric constant ceramics, dielectric properties, microstructure, mixed-valent structure

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 浙江大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：倪磊 签字日期：2009 年 5 月 28 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 浙江大学 有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权 浙江大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：倪磊

导师签名：[Signature]

签字日期：2009 年 5 月 28 日

签字日期：2009 年 5 月 28 日

学位论文作者毕业后去向：陕西西安

工作单位：长安大学材料科学与工程学院

电话：029-82334137

通讯地址：西安市南二环中段长安大学人事处

邮编：710064

致 谢

时光荏苒白马过隙，博士论文付梓之际，五年的研究生生涯行将结束。在这五年的学习生活中，许多良师益友给予我诚挚的帮助和指导，使我获取前进的力量和信心，并最终献上这篇仍带青涩的论文。谨以此致谢：

感谢导师陈湘明教授的悉心指导。先生正直的为人、严谨的治学态度、渊博的知识以及孜孜不倦的求学态度使我深深钦佩，是我今后学习与工作的榜样，对我的谆谆教诲将使我终身收益！先生倾注了大量的心血，耐心地与我讨论实验方案，分析实验结果和不厌其烦地帮我修改论文。在此向先生表示最诚挚的谢意！

感谢课题组的徐志成副教授、吴淑雅博士、吴勇军副教授、刘小强副教授、李雷副教授和李慧玲博士给予我工作和学习中的支持与关心，以及浙江理工大学的汪丽娜老师，上海复旦大学化学系的戴维林老师在我研究工作中热情的帮助，祝各位老师身体健康、工作顺利、家庭幸福！

感谢实验室的郑兴华、胡星、侯如钟、秦霓、王天、孙玉红、刘丹、陆玉涛、唐耀华、肖洋、刘月英、李永江、袁媛、范协诚各位师兄师姐无私的关怀和帮助；同时感谢邱卫平、谷慧华、刘燕娟、罗宏雷、马妍、王卓、朱晓莉、林亦琦、张亮、郑昌伟、毛敏敏、罗海滨、高原、曹牧昕、张磊、李莲莲、章薇、唐联红、袁红霞、刘盼盼、田义良、宋长霖、覃莹、王颖、王学雷、苏绍华、杨文智、白阳、彭莉琴、吕欣等同学真挚的友谊。正是大家，让我感受到一个大家庭的团结互助，温暖快乐，给我单调枯燥的科研生活增添了绚丽的色彩。祝愿你们工作顺利、生活快乐、前程似锦！

感谢在浙大攻读博士学位的王维燕、曹一琦、胡梦欣、王瑶、刘嘉斌、陈涛和陈伟等同学；感谢高中及本科生阶段的好友李蓉、吕燕、张媛等。正是朋友们的陪伴和鼓励，使我在读博期间不轻言放弃坚持至今。你们的友情，是我人生宝贵的财富。

感谢我挚爱的亲人们。衷心地感谢父母最无私的爱和宽容，由于在外求学，无法经常陪伴在父母身边，为此心存愧疚，祝父母身体健康，生活快乐！要特别感谢我的爱人傅茂森，感谢你陪伴我一起品味博士生生活的酸甜苦辣，感谢你默默的帮助、体谅、包容和支持。

本课题获得了国家自然科学基金（No.50672083；No. 50832005）资助，在此表示感谢。

倪磊

2009 年 4 月 25 日

于求是园

1 绪论

1.1 引言

电介质陶瓷材料是以电、磁、光、声、热和力学等物理性能及其相互转换为主要特征的精密陶瓷。依据在不同场的作用下其物质内所表现出的特殊宏观物理效应,可以将这类陶瓷材料分为以下种类:介电陶瓷(绝缘陶瓷)、铁电陶瓷、压电陶瓷、热释电陶瓷、半导体陶瓷、光学陶瓷和磁性陶瓷等^[1-2]。这些陶瓷材料广泛地应用于电子、通讯等众多高科技领域的关键电子元器件中,如电阻器、电容器、传感器、滤波器等。随着电子信息技术的高速发展,电子元器件的小型化、集成化及高稳定性成为现代信息领域的重要研究课题。其中,高介电常数材料凭借其高储能密度,在大容量电容器及器件小型化方面的潜在应用而受到了广泛的关注。

1.2 电介质基础理论

1.2.1 电介质的极化与介电常数

电介质是在电场作用下产生极化并在内部存在电场的一种物质^[3]。其以介正、负电荷重心不重合而产生的电极化方式进行传递、存储或记录电的作用与影响,束缚电荷(原子核、核外内层电子、非自由离子等)在其中其主要的作[4]。

电介质极化通常可用基本宏观参数——介电常数“ ϵ ”来表征。介电常数是表征电介质极化能力的物理量,它在本质上是物质内部微观极化率的宏观表现。电介质在电场作用下的极化能力越强,其介电常数 ϵ 值越大。如果在相同尺寸的电极系统中, ϵ 大的电介质组成电容器的电容也越大。反之,在保证电容大小的情况下,电容器的 ϵ 越大体积就越小。提高 ϵ 对于电子器件小型化有重要的意义。因而,研究电介质的极化过程,探求和极化相关的宏观物理现象的物理本质,对指导电介质材料开发和设计有着非常重要的作用^[3]。

一般而言,电介质的极化机制主要包括电子极化、离子极化、取向极化和空间电荷极化。这些极化的基本形式又可分为两种:一种是位移式极化,这是一种

弹性的、瞬时完成的不消耗能量的极化。另一种是松弛极化,这种极化与热运动有关,是非弹性的,并且完成这种极化需要一定的时间,因而消耗一定的能量。

下面从微观角度对电介质的极化形式进行分类描述^[3,5]:

(1) 电子位移极化 在电场作用时,电子云畸变引起正负电荷中心位移而产生感应偶极距的极化形式称为电子极化,它普遍存在于各种电介质中。电子极化率 α_e 的值随着原子半径 r 的增大而增大。原子半径越大,电子云的变形能力越强,电子极化率就越高。电子极化的建立时间极短,约 $10^{-14}\sim 10^{-16}$ 秒,几乎瞬时完成,无能量损耗产生,且电子极化率与温度无关。

(2) 离子位移极化 在离子晶体电介质中,组成质点为正、负离子。在电场作用下,正负离子将偏离其平衡位置而发生相对位移弹性移的极化形式,称之为离子位移极化。离子极化建立时间与离子晶格振动周期具有相同的数量级,为 $10^{-12}\sim 10^{-13}$ 秒,与电子位移极化同属于快极化,极化过程能量消耗极小。

(3) 离子松弛极化 介质中联系较弱的离子,在电场所用下发生沿电场方向的跃迁运动引起的极化方式称为离子松弛极化。在离子松弛极化中,离子脱离平衡位置而迁移不是由电场引起的,而是有热运动的结果,因此也将离子松弛极化称为热离子极化。在热运动的作用下,电场使脱离平衡位置的弱联系离子做定向迁移,造成电介质内部电荷分布不均匀,从而形成偶极距。离子松弛极化属慢极化,建立时间约为 $10^{-2}\sim 10^{-6}$ 秒。

(4) 取向极化 具有固有偶极矩的极性分子组成的极性电介质,在外电场作用下,极性分子或极性基团因受到电场力矩的作用而产生沿电场方向排列的宏观偶极距,这类极化现象称为取向极化。取向极化的建立时间较长,约为 $10^{-2}\sim 10^{-6}$ 秒,属于慢极化机制,极化过程中伴随着能量损失。取向极化受温度的影响,根据经典统计,极性分子的转向极化率与温度的关系为

$$\alpha = \frac{\mu_0^2}{3k_B T} \quad (1.1)$$

(5) 空间电荷极化 空间电荷极化又可称为界面极化。晶界、相界、晶格畸变、杂质等缺陷区均可成为自由电荷(间隙离子、空位、引入的电子等)运动的障碍,从而在障碍处产生自由电荷的积聚而导致空间电荷极化。宏观结构上的不均匀性,例如夹层、气泡,也会导致空间电荷极化。空间电荷极化的建立时间较

长, 大约自几秒至几十分钟不等, 仅对直流及低频的介电性能产生影响。当温度升高时, 离子运动加剧, 离子扩散更为容易, 空间电荷减少, 因而空间电荷极化强度也会下降。

除了上述几种极化机制, 在高聚物和凝聚态材料中还可能更复杂的极化形式^[6]。对于具体的电介质材料, 往往出现多种极化机制占主导地位。在不同频率的电场下, 起主导作用的极化机制也不一样。当频率为零或频率很低(例如 1kHz) 时, 所有极化机制都能参与电场响应; 随着频率的增加, 慢极化机制便会退出频率响应, 介电常数呈阶梯状降低, 且每种极化机制的退出伴随着一个损耗峰(见图 1.1)。

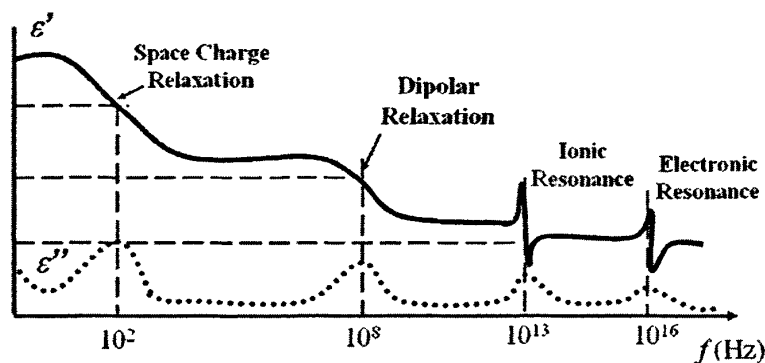


Fig. 1.1 Dispersion of dielectric properties with varied frequency^[7].

图 1.1 介质的色散和损耗^[7]。

1.2.2 介电弛豫

上述极化机制适应外电场频率变化的能力各不相同。空间极化与取向极化的极化子质量大, 惯性大, 无法跟随高频电场变化, 因而只有在较低频率下起作用。离子极化能适应较高的频率(约 10^{13} Hz), 而电子极化则具有更高的适应速度(约 10^{16} Hz)。基于上述原因, 介电常数随电场频率的增高而单调减小, 这一现象称为介电弛豫。从宏观的热力学唯象理论将其定义为: 一个宏观系统由于周围环境的变化或它由于一个外界的作用而变成非热平衡状态, 这个系统经过一定时间由非热平衡态过渡到新的热平衡态的整个过程就称为弛豫。从统计学意义上来说, 是以其中的粒子按一定的能量分布规律来表征的; 这种规律通常就是玻尔兹曼 (Boltzmann) 分布。因此, 弛豫过程就是微观粒子相互作用而交换能量, 最后达到稳定分布的过程。这一过程的宏观规律决定于系统中微观粒子相互作用的性

质。因此，研究弛豫现象是获得关于这些相互作用的信息有效的途径^[4]。

弛豫过程是通过粒子间各种复杂的、混乱的作用或是碰撞来实现的。在较弱的电场作用下，可采用弛豫时间近似方法来处理。

当时间 $t < 0$ 时，介质受外电场极化产生的极化强度为 P_0 ；当 $t = 0$ 时突然除去外电场，则在 t 增大以后系统的极化强度逐渐下降并趋向于热平衡态的零值。其中极化强度 P 减小的速率与 P 成正比，即

$$dP = -APdt \quad (1.2)$$

将其中的比例常数 A 的倒数定义为

$$\tau = 1/A \quad (1.3)$$

根据之前提到的初始条件容易得到微分方程(1.2)的解为

$$P = P_0 e^{-At} = P_0 e^{-t/\tau} \quad (1.4)$$

图 1.2(a)的曲线描述了式(1.4)的弛豫规律。 τ 为弛豫时间，它是 P 减小至 e^{-1} 倍时所需要的时间。类似地，若 $t = 0$ 时 $P = 0$ ；此时瞬间突然加上一个恒定电场，则电介质建立热平衡极化强度 P_0 的弛豫过程遵循：

$$d(P_0 - P) = -A(P_0 - P)dt \quad (1.5)$$

方程(1.5)的解为

$$P = P_0(1 - e^{-t/\tau}), \tau = 1/A \quad (1.6)$$

图 1.2(b)中的曲线描绘了式(1.6)的弛豫规律。

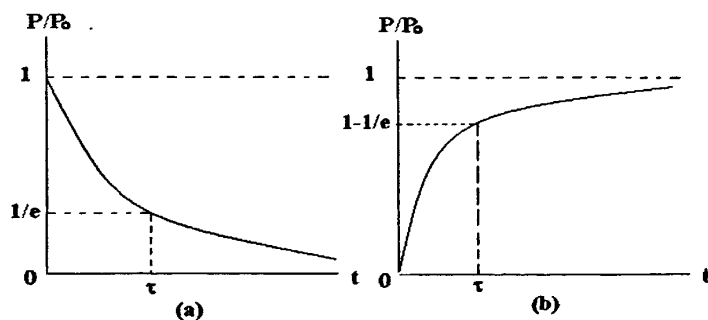


Fig. 1.2 Relaxation rule.

图 1.2 弛豫规律。

用时间常数 τ 来表征的弛豫规律(1.4)和(1.6),能够描述许多弛豫现象。但是,在介电弛豫中,这样的描述方法略显简单。通常,在实际应用中采用德拜(Debye)方程或双势阱模型来对介电弛豫现象进行描述。

【德拜弛豫方程】

介电响应的宏观效果可用相对介电常数 ε 来描述。在频率为 ω 的正弦波交变电场作用下,电介质的极化弛豫一般地可用如下的 ε 与 ω 关系式来描述:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \int_0^{\infty} \alpha(t) e^{j\omega t} dt \quad (1.7)$$

其中, $\alpha(t)$ 被称为衰减因子,它反映了突然除去外电场后,介质极化衰减的规律以及迅速加上恒定外电场后极化趋于平衡态的规律。由于介质中电偶极矩的运动需要时间,因此极化响会落后于迅速变化的外电场且具有一定的惯性;同时,弛豫过程中微观粒子之间的能量交换在宏观方面将表现为介电损耗。可以用复介电常数的虚部 ε'' 来描述。因此,利用衰减因子将式(1.7)中的 $\varepsilon(\omega)$ 分成实部 ε' 和虚部 ε'' 。可以令

$$\alpha(t) = \alpha_0 e^{-t/\tau} \quad (1.8)$$

其中,弛豫时间与介质的温度有关而与时间无关。以式(1.8)代入式(1.7),积分后得到

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\alpha_0}{1 - j\omega\tau} \quad (1.9)$$

记

$$\varepsilon(0) = \varepsilon_s \quad (1.10)$$

则

$$\varepsilon_s = \varepsilon_{\infty} + \tau\alpha_0 \quad (1.11)$$

ε_s 为静态相对介电常数。于是式(1.8)可写为

$$\alpha(t) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{\tau} e^{-t/\tau} \quad (1.12)$$

而

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 - j\omega\tau} \quad (1.13)$$

由式(1.7)可以得到复介电常数 ε 的实部 ε' 、虚部 ε'' 和损耗角正切 $\tan\delta$ 的表达式,

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad \varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1.14)$$

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty}\omega^2 \tau^2} \quad (1.15)$$

式(1.13~1.15)常被称为 Debye 方程。此方程为计算与讨论介电常数的实部、虚部以及介电损耗角正切的频率关系奠定了基础。

ε' 、 ε'' 、 $\tan\delta$ 与频率的关系如图 1.3 所示。根据Debye方程,在低频区($\omega\tau \ll 1$),各种极化均来得及建立, ε 趋近于 ε_s ,介电损耗与恒定电场时相近。当 $\omega \rightarrow 0$ 时, $\tan\delta \rightarrow 0$ 。在松弛区($\omega\tau \approx 1$),外加电场的周期与松弛时间相近,在极化建立过程中出现滞后现象, ε' 减小,介电损耗增加。当 $\omega\tau$ 为 1 时, ε' 随 ω 变化最快,

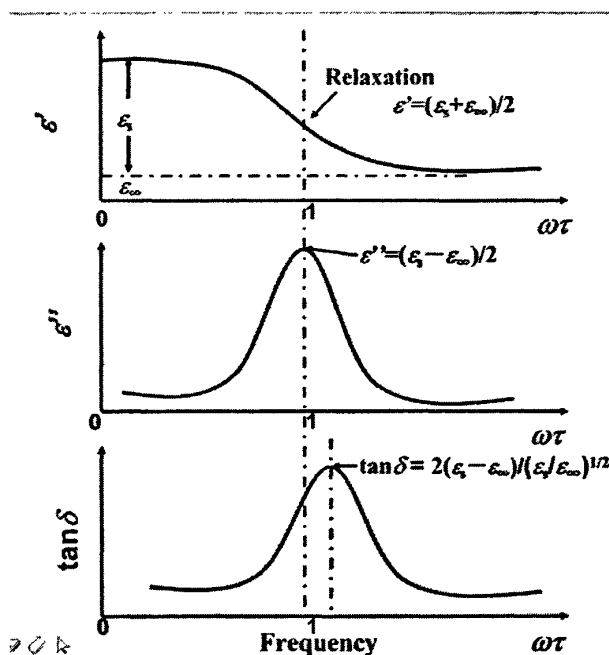


Fig. 1.3 Representations of ε' 、 ε'' 、 $\tan\delta$ as function of frequency for a solid with single relaxation Debye mode.

图 1.3 固体单弛豫机制的 Debye 模型中 ε' 、 ε'' 、 $\tan\delta$ 与频率的关系图。

ε'' 出现极大值,而此时 $\tan\delta$ 并未达到最大值。 $\tan\delta$ 最大值对应的频率大于 ε'' 最大值对应的频率,这是因为在 ε'' 达到最大值时, ε' 随频率的增加还在迅速减小,所以 $\tan\delta$ 需在较高频率下才能达到最大值。在高频区($\omega\tau \gg 1$),松弛极化退出极

化响应，电介质的极化完全由位移极化贡献， ε' 趋近于 ε_∞ ，同时损耗相应减小^[7]。

在 Debye 方程(1.14)中消去 $\omega\tau$ ，可得到

$$[\varepsilon' - \frac{1}{2}(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)]^2 + (\varepsilon'')^2 = \frac{1}{4}(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)^2 \quad (1.16)$$

方程(1.16)给出一条半圆周曲线如图 1.4 所示，它是以 ε' 为横坐标，以 ε'' 为纵坐标作图，这样的图被称为 Cole - Cole 图。

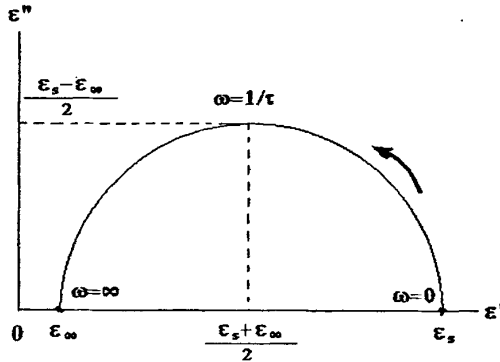


Fig. 1.4 Cole-Cole plot.

图 1.4 Cole-Cole 图。

Cole-Cole 图在实际处理数据时很有用。在不同频率下，测得复介电常数的实部和虚部，将测量点标在 ε'' - ε' 图上，若实验点组成一个半圆弧，则表明此弛豫属于 Debye 型。

当为 Debye 型介电弛豫时，则由 Debye 方程可以得到

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon''}{\omega\tau} + \varepsilon_\infty, \quad (1.17)$$

或

$$\varepsilon' = -\omega\tau\varepsilon'' + \varepsilon_s \quad (1.18)$$

将测量结果分别按 $(\varepsilon', \varepsilon''/\omega)$ 和 $(\varepsilon', \omega\varepsilon'')$ 作图，即可得出两条直线。由直线的斜率和截距可以得到各个参数 τ ， ε_∞ 和 ε_s 。

Debye 弛豫理论是目前最为成熟的理想电介质极化理论，应用十分广泛。然而 Debye 方程只是单一的弛豫时间的反映，有许多电介质的介电弛豫并不属于 Debye 型。K.S. Cole 和 R.H. Cole 提出了另一个非常有用的经验公式，将复介电常数可改写为：

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{(1-\alpha)}} \quad (1.19)$$

其中, α 为小于 1 的整数或零, τ 为平均弛豫时间。在式(1.19)所适用的场合中, 将实验数据按 Cole-Cole 图的作图方法进行处理仍可得到 ε' 轴上方的一段圆弧只是此时圆弧的圆心角不是 π , 而是 $(1-\alpha)\pi$ 。参数 α 可用来衡量 Debye 方程的适用程度^[8,9]。

【双势阱弛豫模型】^[4]

弛豫性介电响应通常与凝聚态电介质中微观离子的越障运动有关, 图 1.5 所示的是具有缺陷的晶格示意图。一个杂质离子取代了晶格结点上的一个离子, 由于化合价不同而在该点上形成一个带正电荷空间电荷。空间电荷是束缚在晶体缺陷上的, 由于这个正电荷的库仑作用, 容易吸附另一个负离子作为填隙离子, 形成一个有几个可能取向的电偶极矩。电偶极矩在外电场中的方向改变实际上就是杂质离子的跳跃 (hopping) 运动, 即由一个填隙位置跳到另一个填隙位置, 跳跃运动也可以是取代杂质离子由一个晶格结点跳到临近结点, 在跳跃过程中需要克服一定的势垒。在完整性较差的晶体中, 跳跃极化的贡献是显著的。图 1.6 所示的双势阱模型可描述这种运动。图中画出的粒子的势能曲线上有两个极小位置 A 和 B, 两个极小位置之间隔着高度为 w 的势垒。当无外加电场时, 两个势阱的深度相等。在外电场 E 的作用下, 假设一个电荷为 q 的粒子在位置 A 的势能将比位置 B 的高 qEl , 其中 l 为两势阱的空间距离; 模型中粒子从位置 A 过渡到 B 代表了一个电偶极矩 ql 的产生。

一个宏观系统中具有许多如图 1.6 所示的对介电极化产生贡献的粒子。为了说明越障运动对极化弛豫的影响, 将这些粒子之间的作用略去, 并且认为粒子只借助于热运动能量的起伏由一个能量极小位置跳到另一个位置势垒高度 ($w \gg kT$), 通过计算单位时间内不同位置上粒子数的变化, 可以得出:

$$N_2 - N_1 = \frac{NqlE}{2kT}(1 - e^{-2P_{BA}t}) \quad (1.20)$$

其中, N 为体统内粒子的总数, P_{BA} 为粒子从位置 B 跳至位置 A 的概率, 粒子数差值 $N_2 - N_1$ 比例于系统的宏观极化强度 P 。将双势阱模型衰减因子与德拜理论相比, 可以得到,

$$\tau = \frac{1}{2P_{AB}} = \frac{\pi}{\omega_0} e^{w/kT} \quad (1.21)$$

式 1.21 给出了弛豫时间与温度的关系。 $w>0$ 时, 当温度增高时弛豫时间变小; 通过实验测出不同温度下的 τ , 作出 $\ln\tau$ 与 $1/T$ 的关系图, 通过所得直线的斜率就可得到位垒高度 w 。宏观系统中不只存在一种类型的双势阱, 不同势阱中具有不同的势垒高度或粒子振动角频率 ω_0 。每种势阱通过式 1.21 就可得到一个相应的弛豫时间 τ 。因此, 在系统内可能出现多个不同的弛豫时间, 甚至在某个区间内出现弛豫时间的连续分布。

因为假设 $w \gg kT$, 则有 $\tau \gg \pi/\omega_0$ 。由 Debye 方程可知, 理论描述的是交变电场频率 ω 与 $1/\tau$ 的数量级相差不太远时的现象, 即 $\omega \ll \omega_0$, 由于 ω_0 是离子在红外范围内的振动角频率, 故由双势阱模型导出的弛豫型介电响应只能适用于频率比红外频率低的交变电场中。

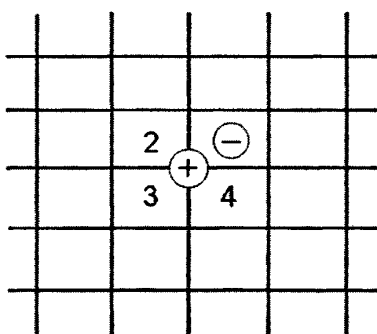


Fig. 1.5 Defect-induced relaxation.

图 1.5 缺陷极化。

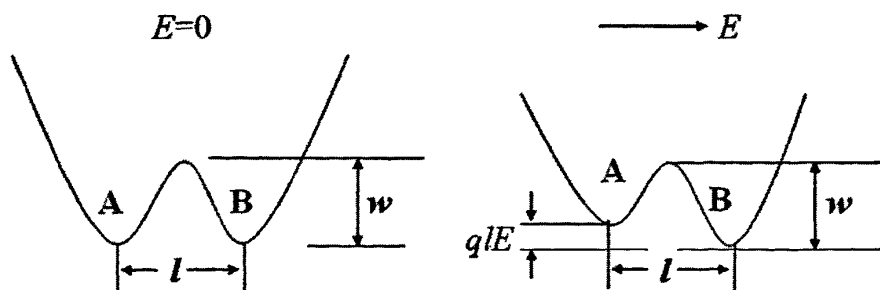


Fig. 1.6 Double-barrier quantum well relaxation model.

图 1.6 双势阱弛豫模型。

1.2.3 介电损耗^[4, 10]

单位时间内由电能转化为热能而消耗的能量定义为电介质的介电损耗。引起介电损耗的机制主要有：(1) 漏导损耗，(2) 电介质中发生的慢极化（取向极化、热离子极化和空间电荷极化）中微观离子之间的能量交换在宏观上表现的介电损耗。(3) 原子、离子或电子的振动所产生的，并伴随有色散现象的共振效应而引起的能量损耗。其中，前两种介电损耗 $\tan\delta$ 与频率 f 的关系由图 1.7^[1]所示。在各种损耗机制中，慢极化引起的介电损耗占主导地位。

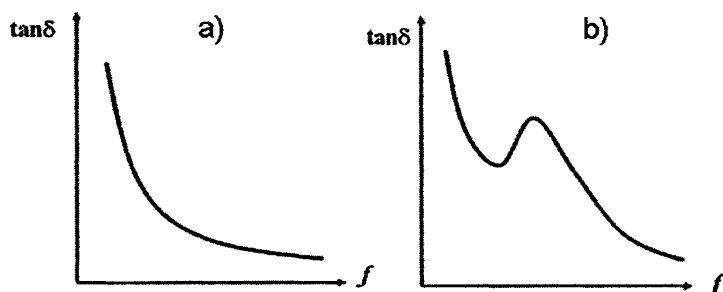


Fig. 1.7 Dielectric loss versus frequency in dielectrics:

a) Loss due to electric conduction, b) Loss due to slow polarization

图 1.7 介电损耗 $\tan\delta$ 与电场频率 f 的关系：

a) 电导引起的损耗，b) 慢极化引起的损耗

1.2.4 介电常数温度系数

通常用介电常数温度系数 α_ϵ 来表示介电常数随温度的变化规律^[6]

$$\alpha_\epsilon = \frac{1}{\epsilon'(T_0)} \cdot \frac{\epsilon'(T) - \epsilon'(T_0)}{(T - T_0)} \quad (1.22)$$

其中 T_0 为室温（通常为 20°C ）， ϵ' 为相对复介电常数的实部， T 为某个指定温度（通常为 -25 或 $+85^\circ\text{C}$ ）。 α_ϵ 反映了介电常数对温度的依赖性，是一个重要的介电性能参数。电介质陶瓷材料有正、负和零温度系数材料之分，不同材料的介电常数温度系数可具有不同的用途。

1.3 巨介电常数电介质陶瓷

1.3.1 主要电介质陶瓷材料的分类及其应用

在电子工业飞速发展的今天,电介质陶瓷已成为一种非常重要的应用材料,近年来更是品种不断增加,应用日益广泛,对于发展电子工业起着积极的推动作用。

电介质陶瓷根据介电常数的大小及其用途等可以分为以下几类^[1, 11-12]:

(1) 低介电常数陶瓷 这类陶瓷的特点是:介电常数 ϵ 不高,一般在9以下;损耗角正切小, $\tan\delta$ 一般在 $2\times 10^{-4} \sim 9\times 10^{-3}$ 范围内;机械强度高,通常抗弯强度大约为 $(450\sim 3000)\times 10^5 \text{ Pa}$, 抗张强度为 $(4000\sim 20000)\times 10^5 \text{ Pa}$;其主要用于制造无线电设备中的装置零件,起到安装、固定、保护其它无线电元件以及为载流导体的提供绝缘支撑作用。例如高频绝缘子骨架、电子管底座、波段开关、插座、瓷轴、电阻机体、无线电元件的封装外壳以及厚、薄膜电路、微波集成电路基片等等。

由于低介电常数陶瓷通常工作于高频电场下,因此要求它在高频下介电损耗小;有高的机械强度;耐热冲击性能好;热传导率高;有好的温度、湿度和频率的稳定性;以及小的介电常数以减少线路中有害的杂散电容和降低总的介质损耗。

常用的低介电常数陶瓷有高铝瓷、滑石瓷、莫来石瓷、镁橄榄石瓷等。从成分体系上来看,则主要分为高铝瓷和滑石瓷两大类。随着电子工业的发展,尤其是厚、薄膜电路及微波集成电路等提出高要求的封装陶瓷或基片,还发展了许多新品种,如氧化铍瓷、氮化硼瓷、氮化硅瓷、氧化镁瓷、尖晶石等等,它们各自具有独特的性能,适合于特殊场合的应用,如表 1.1 所示。

(2) 中介电常数陶瓷 这类陶瓷的介电常数变化范围为 15~500, $\tan\delta$ 小于 0.003, 其稳态介电常数的温度系数为 $+100\sim 2000\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。中介电常数陶瓷主要应用以下三个主要方面。首先,制作频率范围在 0.5~50 MHz 的高能转换电容器。其主要要求低损耗,可以允许介电常数出现负温度系数特性,因为当温度升高时限制了元件的功率。其次,制作一般的稳定电容器。在整个操作温度和电压范围内其稳定性应优于 $\pm 1\%$, 频率主要限制在 1 kHz~100 MHz 范围。再次,制作微波谐振腔, 其使用频率为 0.5~50 GHz, 稳定要求在工作范围内高于 $\pm 0.05\%$, 同时损耗因子优于 2×10^{-4} 。

中介电常数陶瓷电介质通常由 MO_6 堆积而成,式中 M 可以是四价离子,如

Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Sn^{4+} 等,也可以是平均价态为四的为二、三和五价离子的混合组成。代表性的中介电常数陶瓷主要有金红石(TiO_2)陶瓷,和含钛氧化物等,如表 1.2 所示。

表 1.1 其它典型的低介电常数陶瓷及其介电性能^[1]
TABLE 1.1 Other typical low dielectric constant ceramics and their properties

Materials	ϵ_r	$\tan\delta/10^{-4}$ (1MHz)
低损耗滑石	6.1	7
堇青石	5.7	80
镁橄榄石	6.4	2
96 Al_2O_3^*	9.7	3
99.5 BeO^*	6.8	2
AlN	8.8	5~10

*96: 纯度 96%

表 1.2 其它典型的中介电常数陶瓷及其介电性能^[1]
TABLE 1.2 Other typical medium dielectric constant ceramics and their properties

Materials	ϵ_r	$\tan\delta/10^{-4}$
MgTiO_3	12~15	1~3
BaTi_4O_9	36~40	1~3
TiO_2	80~100	2~4
SrTiO_3	200~300	1~9
CaTiO_3	130~150	1~6

(3) 高介电常数陶瓷 这是介电常数超过 1000 的陶瓷材料。静态介电常数是衡量电介质储存电荷的能力,高介电常数陶瓷因而可得到较高的储能密度。高储能密度的材料不仅可以用于制造相对体积小,容量大的电容器,而且作为机电、热电和光电换能器时,也具有较高的转换总能量密度,因而广泛地应用于电子技术领域的各个方面。代表性的高介电常数陶瓷主要有铁电 BaTiO_3 陶瓷及其改性材料和弛豫铁电体 Pb 基钙钛矿陶瓷等。

在陶瓷电容器的应用领域,根据介电常数和介电损耗的大小又可将材料分为以下两类(如图 1.8 所示),一类是温度补偿型电容器陶瓷材料,这类材料的介电性能指标为 $10 < \epsilon' < 500$, $|\Delta\epsilon'| \leq 5\%$, $10^{-4} < \tan\delta < 10^{-3}$, $\Delta\epsilon'$ 表示了介电常数温度稳定性,是介电常数温度系数的工业应用中的简化:

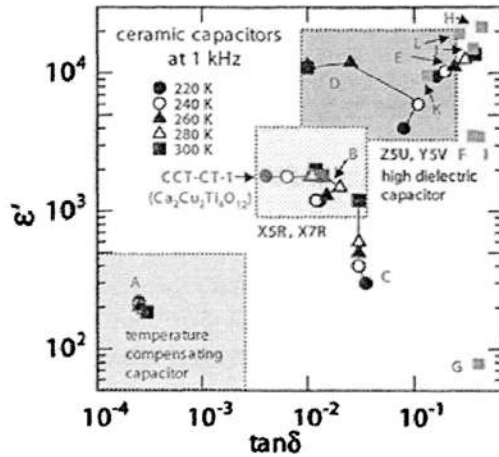


Fig. 1.8 Dielectric properties of some famous capacitor materials. Dotted rectangles represent roughly classified categories of dielectric materials^[13].

图 1.8 一些重要电容器材料的介电性能分类^[13]。

表 1.3 一些陶瓷电容器的温度范围和介电常数变化情况^[1]

TABLE 1.3 Dielectric constant changes Temperature ranges for several capacitor materials.

EIA code	Temperature range (°C)	$\Delta\epsilon'$ (%)
X5R	-55~+85	± 15
X7R	-55~+125	± 15
Z5U	-10~+85	-56~+22
Y5V	-30~+85	-82~+22

$$\Delta\epsilon' = (\epsilon'_T - \epsilon'_{20}) / \epsilon'_{20} \times 100[\%] \quad (1.23)$$

其中 ϵ'_T , ϵ'_{20} 分别表示为温度为 T 和 20°C 的介电常数。CaTiO₃ 为温度补偿型陶瓷电容器材料的典型代表。另一类是具有温度稳定性的高介电常数陶瓷材料, 根据美国电子工业协会 (EIA) 的标准, 将其划分为 X5R, X7R, Z5U 和 Y5V 型陶瓷。这些陶瓷的介电性能参数如表 1.3 所示^[13]。

1.3.2 巨介电常数陶瓷的研究现状

正如前面分类中提到的, 最早研究的高介电常数陶瓷是铁电体 BaTiO₃ 及其改性材料(如图 1.9 所示)^[14-16], 铁电或弛豫铁电体材料 Pb 基钙钛矿如 Pb(Zr,Ti)O₃、

$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (如图 1.10 所示)等^[17-19]。纯 BaTiO_3 在居里温度 120°C 附近具有非常高介电常数,而通过添加固溶材料(例如 CaTiO_3 , BaZrO_3 等)改性,使居里温度接近室温,并且大大降低其温度依赖性。其它铁电或弛豫铁电体材料在其铁电-顺电相变温度附近的介电常数往往高于非相变区一个数量级以上,但在 250K 时介电常数仍然会产生突变,强烈的温度依赖性阻碍了这类材料的实际应用。为适应更高性能器件的要求,仍需研究开发出具有更高介电常数并在更宽温度范围内更为稳定的电介质陶瓷。

近年来,越来越多的非铁电或弛豫铁电体的无铅巨介电常数材料走入人们的视线。所谓巨介电常数,将其定义为介电常数高于或等于 10^4 或 10^5 数量级。人们通过研究发现,与渗流结构相关的介电复合材料具有巨介电常数。复相材料的巨介电常数主要来自于Maxwell-Wagner效应。这类复合材料涵盖了诸多方面,有陶瓷/聚合物、金属/陶瓷、金属/聚合物等复合材料^[20-23]。Pecharroman等^[24]报导了 Ni-BaTiO_3 金属-绝缘复合物的巨介电常数(~ 80000),大约为 BaTiO_3 陶瓷介电常数的 20 倍。Dang等在铁电聚合物和Ni的复合材料中也得到了类似介电常数^[25]。但是这些复合材料在制备过程的局限性有待于进一步的研究突破,比如制备工艺要求较高,较低温度下的制备阻碍了复合材料介电常数的提升等。

一些单相材料由于存在着非均质结构——半导化晶粒加绝缘化的晶界,使其具有很高的介电常数。典型的实例是,在还原气氛下烧结 BaTiO_3 ,然后再让半导化的 BaTiO_3 晶粒经过氧化处理,使其晶界绝缘化形成晶界层电容器结构可以在 BaTiO_3 陶瓷中获得极大的介电常数^[26-27]。但这种方法工艺繁琐,工业化批量生产成本太高。此外,基于同样的原理,Li、Ti掺杂NiO陶瓷的介电常数可达 10^4 数量级^[28,29]。这是由于Li的掺入导致Ni的变价而形成半导化的晶粒,而Ti在晶粒外壳的富集形成了绝缘层。Lin等报道的Li, Al掺杂的NiO陶瓷也具有相似的巨介电常数。但是这类陶瓷的介电常数温度稳定性有待进一步提高。

自 2000 年以来,一些新的具有巨介电常数的材料引起科学界的极大关注,这类材料涵盖较广,包括 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 化合物^[31]、Ba 基复合钙钛矿材料 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{M}_{1/2})\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$)^[32-37]、层状氧化物 RFe_2O_4 ($\text{R}=\text{Lu}, \text{Er}$)^[38,39]和稀土镍酸盐^[40-42]等。这些材料具有相似的介电弛豫现象,比如巨介电常数(1kHz 下, $10^4\sim 10^5$)和优异的介电常数温度稳定性等。在此类材料中, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 化合物的

性能最优，结构最为复杂，对于其巨介电常数的起因争议最多，因而得到了最为广泛的关注。

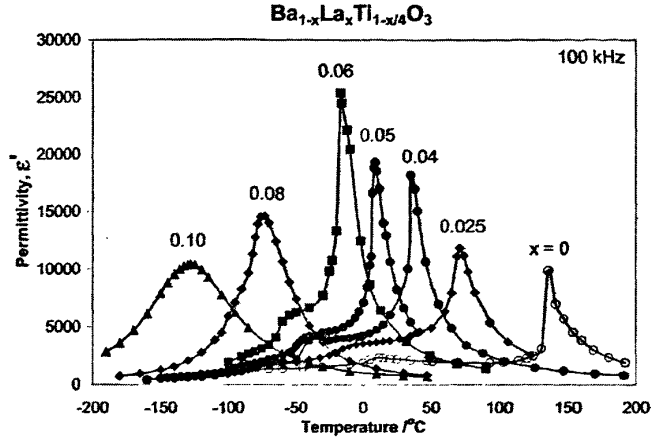


Fig. 1.9 Permittivity of La-doped BaTiO₃ as a function of La content.

图 1.9 La 置换 BaTiO₃ 的介电常数随 La 含量的变化。

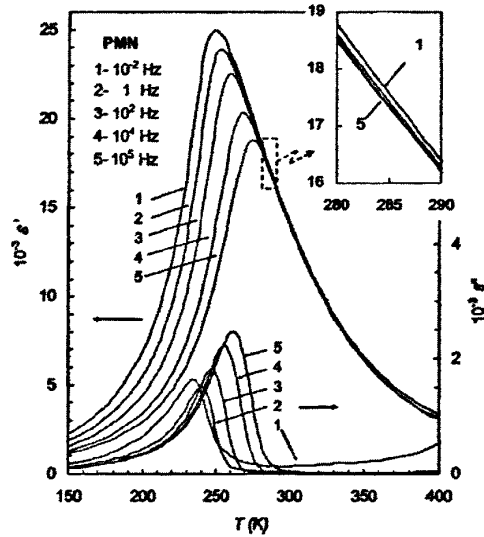


Fig. 1.10 Temperature dependences of the real and imaginary parts of the relative dielectric permittivity measured at different frequencies in a crystal of the prototypical relaxor Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃. Enlarged view in the insert shows the universal relaxor dispersion (URD).

图 1.10 弛豫铁电体 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 不同频率下相对介电常数的实部与虚部随温度的变化。放大的插图部分反映了普适弛豫弥散。

1.3.3 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 巨介电常数陶瓷

由于高的介电常数以及良好的介电常数温度频率稳定性是决定电子器件应用的关键的因素，因而 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的独特的介电性能使其迅速成为科学研究的热点。如图 1.11 所示，自 2000 年以来，关于 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 巨介电常数材料的文章层出不穷，逐年增长，2007 年在 SCI 中就收录了近 80 篇的文章。这些文章从晶体结构、介电性能等方面对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 巨介电常数材料进行了广泛而深入的研究^[43-148]。

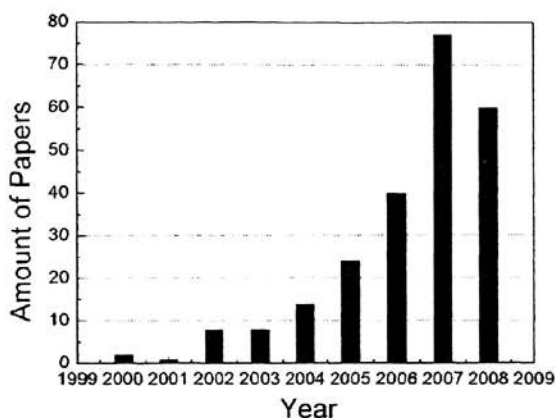


Fig. 1.11 Amounts of paper related to $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ in different years

图 1.11 关于 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 巨介电常数材料文章数变化。

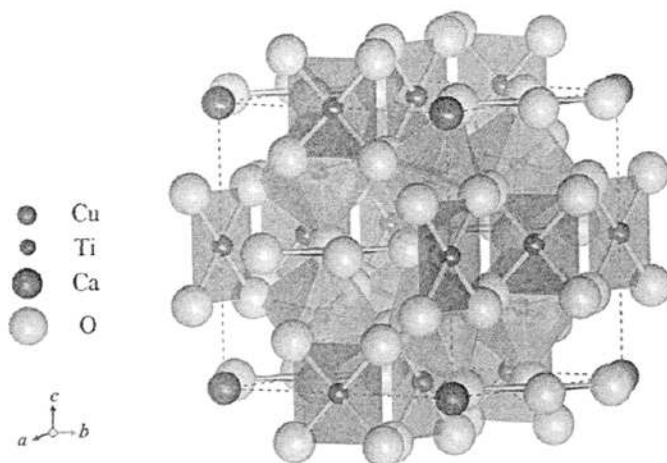


Fig. 1.12 Structure of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, showing tilted TiO_6 octahedral in pink and CuO_4 square planes in blue. Yellow, purple, red, blue atoms are O, Ca, Cu and Ti, respectively. Dashed lines indicate 40-atom primitive cell of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

图 1.12 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 晶体结构示意图。粉色的八面体是 TiO_6 八面体，蓝色的平面代表 CuO_4 四方形平面。O, Ca, Cu, Ti 原子分别用黄色、紫色、红色、蓝色表示。虚线表示包含 40 个原子的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 原胞。

【晶体结构】通过高分辨 X 射线衍射和中子散射实验对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的晶体结构作细致地分析^[47, 50], $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的晶体结构如图 1.12 所示, 为体心立方类钙钛矿 (ABO_3) 结构, 空间群为 $\text{Im}\bar{3}$ 。单个 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 原胞中有 40 个离子。其中 Ca^{2+} 处于钙钛矿结构的 A 位, 立方体的顶点及中心位置, 配位数为 12; Cu^{2+} 处于立方体中棱心和面心位置, 它与同平面的四个 O^{2-} 键合。 Ti^{4+} 与 O^{2-} 组成 TiO_6 八面体, 一个原胞中有八个共顶点连接的倾斜的 TiO_6 八面体。键长数据的结果表明, 与正常铁电体 BaTiO_3 类似的是: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 中离子半径大的 A^{2+} 离子能起到扩张晶格的作用。当晶格被扩充, Ti-O 键就会被拉伸, 从而使 TiO_6 八面体中的极化率增加, 这些结果从晶体结构的角度在一定程度上可以解释 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的巨介电常数的原因。但是, 由于 Cu^{2+} 四方平面配位的结构使得 TiO_6 八面体发生扭转, 抑制了 Ti-O 键的拉伸, 因而 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的巨介电常数与正常铁电体中因结构产生的高介电常数有着本质的区别。

【介电性能】Homes 等^[44]首先对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的巨介电性能进行了分析。图 1.13 显示了频率范围为 20 Hz 和 1 MHz 之间 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 单晶的介电性能随温度的变化规律。当温度为 250 K 时, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的介电常数为 $10^4 \sim 10^5$ 数量级, 在一定频率下介电常数有良好的温度稳定性。当温度降至 100 K 时, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的介电常数急剧下降, 降至 10^2 数量级。介电常数的剧变在介电损耗的温谱图中显示出相应的损耗峰, 同时峰值温度随频率的增加向高温方向移动。图 1.14 是温度范围为 10 K 和 250 K 之间 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 单晶介电常数实部随频率的变化规律。随着频率的增加, 介电常数急剧下降且表现出明显的介电弛豫。为探究 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 电介质材料中这些独特介电性能的物理本质, 很多研究小组进行了细致而深入的研究并且分别提出了相应的解释。

1.3.4 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 巨介电效应的起源

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 材料的介电常数在较宽的温度、频率范围内可高达 10^5 数量级, 当温度低于 100 K 左右时, 巨介电常数发生突变。然而通过对 35~100 K 间 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 中子粉末衍射数据的优化分析可知, 介电常数发生突变时无任何结构相变发生, 而是一直保持中心对称的立方结构。这一特性与铁电体是不同的。在铁电体中, 由于离子位移能够造成的晶体对称性变化, 所以晶格的畸变导致了介电常数突变。而 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的结构稳定性排除了晶体结构畸变的影响。而对

于 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 独特介电响应的解释，学术界产生了激烈的争论。

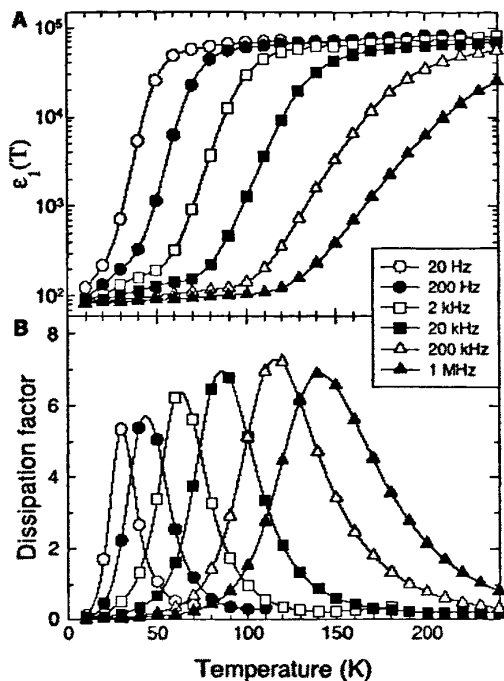


Fig. 1.13 Temperature dependence of the real part of dielectric constant and dissipation factor at different frequencies for a single crystal $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.^[44]

图 1.13 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 单晶不同频率下的介电常数实部及介电损耗随温度的变化^[44]。

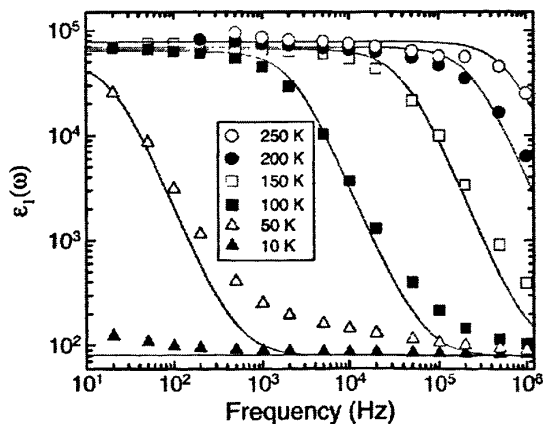


Fig. 1.14 Frequency dependence of the real part of dielectric constant at different Temperature for a single crystal $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.^[44]

图 1.14 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 单晶不同温度下的介电常数实部及介电损耗随频率的变化^[44]。

【晶界层电容器模型】正如上文所提到的，半导化晶粒加绝缘化的晶界可以得到很大的介电常数。其原因可以用晶界层电容器模型（Grain Boundary Layered Capacitor）来解释。此模型认为界面极化效应可以强化有效介电常数，被广泛地应用于非均质型材料体系中，是一种非本征的机制。在外电场作用下，晶体内部的自由电子、空穴、以及受束缚比较小的离子将沿电场方向运动，在晶界、相界或其他缺陷附近聚集，通过界面极化对有效介电常数产生贡献。图 1.15 显示了晶界层电容器的简单模型，由于晶界和晶粒是物理性质有差异的两种介质，可将晶界层电容器模型等效为两个串联的 RC 电路。 C_1 和 R_1 、 C_2 和 R_2 分别表示晶粒、晶界的电容和电阻。这个模型的有效介电常数的实部和虚部可以用 Maxwell-Wagner 公式表示^[149,150]。

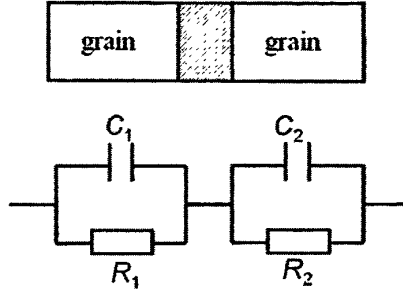


Fig. 1.15 Typical model and equivalent circuit of grain boundary Layer capacitor

图 1.15 晶界层电容器模型和等效电路

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{\tau_1 + \tau_2 - \tau + \omega^2 \tau_1 \tau_2}{C_0(R_1 + R_2)(1 + \omega^2 \tau^2)}, \quad (1.24)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{1 - \omega^2 \tau_1 \tau_2 + \omega^2 \tau(\tau_1 + \tau_2)}{C_0(R_1 + R_2)(1 + \omega^2 \tau^2)}, \quad (1.25)$$

$$\text{其中 } \tau_1 = R_1 C_1, \quad \tau_2 = R_2 C_2, \quad \tau = \frac{\tau_1 R_2 + \tau_2 R_1}{R_1 + R_2}.$$

如果考虑到频率趋近于 0 和光频时的介电常数 ε_s 、 ε_∞ ，公式 1.24 和 1.25 可以转化为：

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{1}{\omega C_0(R_1 + R_2)} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (1.26)$$

可以发现 Maxwell-Wagner 公式中的介电常数实部随频率的变化和 Debye 弛豫（式 1.14）的一样，通过介电常数的实部我们不能区分空间电荷和偶极子的极化

作用。但是通过分析介电常数的虚部与频率的变化规律可以让我们区分 Maxwell-Wagner 和 Debye 弛豫行为。如图 1.16 所示, 在 Debye 公式中, 当 $\omega \rightarrow 0$ 时, $\varepsilon'' \rightarrow 0$, 然而在 MW 行为中 $\varepsilon'' \rightarrow \infty$ 。

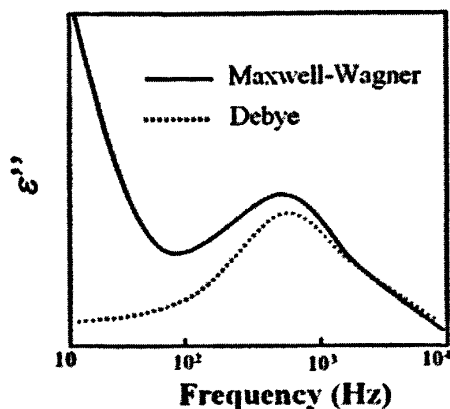


Fig. 1.16 Form of the imaginary permittivity response expected from both Maxwell-Wagner and Debye models.^[150]

图 1.16 Maxwell-Wagner 和 Debye 模型中介电常数虚部随频率的变化^[150]。

假定 $R_1 \ll R_2$, 又可将晶界层电容器界面极化公式进行简化得到电介质的有效介电常数公式,

$$\varepsilon' = \varepsilon_r t_1 / t_2 \quad (1.27)$$

其中 t_1 、 t_2 分别为晶粒、晶界的厚度, ε_r 为晶界的介电常数。晶界的介电常数与晶粒的大小相近。假设 $\varepsilon_r = 200$, $t_1 = 50 \mu\text{m}$, $t_2 = 0.2 \mu\text{m}$, 由上式可计算得到 $\varepsilon' = 50000$ 。通过公式(1.26)可以看出由于晶界的作用使得介电常数提高了 250 倍。

许多研究小组依据上述的晶界层电容器模型对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的巨介电常数起源进行了解释。最早 Subramanian^[43, 81] 的研究组进行的单晶 X 射线衍射研究表明, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 单晶体为孪晶结构, 而孪晶界面处的组成结构通常在很大程度上偏离完美的周期晶格, 从而为阻挡层电容器效应的产生提供了基础。Sinclair 等^[45, 48] 通过对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的阻抗图谱分析得出电学非均匀性的信息, 即半导性的晶粒与绝缘晶界的微结构特征。Lunkenheimer 研究组进一步指出^[51, 65], 样品与电极间的界面形成的耗尽层是巨介电常数的来源。由以上的研究结果可知, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 材料中的内部势垒层是其产生巨介电常数的主要原因。这些内部势垒层来源主要包括单晶中的畴界, 多晶中的晶界等。然而在多晶中既存在晶粒间

晶界的作用，又不可忽视晶粒中畴界的影响，所以我们推测 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 多晶态应比单晶具备更大的介电常数。但是从Lunkenheimer等的实验结果中却显示出单晶和多晶 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 材料中非常近似的介电常数和介电弛豫行为。况且对于这种势垒层的微结构证据目前还没有找出，透射电子显微镜分析结果也没有发现单晶中孪晶界的存在。虽然低频响应的Maxwell-Wagner极化模型可以很好地拟合许多实验现象，但是缺乏真正的物理意义。通过上面分析可以看出尽管晶界层势垒效应极大地影响着巨介电常数的大小，但是不能从根本上解释其起源问题。

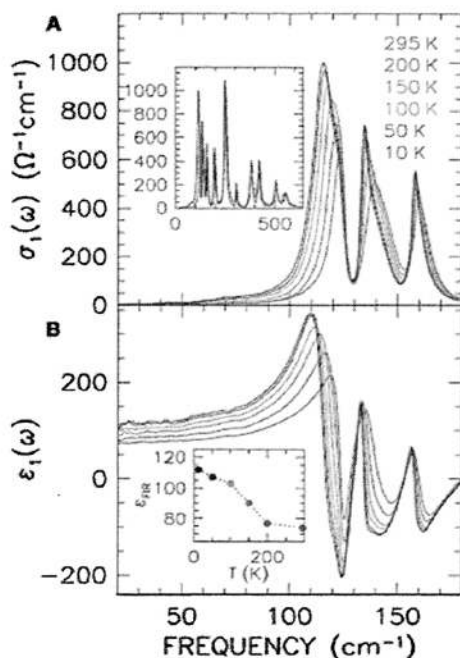


Fig. 1.17 (A) The temperature dependence of the real part of the optical conductivity $\sigma_1(\omega)$ of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ from 20 to 180 cm^{-1} . Inset shows the optical conductivity at 12 and 295 K over a wide frequency. (B) The real part of the dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ in the far-infrared region for various temperatures. Inset shows the temperature dependence of the low-frequency value for the real part of dielectric constant.^[44]

图 1.17 (A) 频率为 20~180 cm^{-1} 之间 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 光电导的实部与温度的关系。插图是温度是 12 和 295 K 时光电导随频率的变化。(B) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 介电常数实部在不同温度下的频谱图。插图是在低频下介电常数实部与温度的关系^[44]。

【本征机制】近年来，很多研究者质疑以上关于 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 异常介电行为的晶界层效应解释，提出多种本征机制解释。Homes等对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 光电导性的研究发现^[44]（如图 1.17），异常的低频振动表明低温下 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 单胞中发生

电荷再分布。在红外频率下，其室温介电常数大约为 80，远小于较低频时的值 ($\sim 10^5$)，这一差异揭示出低频下存在着强烈的偶极子驰豫引起的吸收行为，这

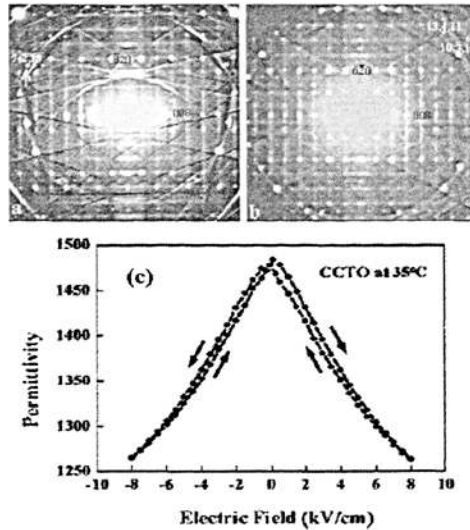


Fig.1.18 Typical (a) $\langle 140 \rangle$ and (b) $\langle 130 \rangle$ zone axis EDPs of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. (c) Dependence of the dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ under bias electric field at 35°C (at 10 kHz).^[72]

图 1.18 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 电子衍射图谱 (a) $\langle 140 \rangle$ 和 (b) $\langle 130 \rangle$ 方向, (c) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 介电常数在 35°C 、10 kHz 下随偏置电场的变化曲线^[72]。

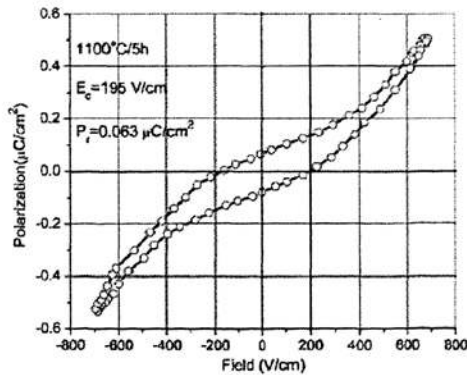


FIG. 1. P - E hysteresis loop for $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics sintered at $1100^\circ\text{C}/5\text{ h}$.

Fig. 1.19 P - E hysteresis loop for $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics sintered at $1100^\circ\text{C}/5\text{h}$.^[117]

图 1.19 在 1100°C 烧结 5 小时的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的 P - E 电滞回线^[117]。

可能起源于偶极子在纳米尺度的波动而发生类似于驰豫铁电体中动力学上的减慢过程。结构失配是解释 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷巨介电常数起因的本征机制之一^[72]。

如图 1.18 和 1.19 所示, 实验所观察到的电滞回线与透射电子显微镜下 TiO_6 大幅度扭转产生的几何抑制可以解释 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 中宏观自发极化及滞后效应是由一维关联性 Ti^{4+} 非中心位移在电场作用下发生有序排列引起的。根据 Wang 等人提出的极化子弛豫模型^[127], $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的低温介电常数突变与局域态跳跃性的载荷子密切相关, 这种载荷子是以极化子的形式参与介电响应。Zhu 等人基于第一性原理计算和扩展 X 射线吸收谱的结果分析, 提出 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 中 Ca/Cu 位的纳米尺度上的电子无序从本征上导致巨介电常数的产生^[121]。

这些本征模型从不同的角度解释了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 中独特的巨介电性能, 对理解其异常介电行为的物理本质指明了方向。然而这些解释仍缺乏证据充分证实其本征的晶格或电子起源, 同样有待于进一步深入的研究。

1.4 课题的提出与研究内容

高介电常数材料的开发和研究为大容量电容器的应用和电子元件的小型化、微型化带来了飞速的发展。迄今为止, 一些高介电常数材料已经在实际器件中得到应用。但是相比之前的高介电常数材料, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 电介质材料不论是从制备便捷化或是介电性能都具有极大的优势。虽然许多的科学研究从非本征或本征机制的角度对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷独特的介电性能, 特别是巨介电常数的起源进行了不同的解释, 但都存在着不足和争议。对于其介电性能物理本质的认识还有待进一步深入。而另一方面, 介电常数越高的电介质, 介电损耗也越大。因而在保持巨介电常数的同时, 如何降低 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电损耗对于其实际应用有着重要的意义。

本课题的目标是, 研究 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 介电弛豫和巨介电响应的物理机制和结构根源, 通过结构基元修饰与微结构调控其巨介电效应, 并探索低损耗巨介电常数陶瓷新材料体系。主要研究内容有:

- 1) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷巨介电弛豫与巨介电效应的起源;
- 2) $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{A}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的结构、巨介电效应 ($\text{A}=\text{Zn}, \text{Mg}$);
- 3) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 巨介电陶瓷的低损耗化 ($\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{B}_x)_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的结构、巨介电效应 ($\text{B}=\text{Sn}$));
- 4) 温度稳定型低损耗、高储能密度电容器材料 $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{SrTiO}_3$ 固溶

体陶瓷的开发和研究。

2 CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷介电弛豫与巨介电效应的起源

2.1 前言

类钙钛矿结构的 CaCu₃Ti₄O₁₂ 材料以其巨介电常数和良好的温度稳定性受到学术界越来越多的关注。CaCu₃Ti₄O₁₂ 材料有着独特的低温巨介电效应：当温度降低至 100 K 左右时，CaCu₃Ti₄O₁₂ 的介电常数急剧下降，由 10^4 减小至 10^2 数量级，但在此过程中无结构相变发生。目前，对 CaCu₃Ti₄O₁₂ 材料的研究主要集中在解释低温巨介电效应和巨介电常数的起源。正如第一章所总结，非本征机制特别是晶界层电容器模型仅适用于 CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷低频下的介电效应，但不能对高频区域和 CaCu₃Ti₄O₁₂ 单晶材料中出现的巨介电效应进行解释。因此诸多研究者提出电荷重排、结构失错和微区极化子等本征模型来解释 CaCu₃Ti₄O₁₂ 的巨介电效应，但这些本征机制的微结构证据需要进一步的探索。

同时，人们发现在 Ba 基复合钙钛矿材料例如 Ba(Fe_{1/2}A_{1/2})O₃ (A = Nb, Ta)、层状氧化物 RFe₂O₄ (R = Lu, Er) 等材料中也会出现与 CaCu₃Ti₄O₁₂ 类似的低温巨介电效应。不同结构的材料在一定的温度范围内呈现出类似的巨介电效应，这表明它们可能起源于同一种机制。

在之前的研究中，测试温度大都在 300 K 以下，对于高温区域的介电响应鲜有报道，因此宽温度宽频率范围的介电性能研究对于深入理解 CaCu₃Ti₄O₁₂ 材料的巨介电效应以及温度稳定性有着非常重要的意义。

因此，本章利用宽温宽频介电分析仪，研究了 CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷的介电性能，并结合 X 射线光电子能谱等分析手段对其巨介电效应和温度稳定性的物理本质进行了深入地分析。

2.2 试样制备与测试

2.2.1 陶瓷样品的制备

采用固相反应法制备 CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷，所用原料的纯度和生产厂家如表 2.1 所示。根据化学计量摩尔配比精确称量各种原料，放入聚乙烯球磨罐中，以 ZrO₂ 小球（深圳南玻， $\phi 3\text{mm}$ ）为介质在去离子水中球磨 24 个小时。浆料经过烘干、

过筛（120 目）后，盛放在氧化铝坩锅中，在 1273 K、空气中预烧 3 个小时使原料充分反应生成目标产物。预烧后的粉末经再次球磨、烘干后，加入约 5~8wt% 的聚乙烯醇（PVA）水溶液作为粘结剂，并过筛（40 目）造粒。在 98 MPa 单向压力下将粉末压制成直径为 12 mm、厚度大约为 2 mm 的圆柱形坯体。将坯体加热至 873 K 并保温 2 个小时，使粘结剂全部排出，然后继续加热坯体，在 1298 K 和 1398 K 的空气中进行烧结。在 1298 K、1398 K 下烧结 3 小时的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的样品分别用 CCTO1298、CCTO1398 表示。烧结采用德国纳伯热炉。先以 5 K/min 的速率升温，保温三个小时后让样品随炉自然冷却。为研究点缺陷对介电性能的影响，对部分样品在 1173 K 进行了氧气气氛热处理（保温时间为 6 小时）。

表 2.1 制备 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷所采用的原料
TABLE 2.1 Raw materials for preparing $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics

分子式	纯度	生产厂家
CaCO_3	99.99%	中国同济微量元素研究所
CuO	99%	上海勤工化工厂
TiO_2	99.5%	攀钢钢城企业总公司电子粉体材料厂
MgO^*	99.9%	国药集团化学试剂有限公司
ZnO^*	99.95%	天津是化学试剂研究所
SnO_2^*	99.5%	国药集团化学试剂有限公司
SrCO_3^*	99.9%	上海化学试剂公司

*表示后面章节所用的添加原料。

2.2.2 相组成、晶体结构、微结构

利用粉末 X 射线衍射（XRD）分析材料的相组成。测试前，先用玛瑙研钵将样品研磨成细粉。使用 X 射线衍射仪（D/max 2550 PC, Rigaku Co., Tokyo, Japan）和 $\text{CuK}\alpha$ 辐射源在 $10\sim 130^\circ$ 的 2θ 范围内进行测试，步长为 0.02° ，每步采集数据时间为 1 秒。所得衍射数据使用分析软件 Jade 5.0 确定峰位，分析相组成并计算晶胞参数。用分析软件 FULLPROF 进行 Rietveld 法 XRD 全谱拟合。采用几何法测量陶瓷样品密度。将圆柱形试样的上下表面用金相砂纸磨平，用游标卡尺测量圆柱体上不同位置的直径 Φ 与厚度 t ，取其平均值，用电子天平精确测量样品质量 m_0 ，根据 $\rho = 4 m_0 / \pi \Phi^2 t$ 求出样品的实际密度。相对密度由实际密度与理论密度的比值表示。

将陶瓷试样表面进行深度抛光，用超声波清洗后，在比烧结温度低 323 K 的

温度下进行热腐蚀处理。具体步骤是将试样加热到热腐蚀温度，在空气中保温 30 分钟后快速冷却，由于晶粒内和晶界收缩不一致，晶粒边缘会发生剥离，便会清晰地显露出晶界。用扫描电子显微镜（SEM, JSM-5610LV, JEOL, Tokyo, Japan）通过背散射电子成像法观察，评价热腐蚀表面的微观结构。

利用 X 射线光电子能谱（XPS）分析样品元素化合价变化。测试前，先用玛瑙研钵将样品研磨成细粉。用光电子能谱仪（XPS, PHI-5000C ESCA, Perkin Elmer, USA）测得 X 射线光电子能谱，测试条件为镁靶，高压 14.0 kV，功率 250 W，真空度高于 1×10^{-8} Torr。采用美国 RBD 公司的 RBD147 数据采集卡和 AugerScan3.21 软件分别采集样品的 0~1200 (1000) eV 的全扫描谱（通能为 93.9 eV），然后采集各元素相关轨道的窄扫描谱（通能为 23.5 eV 或 46.95 eV），并采用 XPSPeak4.1 软件进行数据分析。

2.2.3 介电、铁电性能及超声衰减

将 CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷样品在金相砂纸进行表面研磨、抛光。然后在其上下表面涂覆银浆，并在 823 K 下、空气环境中共烧 30 分钟，制得银电极。采用宽温宽频介电分析仪 (Turnkey Concept 50, Novocontrol Technologies, Germany) 在 123~623 K 及 1 Hz~10 MHz 的温度频率范围内测试样品的介电性能。测试中的样品台示意图及等效电路模型如图 2.1 所示。由公式 2.1 可推得测试样品的电容，

$$C_p^* = -i \frac{I^*}{\omega U^*} - C_{edge} - C_s \quad (2.1)$$

其中， C_p^* 为平行电极间测试样品的电容， C_{edge} 和 C_s 为实验台上的边缘电容和杂散电容。

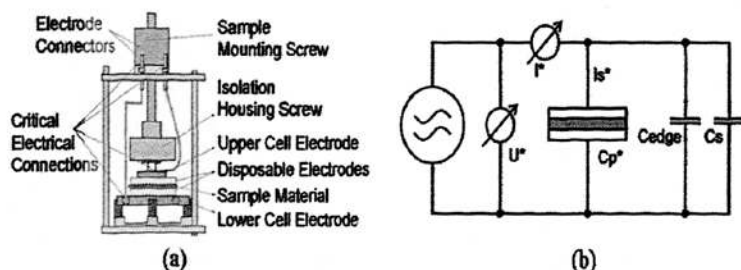


Fig. 2.1 Sample holder and the equivalent circuit diagram of the broadband dielectric spectrometer.

图 2.1 宽温宽频介电分析仪的样品台示意图和测试等效电路图。

将 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的样品厚度减小至 0.5 mm 左右, 样品的一面按照尺寸大小镀满银电极, 另一面镀比样品直径小 0.1 mm 的圆形银电极以防漏电现象发生。采用铁电分析仪 (PremierII, Radiant Technologies, Inc., NM) 测量 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷在室温和低温时的电滞回线。

选取厚度约为 4 mm 的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷样品, 采用 16 M 的 LiNbO_3 换能器在 Matec 公司的先进超声工作站 AUW-100 (Matec Instrument Companies, Northborough, MA) 对其超声衰减行为进行检测。

2.3 实验结果与讨论

2.3.1 相组成与微结构

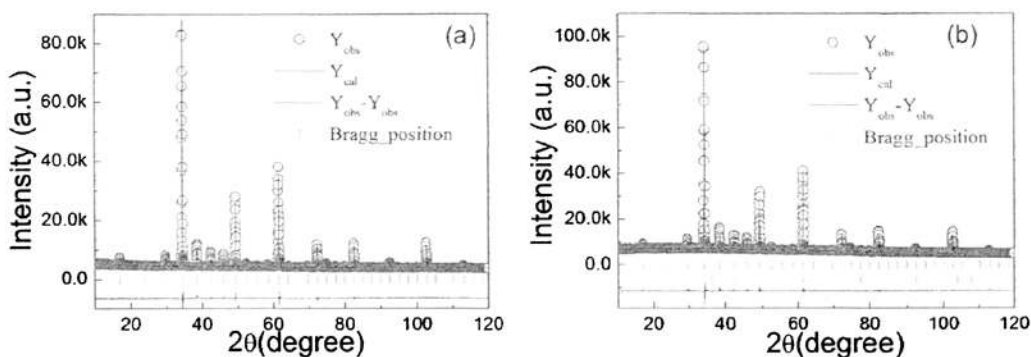


Fig. 2.2 Powder X-ray diffraction data for $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics sintered at (a) 1298 K and (b) 1398 K. Circles are collected data, solid lines are fitted. Differences between observed and calculated intensities are shown below. Vertical marks indicate calculated peak positions.

图 2.2 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷粉末 XRD 数据, 烧结温度分别为(a)1298 K 和(b)1398 K。圆圈为衍射数据, 实线为拟合结果, 测量和计算强度的差值显示在最底下。竖线标识计算的衍射峰位置。

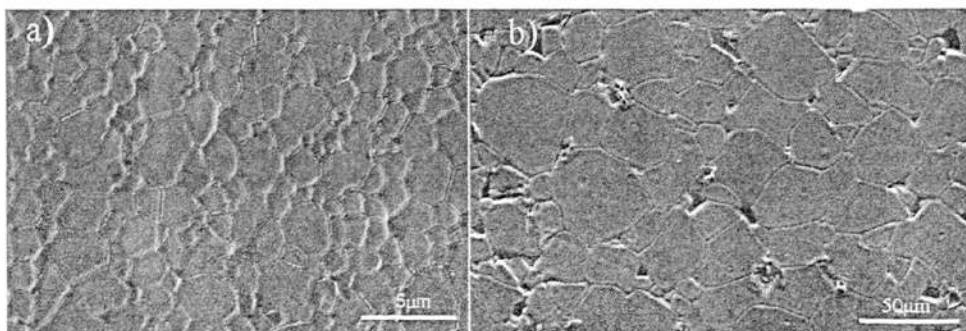


Fig. 2.3 SEM micrographs of thermal etched $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics sintered at (a) 1298 K and (b) 1398 K

图 2.3 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷热腐蚀表面的扫描电镜照片。烧结温度为(a) 1298 K (b) 1398 K。

图 2.2 给出了 CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷在 1298 K 和 1398 K 烧结样品的阶梯扫描 XRD 图谱及全谱拟合结果。从图中可知,在 1298 K 烧结得到单相的 CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷;在 1398 K 烧结的样品含有少量的 CuO 第二相,这可能是由于样品的成分不均匀性造成的。

图 2.3 为在 1298 K 和 1398 K 烧结 CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷热腐蚀表面的扫描电镜照片。CCTO1298 陶瓷的晶粒尺寸在 1~3 μm 范围内(相对密度小于 90%),CCTO1398 陶瓷的晶粒尺寸大约为 20~30 μm(相对密度大于 96%)。提高烧结温度得到了更加致密且具有较大平均晶粒尺寸的陶瓷。由于 CCTO1298 的致密度较低,所以在之后研究中,除特殊说明制备条件外,均选取 CCTO1398 陶瓷样品为测试对象。

2.3.2 介电弛豫与巨介电效应的起源

图 2.4 和图 2.5 分别为在 1298 K、1398 K 烧结的 CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷在不同频率下的介电常数与介电损耗的温谱图。虽然 CCTO1298 的介电常数远小于 CCTO1398,但 CCTO1298 与 CCTO1398 有着类似的介电弛豫现象。两者均在测量温度范围内(123~623 K)出现了两个介电弛豫。低温介电弛豫发生在 123~250 K 范围内,当测试温度高于某个临界温度时,介电常数陡然增大(由 10² 增至 10⁴ 数量级),随后介电常数趋于稳定,形成巨介电常数台阶,该临界温度随着频率的升高而升高;高温介电弛豫发生在 350~600 K 之间,表现出异常高的介电常数峰。在介电损耗的温谱中,出现了两个对应的损耗峰,并且损耗峰的位置均随着频率的增加向高温方向移动。下面分别对低温和高温介电弛豫进行讨论。

【低温介电弛豫】

Prakash 等人通过测试 CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷的电滞回线,指出 CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷的铁电性是由 Ti 离子的变价及 Ti 离子偏离中心的位移两个因素共同作用所导致的,而低温出现的铁电相变是产生介电弛豫的主要原因。然而通过精细结构分析可知,低温介电弛豫发生时, CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷没有任何的结构相变,并且电滞回线并不是判断铁电体的充分条件,具有高损耗的材料也能得到类似铁电体的电滞回线^[151,152]。作者利用铁电分析仪对在两种不同烧结温度下制备的 CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷的铁电性能进行研究。图 2.6 为在 CCTO1398 陶瓷样品的电滞回线。如图所

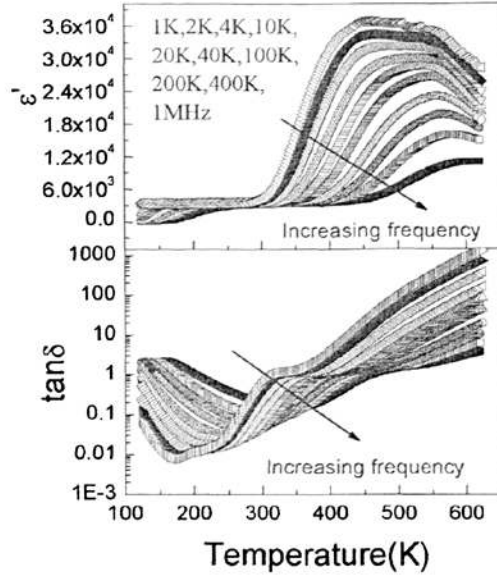


Fig. 2.4 Temperature dependence of dielectric constant and dielectric loss at different frequencies for $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics sintered at 1298 K
图 2.4 在 1298 K 烧结的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷不同频率下的介电常数与介电损耗随温度的变化。

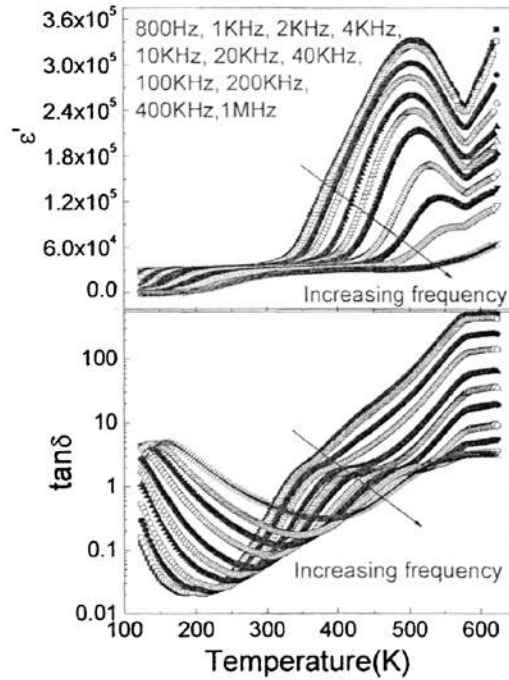


Fig. 2.5 Temperature dependence of dielectric constant and dielectric loss at different frequencies for $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics sintered at 1398 K
图 2.5 在 1398 K 烧结的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷不同频率下的介电常数与介电损耗随温度的变化。

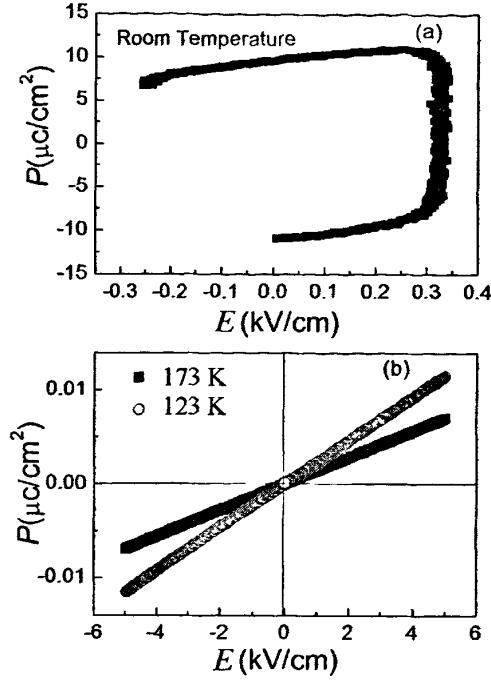


Fig. 2.6 P - E obtained at various temperature of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics sintered at 1398 K (100 Hz).

图 2.6 在 1398 K 烧结的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷在 100 Hz 时不同温度下的 P - E 曲线。

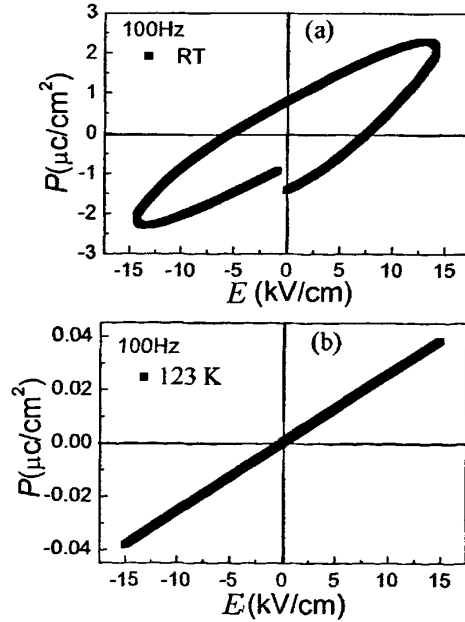


Fig. 2.7 P - E curves of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics sintered at 1298 K at (a) room temperature and (b) 123 K (100 Hz).

图 2.7 在 1298 K 烧结 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷在 100 Hz 时不同温度下的 P - E 曲线(a) 室温和 (b)123 K。

示, 由于室温下 CCTO1398 的电导 ($\sim 10^{-4}$ S/cm) 较大, 所以电滞回线呈现出一段大缺口的圆弧形状。当测试温度为 173 K 或 123 K 时, 由电导所引起的铁电性假象消失了, 极化强度随外加电场呈直线的变化, 呈现出顺电体的特性。因为 CCTO1298 的电导率比 CCTO1398 电导率低 ($\sim 10^{-8}$ S/cm), 所以在本试验中又测量了 CCTO1298 陶瓷的电滞回线。

如图 2.7(a), (b) 所示, 室温下, CCTO1298 的电滞回线形似雪茄状, 尚未达到饱和, 当测试温度为 123 K 时, CCTO1298 的电滞回线与 CCTO1398 的低温电滞回线一样呈现直线型。鉴于以上的实验结果, 可以认为低温介电弛豫不是由 Ti 离子的位移导致的铁电性而产生的。

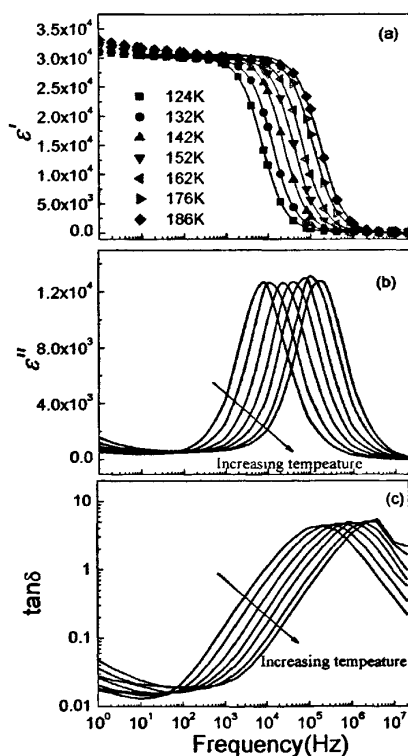


Fig. 2.8 Frequency dependence of real part (a) and imaginary part (b) of dielectric constant and dielectric loss (c) at different temperatures lower than 200 K for as-sintered $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. In (a), the solid symbols are experimental data the solid lines represent the calculated value by assuming a Debye model. The solid lines in (b) and (c) are experimental data.

图 2.8 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷不同温度下 (< 200 K) 的介电常数的实部(a)、虚部(b) 与介电损耗(c) 随频率的变化。图(a)中实心图形为实验值, 实线为是根据 Debye 模型进行拟合的结果。图(b)(c)的实线均为实验值。

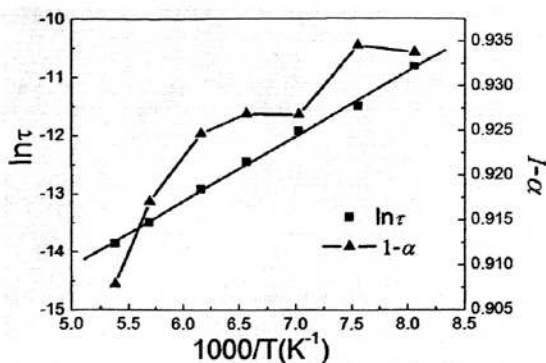


Fig. 2.9 Temperature dependence of the relaxation time and its coefficient of distribution.

图 2.9 介电弛豫的弛豫时间与弛豫时间的分散系数随温度的变化,

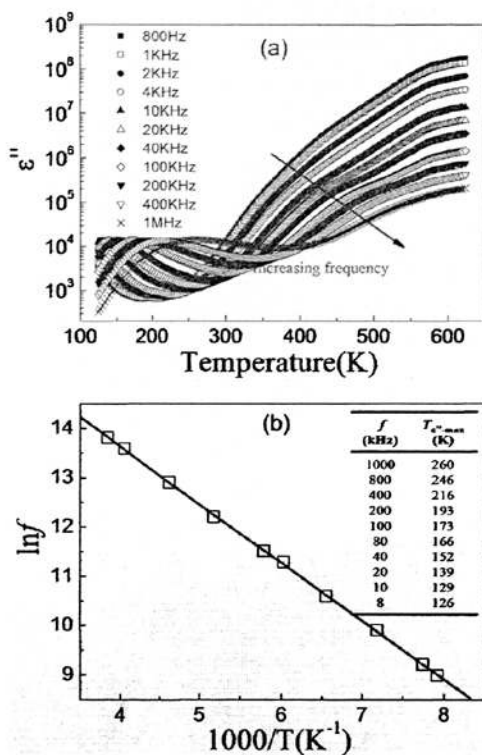


Fig. 2.10 (a) Temperature dependence of imaginary part of dielectric constant at different frequencies for as-sintered $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. (b) Frequency dependence of the peak temperature of imaginary dielectric constant for low-temperature dielectric relaxation in as-sintered $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. The hollow squares are experimental data and the line is the Arrhenius fitting.

图 2.10 (a) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷不同频率下介电常数虚部随温度的变化。(b) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷低温弛豫中介电常数虚部峰值随频率的变化。空心方形是实验数据, 直线是根据 Arrhenius 方程进行拟合得到的拟合线。

为了更深入地理解低温介电弛豫的物理本质，详细地研究了 CCTO1398 的低温介电弛豫与频率和温度的关系。图 2.8 给出了低温下 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷介电常数随频率的变化规律。可以看出，频率升高时，介电常数的实部表现出台阶式下降，而在介电常数虚部和介电损耗随频率的变化曲线中均出现对应的介电响应峰。当频率低于 1 kHz 时和高于 1 MHz，介电常数表现出一定的频率稳定性，且不同温度的介电常数曲线趋于重合。介电常数随频率的变化可用修正的 Debye 公式进行拟合：

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) / [1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}] \quad (2.2)$$

其中， ε_0 为静态介电常数， ε_∞ 为极限频率下的介电常数， ω 表示角频率， τ 表示平均弛豫时间， α 表示弛豫时间的弥散程度。通过式(2.2)对介电常数的实部随频率的变化规律进行拟合，可以得到不同温度下的平均弛豫时间，平均弛豫时间及其弥散程度随温度的变化。如图 2.9 所示。 α 值在 0.066~0.092 范围内变化， α 值越接近 0，表明越符合 Debye 弛豫模型。随着温度的升高， τ 值从 10 μs 减小至 0.94 μs 。弛豫时间随温度的变化关系遵循 Arrhenius 定律：

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a / kT) \quad (2.3)$$

式中， τ_0 表示极高温下的弛豫时间， E_a 为激活能， k 为玻尔兹曼常数。通过式(2.3)对实验数据的拟合可得， $E_a = 96.3\text{meV}$ ， $\tau_0 = 2.409 \times 10^{-9}\text{s}$ 。

介电常数虚部随温度的变化图可以显示介电弛豫的热激活特性。如图 2.10 所示，介电常数虚部峰随频率的变化关系亦遵循 Arrhenius 定律：

$$f = f_0 \exp(E_{a1} / kT) \quad (2.4)$$

式中， f_0 表示特征频率， E_{a1} 为激活能， k 为玻尔兹曼常数。通过拟合可以得到 $E_{a1} = 102\text{ meV}$ ， $f_0 = 9.43 \times 10^7\text{Hz}$ 。通过比较可以看出，这两种拟合方法均反映了低温介电弛豫的热激活特性，且激活能拟合结果近似。通常，从弛豫的激活能可以分析推测材料的极化机制。

一些研究学者认为 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的低温介电弛豫是由晶界处电荷聚集产生的界面极化效应所导致。然而，界面极化的激活能较高，文献中报道的有关界面极化的激活能大都在 0.57~0.82eV 范围之内，例如 SrTiO_3 ， BaTiO_3 等钛氧化物的界面极化激活能为 0.7eV，这与 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 低温介电弛豫的激活能（约为

0.1eV) 相差较大。并且, 界面极化发生在低频条件下, 在频率大于 1 kHz 时便退出极化响应。如图 2.4 和 2.5 所示, 当频率为 1 MHz 时, CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷低温的介电弛豫依旧存在且未显著减弱, 所以用界面极化机制不能合理地解释 CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷低温巨介电弛豫。

表 2.2 具有相似低温介电弛豫现象的电介质材料的 Arrhennius 拟合结果和晶体结构。

Materials	Temperature(K)	E_a (eV)	f_0 (Hz)	Space group
CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂	123~250	0.102	$\sim 10^7$	$Im\bar{3}$
LuFe ₂ O ₄	150~300	0.290	$\sim 10^{11}$	$R\bar{3}m$
ErFe ₂ O ₄	100~300	0.25	$\sim 10^8$	$R\bar{3}m$
Ba(Fe _{1/2} Nb _{1/2})O ₃	200~300	0.183	$\sim 10^7$	$Pm\bar{3}m$
Ba(Fe _{1/2} Ta _{1/2})O ₃	100~400	0.179	$\sim 10^7$	$Pm\bar{3}m$

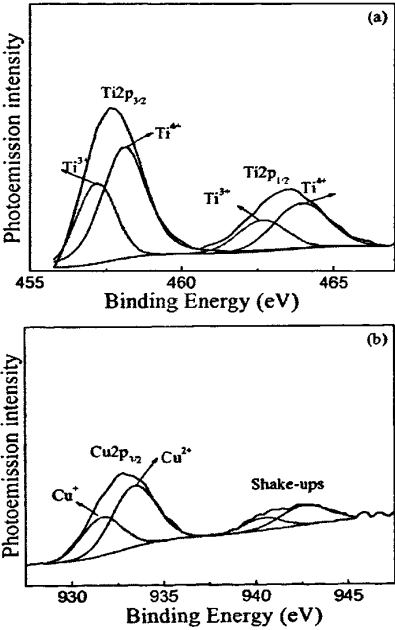


Fig. 2.11 XPS spectra of (a) Ti 2p regions and (b) Cu 2p regions of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics
图 2.11 CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷 Ti (a)和 Cu (b) 2p 轨道的 XPS 图谱。

值得注意的是, Ba 基复合钙钛矿材料 Ba(Fe_{1/2}A_{1/2})O₃ (A = Nb, Ta)、层状氧化物 RFe₂O₄ (R = Lu, Er)等均会出现与 CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷类似的低温介电弛豫, 并且介电弛豫的激活能都比较接近, 如表 2.2。从表中可以看出, 这些物质的激活能都很小 ($0 < E_a < 0.3\text{eV}$), 特征频率在 10^7 至 10^{11} 数量级之间。根据文献报道, LuFe₂O₄, ErFe₂O₄ 和 Ba(Fe_{1/2}M_{1/2})O₃ (M=Nb、Ta)等材料中 Fe 离子易形成混价结

构 ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 形成的双位偶极子之间电荷的跃迁是产生低温介电弛豫的主要原因。在 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷中, 也存在易变价离子 (Cu 离子和 Ti 离子), 因而 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 混价结构可能是形成低温介电弛豫的根源。通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 可以探测 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷中 Ti 和 Cu 离子的变价情况。

图 2.11 给出了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷 Ti 和 Cu 离子 $2p$ 能级的 XPS 图谱。通过 Gaussian-Lorentzian 曲线拟合, Ti 和 Cu 离子的 $2p_{3/2}$ 峰分裂为两个峰, 证实了 Cu^+ 和 Ti^{3+} 离子的存在。光谱项为 $2p_{3/2}$ 的 Ti^{4+} , Ti^{3+} , Cu^{2+} 和 Cu^+ 的结合能分为 458.2, 457.2, 933.6 和 931.8 eV。 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 的电荷有序产生微区的极化子, 这些极化子的活性随着温度的降低而减弱, 从而使陶瓷表现出热激活的介电弛豫特性。因此, 基于以上分析, 可以认为 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的低温介电弛豫是由于在晶粒内部存在的 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 混价结构所引起的。

超声衰减技术多用来研究强关联体系中电荷、自旋和轨道有序性。本文借助超声衰减谱研究了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷中对应于低温弛豫的电荷有序状态。

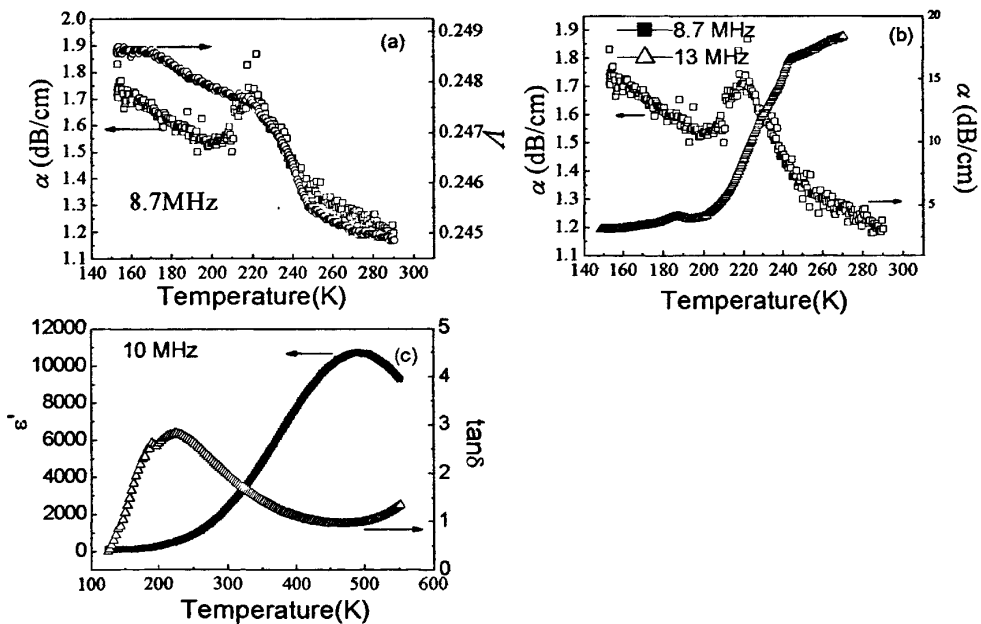


Fig. 2.12 (a) Temperature dependence of ultrasonic attenuation α (dB/cm) and relative ultrasonic velocity V for $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics at 8.7 MHz. (b) Temperature dependence of ultrasonic attenuation α (dB/cm) at 8.7 MHz and 13 MHz. (c) Temperature dependence of dielectric properties at 10 MHz.

图 2.12 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的 (a) 超声衰减系数与相对超声速在 8.7 MHz 的温谱图; (b) 频率为 8.7 MHz 和 13 MHz 时的超声衰减系数的温谱图; (c) 频率为 10 MHz 时样品介电性能的温谱图。

图 2.12(a)给出了 140 K 至 300 K 温度范围内, 频率为 8.7 MHz 时超声衰减系数与相对声速随温度的变化规律。可以看出, 在 220 K 附近衰减系数出现峰值, 而声速则单调下降。当频率增大至 13 MHz 时 (如图 2.12(b)所示), 衰减系数峰向高温方向移动, 表现出显著的频率依赖性。与图 2.12(c)中频率为 10 MHz 的介电谱对比可知, 衰减系数峰出现的温度恰好对应于介电性能发生突变的位置。因此这一发现为 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 混价结构中的电荷有序提供了证据。

【高温介电弛豫】

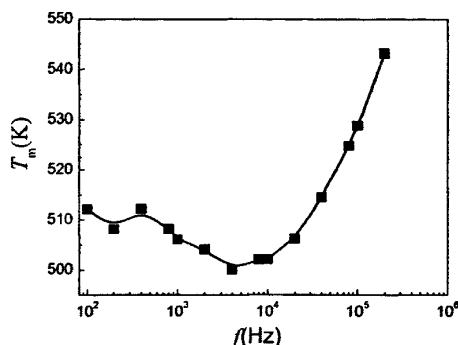


Fig. 2.13 Frequency dependence of dielectric constant peak in high temperature dielectric relaxation of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics

图 2.13 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷高温介电弛豫介电常数峰值随频率的变化

在高温区域 (350~600K), $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电响应表现为类弛豫铁电性的介电弛豫特性。介电常数峰值随频率的变化如图 2.13 所示。在低频下, 介电常数实部峰随频率的增大先向高温移动, 继而向低温方向移动。当频率大于 4 kHz 时, 介电常数的实部峰随着频率的增大向高温方向移动。通过修正的 Debye 公式拟合高温的介电常数实部随频率的变化, 可以得到不同温度下的弛豫时间, 弛豫时间对温度的依赖性如图 2.14(b)所示。随着温度的升高, α 值在 0.21~0.28 范围之间变化, τ 值从 320 μs 减小至 6.65 μs 。弛豫时间随温度的变化关系遵循 Arrhenius 定律 (式 2.3)。对此变化关系进行拟合可得激活能 $E_a = 0.515\text{eV}$, 特征弛豫时间 $\tau_0 = 1.27 \times 10^{-11}\text{s}$ 。在高温出现的介电弛豫通常都被认为与电导密切相关。为了更好地理解高温介电弛豫的物理本质, 首先研究了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的电导特性。图 2.15 给出了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的交流电导率 σ_{ac} 随温度之变化规律。 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的电导率大于 10^{-4} (S/cm), 达到半导性材料的电导率级别, 并

随着频率的增大而增大。在介电常数发生突变的温度附近, σ_{ac} 呈现峰值, σ_{ac} 峰值随频率升高向高温方向移动。

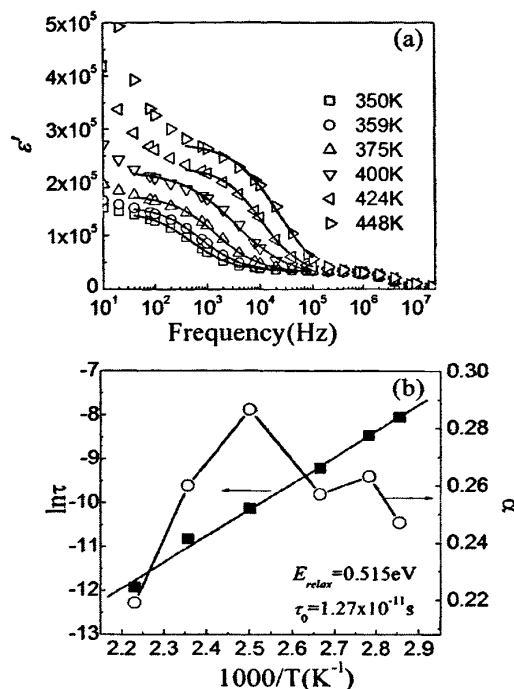


Fig. 2.14 (a) Frequency dependence of dielectric constant at different temperatures for as-sintered $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. The solid lines represent the calculated value, assuming a Debye model. (b) Temperature dependence of the relaxation time and its coefficient of distribution. The solid squares are experimental data and the straight line is the Arrhenius fitting.

图 2.14 (a) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷不同温度下的介电常数随频率的变化。实线为是根据 Debye 模型进行拟合得到的拟合线。(b) 介电弛豫的弛豫时间与弛豫时间的分散系数随温度的变化, 实心正方点为实验数据点, 直线为依据 Arrhenius 定律进行拟合得到的拟合线。

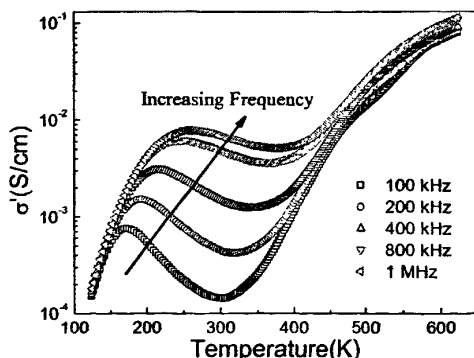


Fig. 2.15 Temperature dependence of real part of ac conductivity at different frequencies for as-sintered $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics.

图 2.15 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷交流电导的实部随温度的变化。

图 2.16(a)为在高温区, CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷的交流电导随频率的变化关系。当温度较高时, σ_{ac} 在低频区几乎不随频率的增大而变化。当频率超过一个临界值时, σ_{ac} 急剧增大, 表现出强烈的频率依赖性。将交流电导随频率的变化曲线向低频外推, 可以得到 CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷的直流电导 σ_{dc} 。

图 2.16(b)给出了 σ_{dc} 随温度的变化规律。 σ_{dc} 随温度的变化符合 Arrhenius 定律,

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(-U/kT) \quad (2.5)$$

其中, σ_0 为指前因子, U 为电导激活能, k 表示玻尔兹曼常数。从拟合结果得出直流电导激活能为 0.516eV。可以发现, 直流电导激活能与高温介电弛豫激活能非常接近, 这表明电导对高温介电弛豫起到了非常重要的作用。

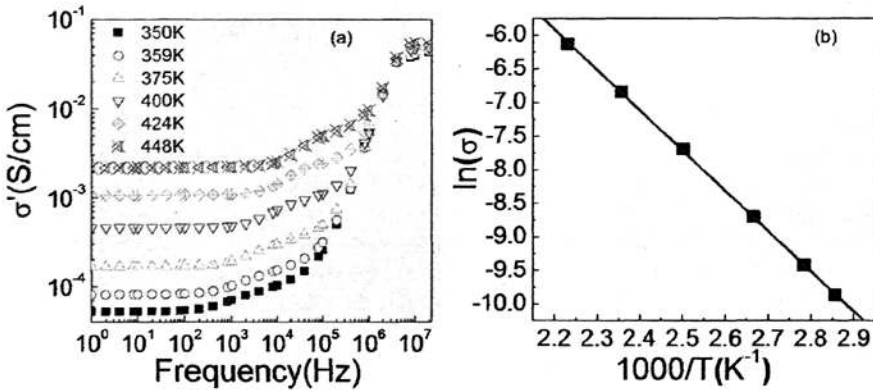


Fig. 2.16 (a) Frequency dependence of real part of ac conductivity at different temperatures for as-sintered CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. (b) Temperature dependence of dc conductivity. The solid squares are experimental data and the straight line is the Arrhenius fitting.

图 2.16 (a) 交流电导的实部随频率的变化 (b) 直流电导随温度的变化, 实心正方点为实验数据点, 直线为依据 Arrhenius 定律进行拟合得到的拟合线。

在陶瓷材料中, 高温电导大多来自于材料中缺陷的贡献, 其中氧空位的贡献不容忽视, 而氧空位的存在会对 CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷的介电性能产生较为重要的影响。图 2.17 给出了 CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷在氧气氛处理前后介电常数和介电损耗随温度的变化图谱 (频率为 100 kHz 和 1 MHz)。比较氧气氛处理前后的结果可知, 氧气氛热处理对低温介电弛豫和高温介电弛豫的影响存在显著差异。低温介电弛豫对氧气氛处理不敏感, 介电常数没有明显的变化。而氧气氛处理后高温介电弛豫被显著削弱, 介电常数减小。由于高温介电弛豫被显著抑制而低温介电弛豫几乎不变, 氧气氛处理使得巨介电常数平台变宽。因此, 可以认为巨介电常数平台

是由于低温和高温两个介电弛豫竞争平衡的结果,同时,这种变化趋势对于提高 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的温度稳定性有着非常重要的意义。

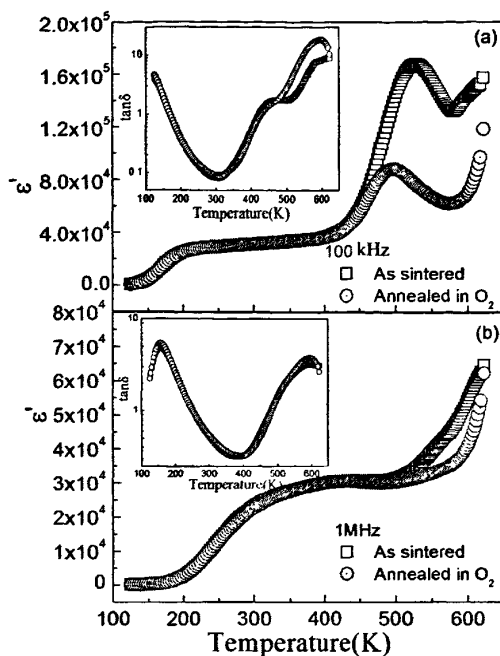


Fig. 2.17 Effects of annealing on temperature dependence of the dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics at 100 kHz and 1 MHz. Inset figures indicate the dielectric loss vs temperature.

图 2.17 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷氧气气氛处理前后 100 kHz 和 1 MHz 下介电常数与介电损耗 (见插图) 随温度变化关系比较。

2.4 结论

本章对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷在宽温度宽频率范围的介电效应进行了较为系统的研究。 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷存在低温和高温两个类 Debye 介电弛豫,均为符合 Arrhenius 定律的热激活过程。高温介电弛豫出现在 350 K~623 K 温度范围内,它的激活能与高温直流电导的激活能非常相近 (大约都为 0.5 eV),这表明高温下的介电弛豫和电导源于同样的物理机制。氧气气氛热处理可显著减弱高温介电弛豫,这说明高温介电弛豫起源于点缺陷。低温介电弛豫出现在 123 K~250 K 温度范围内,并且几乎不受氧气气氛热处理的影响,因而低温介电弛豫应起源于更本征的因素。结合 X 射线光电子能谱分析得到, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷存在 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 混价结构可能是低温介电弛豫的主要根源。而 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷中的巨介电常数平台正是低温与高温介电弛豫相互竞争平衡的结果,因此,可通过对低温和高温介电弛豫的调控,增宽巨介电常数平台,进而改善其介电性能。

3 Zn 置换改性 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷

3.1 前言

从表 3.1 列举出的 $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 系列材料的介电性能中可以发现^[31], $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 材料具有最优的介电性能, 而对其中的 Ca 和 Ti 离子进行全部置换均降低了介电性能。近年来, 许多研究者又通过 La^{3+} 或 Mn^{4+} 等离子部分置换 Cu^{2+} 均降低了介电损耗及介电常数。然而对于置换导致的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 材料介电性能变化的物理根源缺乏相应的结构和微结构分析, 并且这些置换元素的化合价与所替换元素的化合价不同, 并且大部分存在多种价态, 这对解释介电性能的变化带来了一定不确定性, 同时没有关于用等价离子置换 Cu 离子的报道。因此用等价态的离子进行置换, 并研究这种置换对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的结构和介电性能的影响有着重要的意义。

第二章对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电弛豫和巨介电效应的研究表明, 巨介电效应与晶粒内的 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 混价结构以及氧空位有着密切关系。为了进一步地理解和验证 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷巨介电效应的起源并追求其改性, 本章深入

表 3.1 $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 系列材料的介电性能和晶胞参数制备 (298 K).
TABLE 3.1 Dielectric* and cell edge data for $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ phases (at 298 K).

Compound	Relative dielectric constant	Loss tangent	a (Å)
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	10,286	0.067	7.391
$\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	409	0.093	7.384
$\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	418	0.060	7.427
$\text{Sm}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	1,665	0.048	7.400
$\text{Dy}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	1,633	0.040	7.386
$\text{Y}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	1,743	0.049	7.383
$\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	1,871	0.065	7.413
$\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$	692	0.082	7.445
$\text{LaCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$	44	0.339	7.454
$\text{NdCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$	52	0.325	7.426
$\text{SmCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$	52	0.256	7.416
$\text{GdCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$	94	0.327	7.409
$\text{YCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$	33	0.308	7.394

* Measured at 100 kHz

研究了不易变价的 Zn^{2+} 置换 Cu^{2+} 对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷巨介电效应的影响规律。

3.2 试样制备与测试

采用固相反应法制备 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷, 使用 CaCO_3 、 CuO 、 TiO_2 和 ZnO 粉末作为所用原料, 原料的纯度和生产厂家以及样品的制备过程与 2.2.1 所述相同。样品的预烧温度为 1273 K, 烧结温度为 1373 K。

采用几何法测量陶瓷样品密度。用游标卡尺测量样品上不同位置的直径 Φ 与厚度 t , 取其平均值, 用电子天平精确测量样品质量 m_0 , 根据 $\rho = 4 m_0 / \pi \Phi^2 t$ 求出样品的实际密度。

利用粉末 X 射线衍射确定样品的相组成。先将样品制成粉末, 用 X 射线衍射仪 (D/max 2550 PC, Rigaku Co., Tokyo, Japan) 采集粉末的衍射数据, 用 XRD 数据分析软件分析软件 Jade 5.0 对衍射图进行标定, 获取相组成、晶胞参数等晶体学信息。用分析软件 FULLPROF 进行 Rietveld 法 XRD 全谱拟合。

用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-5610LV, JEOL, Tokyo, Japan) 通过背散射电子成像法观察, 评价热腐蚀表面的微观结构。

利用 X 射线光电子能谱 (XPS, PHI-5000C ESCA, Perkin Elmer, USA) 分析样品中各元素相对含量比例和化合价变化, 并采用 XPSPeak4.1 软件进行数据分析。

将陶瓷样品用金相砂纸进行表面研磨、抛光。然后在其表面涂覆银浆, 并在 823 K 下的空气环境中共烧 30 分钟, 制得银电极。采用宽温宽频介电分析仪 (Turnkey Concept 50, Novocontrol Technologies, Germany) 在 123~623 K 及 1Hz~10MHz 测量样品的介电性能。

3.3 实验结果与讨论

3.3.1 相组成与微结构

在 1373 K 下的空气中烧结 3 个小时能够得到最致密且为单相的 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷, 相对密度均高于 96% T.D.。

图 3.1 为 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷烧结样品的粉末 X 射线衍射图谱。可以看出, $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷均为单相的体心立方

结构。图 3.2 给出了 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷的晶胞参数。晶胞参数 a 随着 x 的增大呈线性增加, 依次为 $7.392\text{\AA}$ 、 $7.395\text{\AA}$ 、 $7.397\text{\AA}$, 晶胞体积依次为 $403.97\text{\AA}^3$ 、 $404.42\text{\AA}^3$ 、 $404.80\text{\AA}^3$ 。这是因为 Zn^{2+} 的离子半径 ($r(\text{Zn}^{2+})=0.60\text{\AA}$) 比 Cu^{2+} 的离子半径 ($r(\text{Cu}^{2+})=0.57\text{\AA}$) 大, 因而 Zn 置换使 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的晶胞膨胀, 晶胞参数增大。

图 3.3(a), (b)和(c)分别为 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$)陶瓷的热腐蚀表

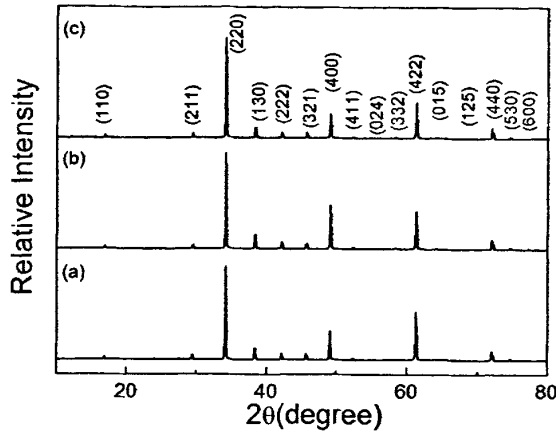


Fig. 3.1 XRD patterns of $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) ceramics

图 3.1 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$)陶瓷的 XRD 图谱。

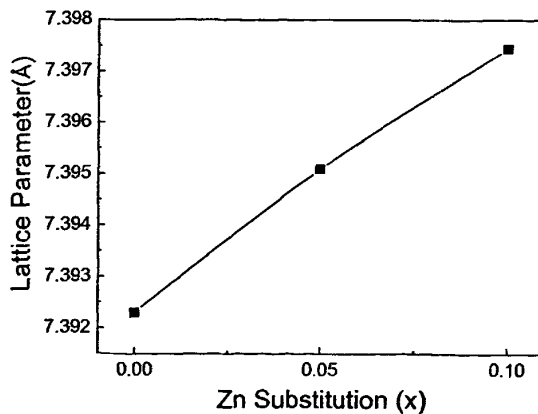


Fig. 3.2. Lattice parameters of $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) as a function of Zn substitution.

图 3.2 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$)陶瓷的晶胞参数随 Zn 置换量的变化。

面扫描电镜照片（热腐蚀条件：1323 K、15 分钟）。从图中可以看到， $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的晶粒尺寸分布不均，晶界处存在少量析出物，这可能是在热腐蚀过程中产生的。当 $x=0$ 时，晶粒尺寸大约为 $20\ \mu\text{m}$ ，随着 x 的增加，晶粒尺寸明显增大。 $x=0.05$ 时的晶粒尺寸大约为 $50\ \mu\text{m}$ ； $x=0.1$ 时，晶粒尺寸略微减小（大约为 $45\ \mu\text{m}$ ）。

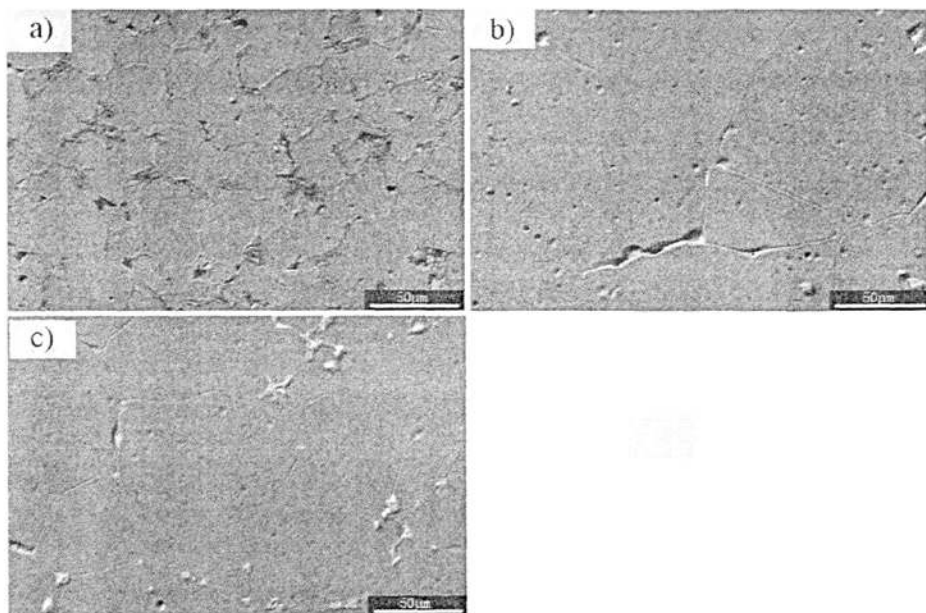


Fig. 3.3 SEM micrographs of thermal etched surfaces of $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics (a) $x=0$, (b) $x=0.05$, (c) $x=0.1$.

图 3.3 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷热腐蚀表面的扫描电镜照片 (a) $x=0$, (b) $x=0.05$, (c) $x=0.1$ 。

3.3.2 介电性能的变化规律

室温下， $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷的介电常数、介电损耗和电导率随频率的变化如图 3.4 所示。与 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 类似， $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷在低频和高频处都存在介电弛豫现象，且从介电常数损耗的频谱图中也可看出。随着 Zn 置换量的增加， $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷的介电常数频率稳定性变弱，介电常数、介电损耗和电导率均增大。

$\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷介电常数与损耗随温度的变化如图 3.5 所示。频率小于 $100\ \text{kHz}$ 时，所有成分的介电常数在相当宽的温度范围内大于 10^4 数量级。低温时 $x=0.05$ 和 $x=0.1$ 成分的介电常数曲线几乎重合。Zn 置换改性后 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷低温和高温介电弛豫均被增强，同时这两个介电弛豫间

的巨介电常数台阶被显著抬高。当频率为 1 MHz 时, 高温介电弛豫已经超出了

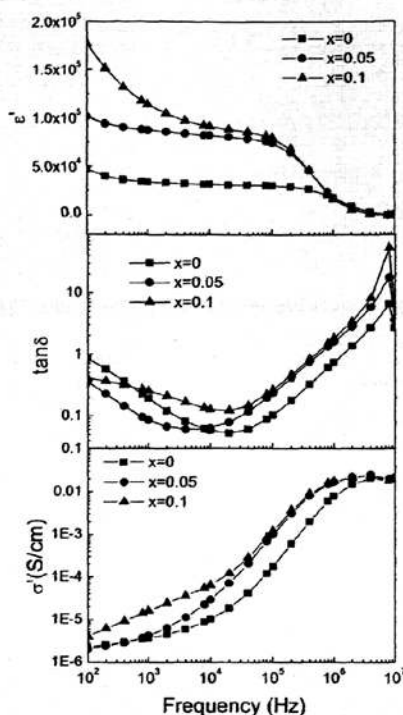


Fig. 3.4 Frequency dependence of dielectric constant, loss tangent and ac conductivity of $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) ceramics at 298 K

图 3.4 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷的介电常数、介电损耗和电导率随频率的变化。

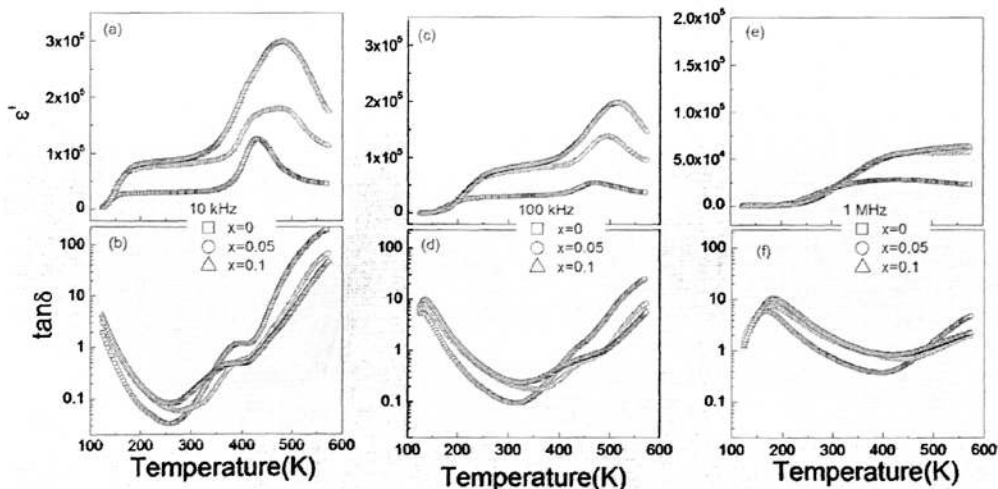


Fig. 3.5 Temperature dependence of the dielectric constant ϵ' and dielectric loss of $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) ceramics at various frequencies. (a) and (b) 10 kHz; (c) and (d) 100 kHz; (e) and (f) 1 MHz.

图 3.5 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷介电常数与介电损耗随温度的变化, 频率为 (a)和(b) 10 kHz; (c)和(d) 100 kHz; (e)和(f) 1 MHz。

测试温度范围, 而 $x = 0.05$ 和 $x = 0.1$ 成分的介电常数曲线则在较宽的温度范围内重合。此外, 随着 Zn 置换量的增加, 低温和高温介电弛豫峰均向高温方向移动。这些介电弛豫特性从介电损耗随温度的变化图中也能观测到。

通常, 微结构对陶瓷介电性能的影响非常重要。通过比较可知, $x=0.05$ 的晶粒尺寸比 $x=0.1$ 的大, 但 $x=0.05$ 的介电常数却小于 $x=0.1$ (见图 3.6)。通常, 根据晶界层势垒效应, 介电常数正比与晶粒尺寸。然而实验现象明显与晶界层势垒效应不符。因此, 虽然晶粒大小的改变能够影响巨介电响应, 但不是主要的影响因素, 许多更本质的原因需要进一步探索。

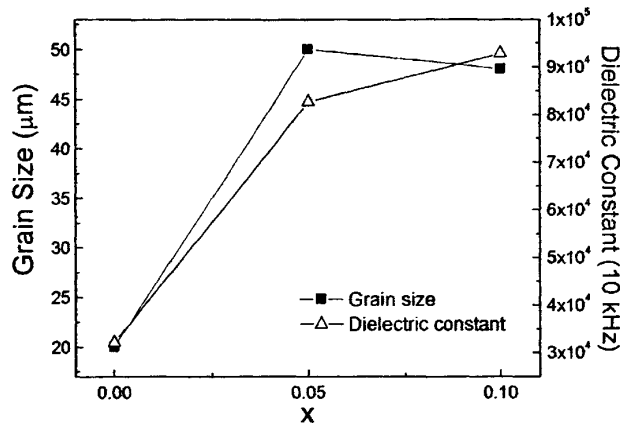


Fig. 3.6 Average grain size and dielectric constant (10 kHz and room temperature) of $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics as a function of x .

图 3.6 10 kHz 时, $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的晶粒尺寸和室温介电常数随 x 的变化。

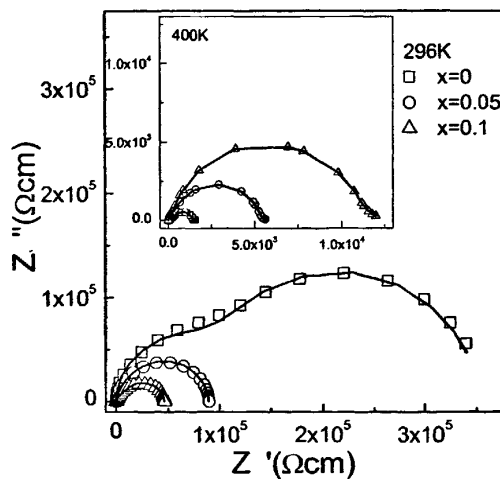


Fig. 3.7 Impedance spectra of $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) ceramics at 296 K and 400 K

图 3.7 温度为 296 K 和 400 K 时, $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷阻抗图。

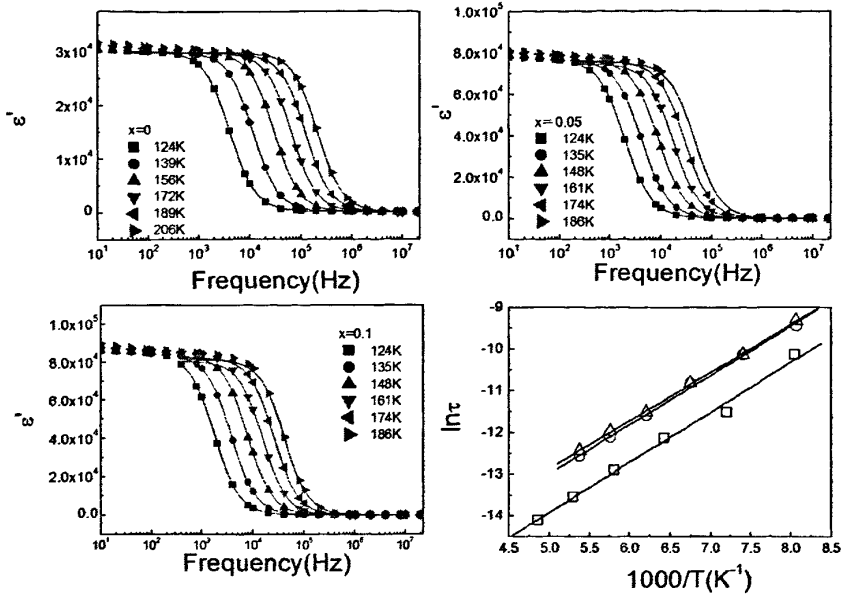


Fig. 3.8 Frequency dependence of dielectric constant at low temperatures and temperature dependence of relaxation time for $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) ceramics. Symbols are experimental data, lines are fitting results.

图 3.8 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷的介电常数随频率的变化以及弛豫时间随温度的变化图。符号为实验值，实线均为拟合实验结果得到的拟合曲线。

许多研究者又通过阻抗圆来分析晶粒与晶界电阻变化，并且提出晶界电阻的变化是导致介电常数变化的主要原因。因此，作者也对 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷进行了阻抗分析。图 3.7 为在 296 K 和 400 K 两个温度点测得的 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的阻抗圆。温度为 296 K 时，随着 x 的增加，晶界电阻减小。Hong 和 Kim 等人用晶界电阻的减小来解释介电常数的增大^[14]。然而当温度为 400 K 时，虽然晶界电阻的变化与 296 K 时的相反，随着 x 的增大而增大，但此时介电常数仍随 x 的增大而增大。因此，单用阻抗图解释介电性能的变化是不全面的。

为了研究 Zn 置换对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 介电性能的影响规律，下面分别对其低温和高温介电弛豫进行分析。采用修正 Debye 公式对低温区介电常数随频率的变化进行拟合（如图 3.8 所示）：

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) / [1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}] \quad (3.1)$$

其中， ε_0 为静态介电常数， ε_∞ 为极限频率下的介电常数， ω 表示角频率， τ 表示平均弛豫时间， α 代表弛豫时间的弥散程度。通过式 3.1 对实验数据拟合可得弛豫

时间随温度的变化关系遵循 Arrhenius 定律:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a / kT) \quad (3.2)$$

式中, τ_0 表示极高温下的弛豫时间 (特征弛豫时间), E_a 为激活能, k 为玻尔兹曼常数。随着 Zn 置换量的增加, $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷低温介电弛豫激活能分别为 103 meV, 102 meV, 99 meV; 特征弛豫时间分别为 $2.264 \times 10^{-9} \text{s}$, $6.304 \times 10^{-9} \text{s}$, $8.159 \times 10^{-9} \text{s}$ 。特征弛豫时间决定于电介质本身的特性, 与离子的热振动特性相关, 而激活能反映了偶极子形成及转向的难易程度。在一定程度上, Zn 的置换可以增大不同价态离子之间的距离, 令极化子半径增大, 使其转向需要更大的能量, 导致激活能的增大, 但是由于 Zn^{2+} 的离子半径大于 Cu^{2+} 且电负性小于 Cu^{2+} 而导致的晶格畸变及电荷偏移, 使得 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷内更易产生更多的离子变价, 从而导致激活能的减小和介电响应的增强。

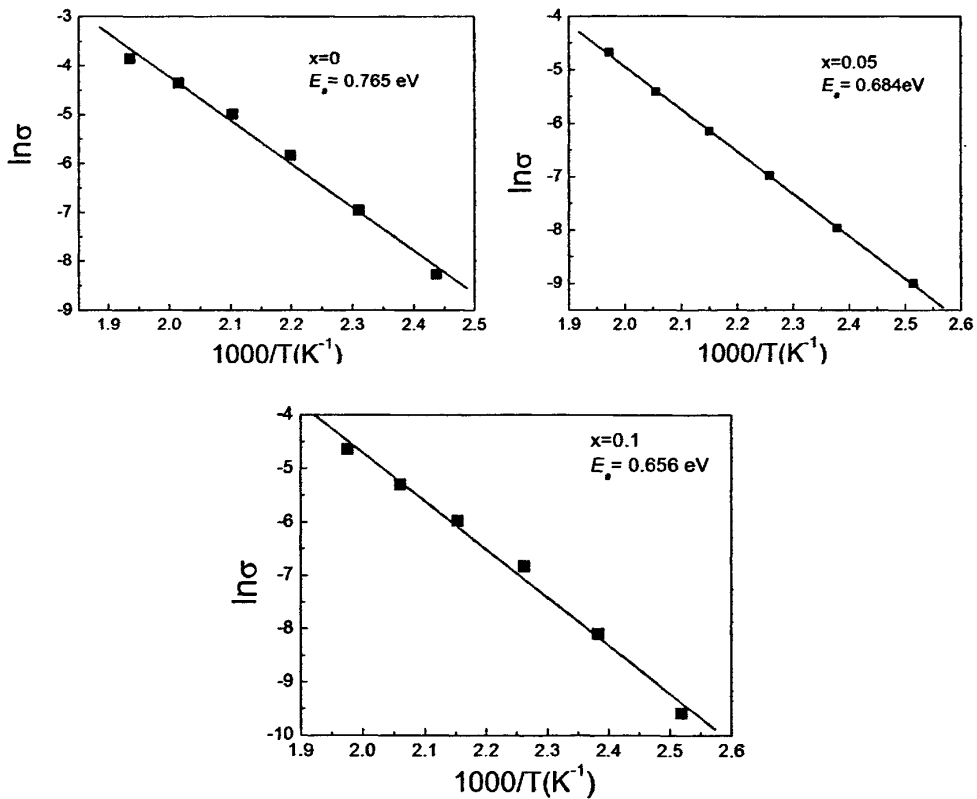


Fig. 3.9 Temperature dependence of dc conductivity for $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) ceramics. Solid symbols are experimental, and the lines are fitting curves according to Equ.3.3.

图 3.9 $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷直流电导随温度的变化曲线, 实心符号表示实验值, 实线为根据式 3.3 拟合的直线。

通过拟合高温时 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷直流电导得到电导的激活能,进而间接地对陶瓷的高温介电弛豫进行研究。在陶瓷样品中电导率随温度的变化可表示为:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (3.3)$$

其中 $\sigma_0 = A/T$, A 是晶格振动常数, σ_0 是与温度无关的常数。 E_A 为电导激活能, k 为玻尔兹曼常数。拟合结果如图 3.8 所示,随着 Zn 置换量的增加,电导激活能逐渐减小,并与氧空位迁移的激活能 ($\sim 1\text{eV}$) 较为接近。在含有过渡金属的陶瓷中,电子迁移发生在同种元素不同价态的离子间,电荷载流子的浓度由不同价态离子的相对浓度决定。随着 Zn 置换量的增多, $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷体内变价离子数量的增多导致了电荷载流子浓度的增多,这可能是导致电导激活能减小的主要原因。

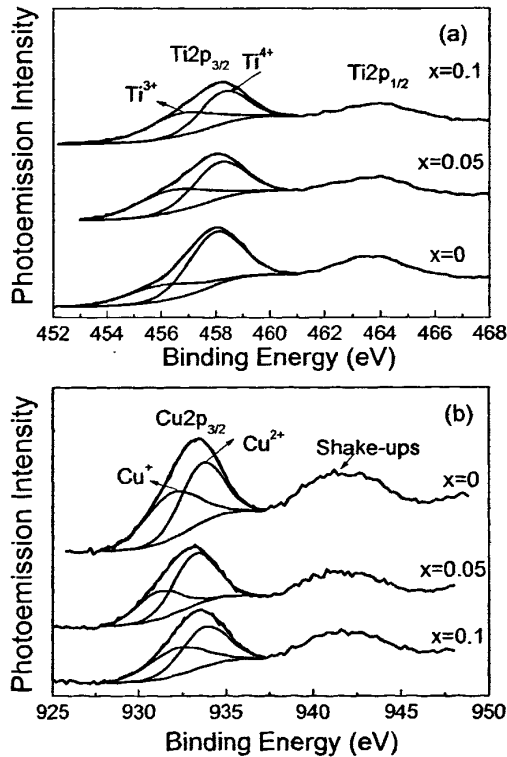


Fig. 3.10 XPS spectra of (a) Ti and (b) Cu regions in $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) ceramics.

图 3.10 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷 (a) Ti 和 (b) Cu 的 X 射线光电子能谱。

表 3.1 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷 X 射线光电子能谱拟合数据。Table 3.1 X-ray photoelectron spectroscopy parameters of $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$).

Compound	Binding energy (eV)				Area ratio	
	Cu^+	Cu^{2+}	Ti^{3+}	Ti^{4+}	$\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$	$\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$
$x=0$	931.7	933.5	456.3	458.0	0.727	0.524
$x=0.05$	931.4	933.3	456.3	458.1	0.886	0.7403
$x=0.1$	932.2	933.8	456.7	458.3	0.870	1.108

图 3.10 为 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷中 Ti 和 Cu 离子 $2p_{3/2}$ 能级的 X 射线光电子能谱。将 Cu 和 Ti 的 $2p_{3/2}$ 能级峰用 Gaussian-Lorentzian 曲线拟合。拟合数据如表 3.1 所示, 从拟合结果中可知, Cu 和 Ti 的 $2p_{3/2}$ 峰均分裂为两个峰, 结合能高的峰对应于二价铜离子和四价钛离子, 结合能低的峰对应于一价铜离子和三价钛离子。低价态离子的产生是由于 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 中氧的缺失所导致的电荷补偿作用。这四种不同价态的离子的结合能都符合 NIST XPS 数据库的数值。通过计算不同价态离子的峰面积可以定量比较离子的相对含量。随着 Zn 含量的增多, Cu^+ 与 Cu^{2+} 比值依次为 0.73:1, 0.89:1, 和 0.87:1, Cu^+ 的数量逐渐增加, 当 $x=0.1$ 时 Cu^+ 值的数量有略微减小。相比而言, Ti^{3+} 与 Ti^{4+} 比值明显增大, 当 $x=0.05$ 时, $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 比 $x=0$ 时增大了 41.3%; 当 $x=0.1$ 时, $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 比 $x=0$ 时增大了 111.5%。不变价离子 Zn 的置换不仅改变了 Cu 离子的价态, 同样改变了 Ti 离子的价态分布。这是由 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷晶体结构的特殊性所导致的。 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 是由铜氧四方形和共顶点连接的钛氧八面体堆积而成, 氧离子连接着 Cu 与 Ti, 故 Cu 和 Ti 元素的化学环境和离子状态是相互关联的。由于 Zn 的电负性为 1.65, 比 Cu 的电负性小, 所以 Zn 吸引电子的能力比铜弱, Zn-O 键强小于 Cu-O 键。在 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷中电子云会偏向 Ti^{4+} , 使得 Ti^{4+} 得到电子变为 Ti^{3+} , 同时由于电荷守恒定律, 少量的 Cu^+ 会转变为 Cu^{2+} , 但是, 由于 Zn 置换量的增加能够使陶瓷晶体内产生更多的缺陷, 因而使更多离子的化学价发生变化, 所以当 $x=0.1$ 时 Ti^{3+} 和 Cu^+ 的含量增大。与 Ti^{3+} 含量明显增大相比较, Cu^+ 的含量变化不大。 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷内混价结构的增强使晶体内产生更多的偶极子, 增强了 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电响应。

3.4 结论

本章用固相反应烧结方法制得单相的 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷, 并对其相组成、微结构和介电性能进行了深入地分析。 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷的晶粒尺寸在 $30\sim 50\ \mu\text{m}$ 范围内。随着 Zn 的掺入, $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电效应增强, 介电常数平台由于低温和高温介电弛豫的共同作用而被抬高。通过 X 射线光电子能谱结果分析发现, $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 的比值显著增大, 其中 Ti^{3+} 离子的增多使得 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷内能够产生更多的偶极子, 最终导致巨介电效应的增强。这一结果验证了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的巨介电效应主要起源于 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 混价结构的观点, 并为其改性提供了基本理论指南。

4 Mg 置换改性 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷

4.1 前言

前一章研究了 Zn 置换 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷中对介电性能的影响。Zn 置换增强了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的混价结构, 进而增强了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的巨介电效应。为了进一步验证同价态离子置换对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电性能的影响, 本章将采用 Mg 元素置换 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的 Cu 元素, 并详细研究置换后 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的结构和介电性能。

4.2 试样制备与测试

采用固相反应法制备 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷, 使用 CaCO_3 、 CuO 、 TiO_2 和 MgO 粉末作为所用原料。原料的纯度和生产厂家以及样品的制备过程与 2.2.1 所述相同。样品的预烧温度为 1273 K, $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 的烧结温度为 1373 K。

采用几何法测量陶瓷样品密度。

用 X 射线衍射仪 (D/max 2550 PC, Rigaku Co., Tokyo, Japan) 采集粉末的衍射数据, 用 XRD 数据分析软件 Jade 5.0 对衍射图进行标定, 获取相组成、晶胞参数等晶体学信息。

用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-5610LV, JEOL, Tokyo, Japan) 通过背散射电子成像法观察、评价热腐蚀表面的微观结构。

利用 X 射线光电子能谱 (XPS, PHI-5000C ESCA, Perkin Elmer, USA) 分析样品中各元素化合价变化, 并采用 XPSPeak4.1 软件进行数据分析。

采用宽温宽频介电分析仪 (Turnkey Concept 50, Novocontrol Technologies, Germany) 在 123~600 K 及 1 Hz~10 MHz 测量样品的介电性能。

4.3 实验结果与讨论

4.3.1 烧结特性

图 4.1 给出了 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.05, 0.1$) 陶瓷密度随烧结温度变化的规

律。可以看出, 各成分点样品均在 1373 K 时烧结得到最致密陶瓷。最致密温度的密度随着 Mg 含量的增加而减小, 这是由于 Mg 的摩尔质量小于 Cu。

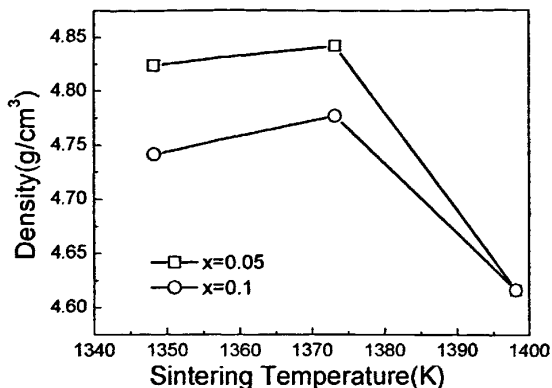


Fig. 4.1 Densities of $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.05, 0.1$) ceramics as function of sintering temperature.

图 4.1 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.05, 0.1$) 陶瓷密度随烧结温度的变化曲线。

4.3.2 相组成与微结构

图 4.2 为 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷烧结样品的 X 射线衍射图谱。对照 JCPDS 标准 PDF 卡片 75-2188 可知, $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷为单相体心立方结构, 属于 $\text{Im}\bar{3}$ 空间群。根据 XRD 数据计算 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷的晶胞参数 a , 其随着 x 的增大依次为 $7.392\text{\AA}$, $7.396\text{\AA}$, $7.398\text{\AA}$ 。 Mg^{2+} 的离子半径与 Cu^{2+} 的离子半径相同, 等于 $0.57\text{\AA}$ 。因此, 晶胞参数的增大不是由置换离子 Mg^{2+} 与 Cu^{2+} 的半径差异所导致的, 而可能是由 Mg^{2+} 离子置换引发的电荷偏移所导致的晶格畸变引起。

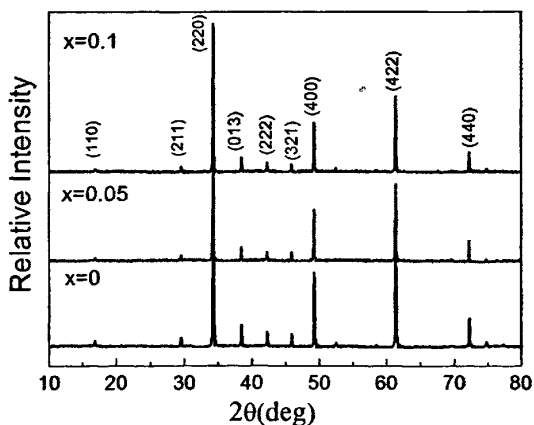


Fig. 4.2 XRD patterns of $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) ceramics

图 4.2 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷的 XRD 图谱。

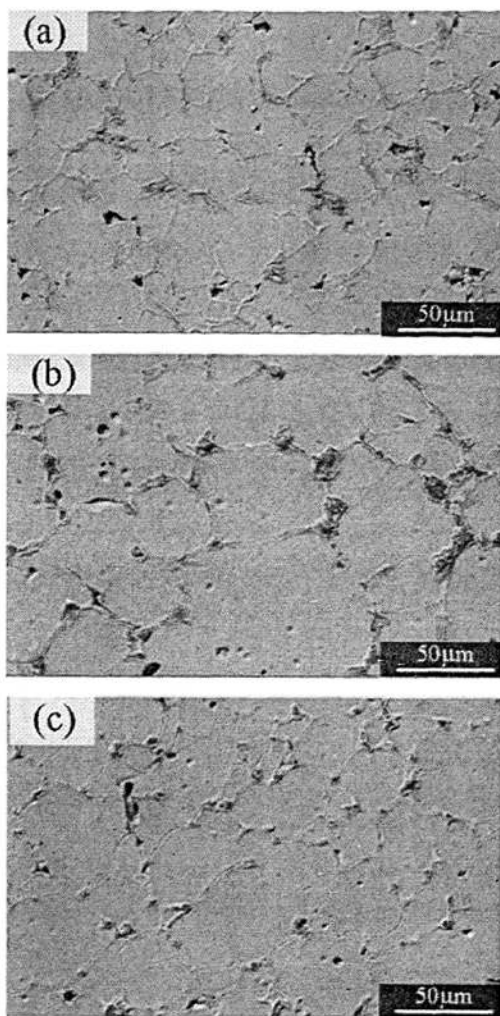


Fig. 4.3 SEM micrographs of thermal etched $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ specimens (a) $x=0$, (b) $x=0.05$, (c) $x=0.1$.

图 4.3 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷热腐蚀表面的扫描电镜照片(a) $x=0$, (b) $x=0.05$, (c) $x=0.1$ 。

图 4.3(a), (b)和(c)分别给出了 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷 $x=0$, $x=0.05$ 和 $x=0.1$ 成分点样品热腐蚀表面扫描电镜照片。微结构的变化与 Zn 置换实验的结果类似。用截线法计算出 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的平均晶粒尺寸可以得到, $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$)陶瓷的平均晶粒尺寸分别为 $21.8 \mu\text{m}$, $36.2 \mu\text{m}$, $23.6 \mu\text{m}$ 。晶粒尺寸随 Mg 置换量的增大先增大后减小, 而晶粒表面的形貌特征类似, 晶界处的析出物可能是在热腐蚀过程中产生的。

4.3.3 介电性能的变化规律

图 4.4 给出了温度为 298 K 时, $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$)陶瓷介电

常数、介电损耗和电导率的频谱图。与 Zn 置换 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的结果一致，当频率大于 10^5 Hz 时， $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷的介电常数急剧减小，表现出极化退出了频率响应的特征。而由于测试频率的限制， $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷在低频处的介电响应未能显现出来。介电常数随频率响应的特征在介电常数损耗频谱图中也有所反映。随着 Mg 置换量的增加， $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷的介电常数频率稳定性变弱，且介电常数、介电损耗与电导率均增大。

图 4.5 为低温区 ($124 \text{ K} \sim 200 \text{ K}$)， $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.05, 0.1$) 陶瓷的介电常数随频率的变化曲线。从中可以清楚地看到，随着 x 的增大，介电常数的频率突变点向低频方向移动。在 $x=0.1$ 时，低频处的介电弛豫较为明显。介电常数随频率的变化可由修正的 Debye 公式进行拟合：

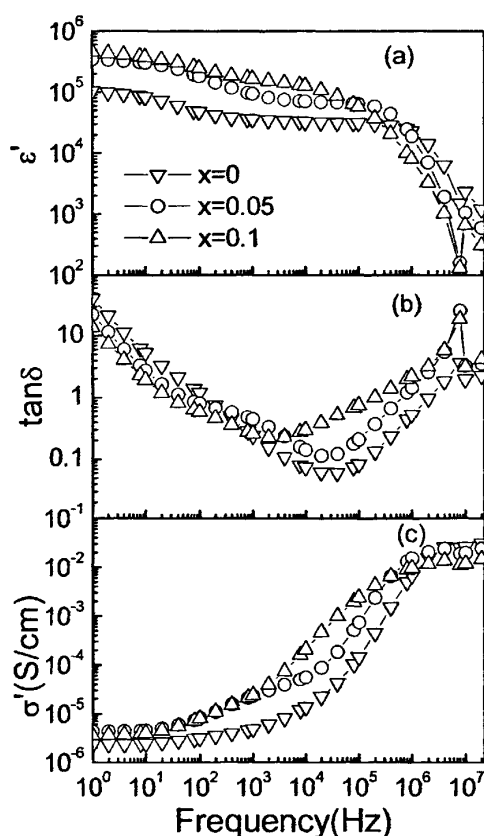


Fig. 4.4 Frequency dependence of (a) dielectric constant, (b) loss tangent and (c) conductivity of $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) ceramics at 298 K

图 4.4 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷的介电常数(a)、介电损耗(b)和电导率(c)随频率的变化。

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) / [1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}] \quad (4.1)$$

其中, ε_0 为静态介电常数, ε_∞ 为极限频率下的介电常数, ω 表示角频率, τ 表示平均弛豫时间, α 代表弛豫时间的弥散程度。x=0.05 时, $(1-\alpha)$ 在 0.95 左右; x=0.1

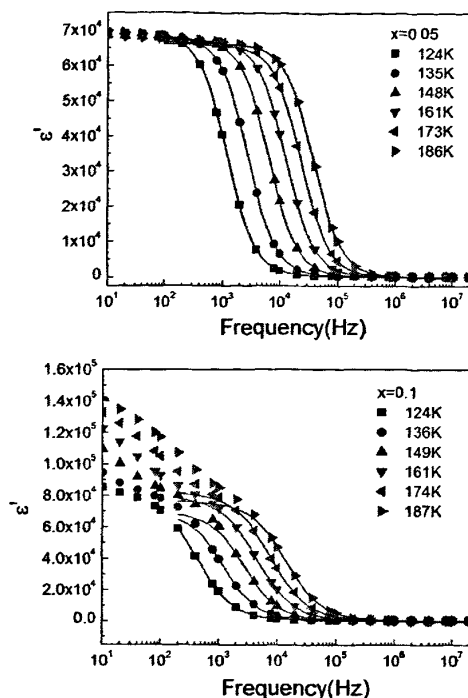


Fig. 4.5 Frequency dependence of dielectric constant for $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.05, 0.1$) ceramics at low temperatures. Solid symbols are experimental data, lines are fitting curves.

图 4.5 低温区 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.05, 0.1$) 陶瓷介电常数随频率的变化。实心符号为实验数据, 实线为拟合曲线。

时, $(1-\alpha)$ 在 0.87 ~ 0.94 范围内。可以看出当 $x=0.1$ 时, 低温介电弛豫较偏离理想的 Debye 弛豫。由式(3.1)对实验数据的拟合可以得到不同温度下的平均弛豫时间和弛豫时间的弥散程度。平均弛豫时间随温度的变化如图 4.6 所示。弛豫时间随温度的变化关系遵循 Arrhenius 定律:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a / kT) \quad (4.2)$$

式中, τ_0 表示极高温度下的弛豫时间 (特征弛豫时间), E_a 为激活能, k 为玻尔兹曼常数。随 x 的增加, $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷的低温介电弛豫的激活能先增大后减小, 依次为 103 meV, 112 meV, 107 meV。介电弛豫激活能与陶瓷体内变价离子之间的电荷跃迁有关, 故可以认为 Mg 置换 Cu 使得电荷跳

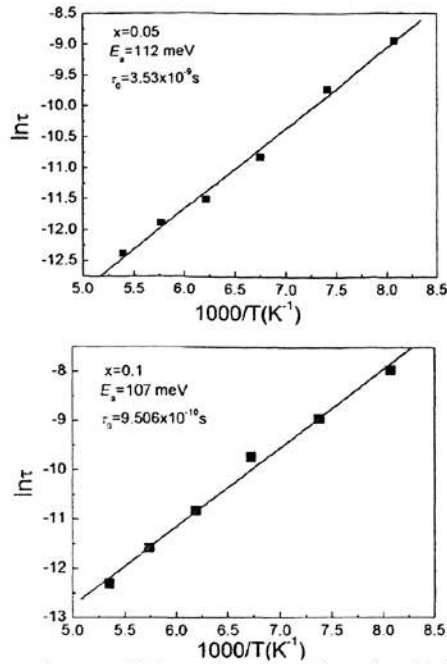


Fig. 4.6 Temperature dependence of the relaxation time for $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.05, 0.1$) ceramics at low temperatures. Solid symbols are experimental data, red lines are fitting curves.
图 4.6 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.05, 0.1$) 陶瓷平均弛豫时间随温度的变化。实心符号为实验数据，直线为拟合曲线。

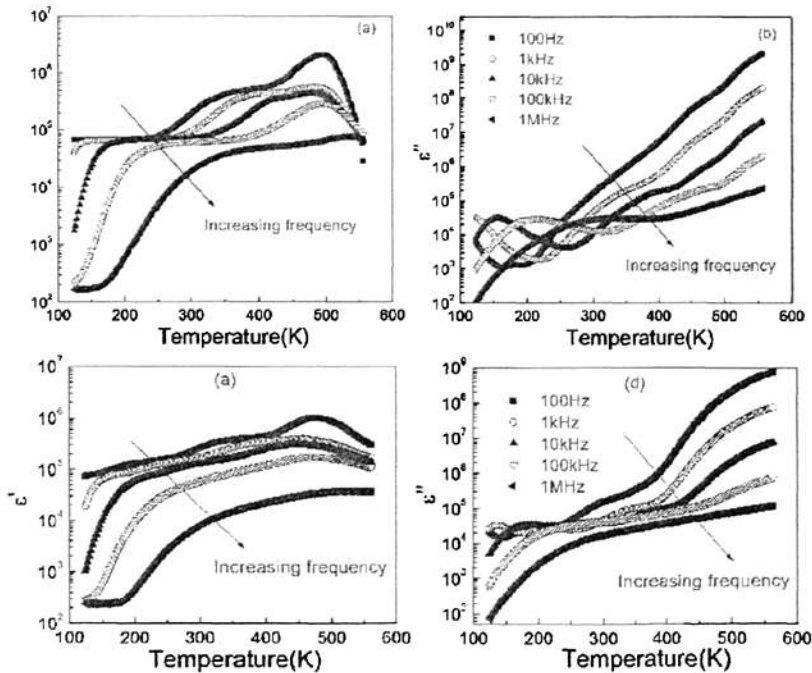


Fig. 4.7 Temperature dependence of the real part ϵ' and the imaginary part ϵ'' of dielectric constant for $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.05, 0.1$) ceramics at various frequencies. (a) and (b) $x=0.05$; (c) and (d) $x=0.1$.

图 4.7 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.05, 0.1$) 陶瓷介电常数的实部和虚部随温度的变化。(a)和(b) $x=0.05$; (c)和(d) $x=0.1$ 。

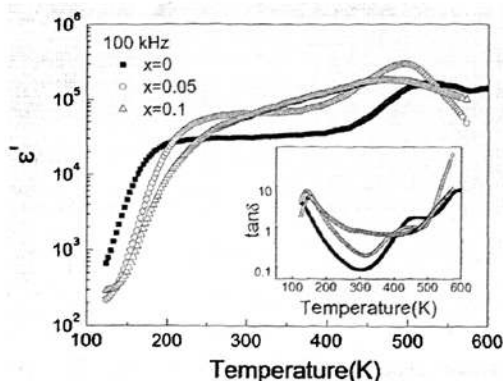


Fig. 4.8 Temperature dependence of the real part ε' and the imaginary dielectric constant ε'' of $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) ceramics at 100 kHz.

图 4.8 频率为 100 kHz 时, $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷介电常数和介电损耗 (见插图) 随温度的变化。

跃距离增大, 所以激活能变大, 而随着 Mg 置换量的进一步增加, 使得 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 共存的混价结构增强, 且电荷的跳跃几率增加, 从而减小了低温介电弛豫的激活能。

图 4.7 给出了 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.05, 0.1$) 陶瓷介电常数实部与虚部随温度的变化规律。与 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电响应相比较, 可以发现 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷同样存在低温和高温两个介电弛豫。除此之外, 在 350 K 左右和低频下时还存在一个介电常数峰, 这可能是由于空间电荷的界面极化所引起的。从介电常数虚部随温度的变化图中也能观测到低温介电弛豫峰, 高温介电弛豫由于高温时陶瓷材料电导急剧增大而被掩盖了。

图 4.8 给出了频率为 100 kHz 时 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电性能随温度的变化, 可以看出, 随着 Mg 置换量的增加, $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷低温和高温的介电响应均增强, 因此介电常数平台被抬高。低温介电常数突变温度向高温方向移动, 同时高温介电弛豫特征峰向低温方向移动, 使得介电常数平台被缩短。

如图 4.9 所示, $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷交流电导率在测试温度范围内大于 10^{-5} S/cm 。交流电导率在 250 K 至 450 K 内随 x 的增大而增大, 当温度继续升高时, $x=0.1$ 成分的电导率小于 $x=0.05$, 与 $x=0$ 的电导率曲线重合。我们通过拟合高温时 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的直流电导可得到电导的激活能。在陶瓷样品中电导率随温度的变化可表示为:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (4.3)$$

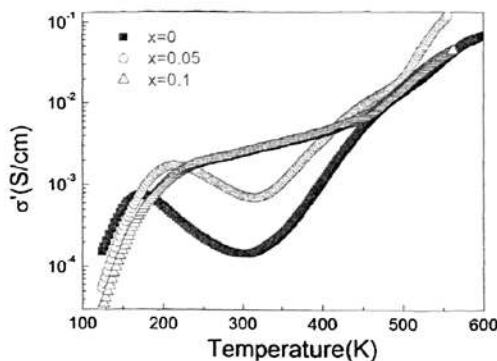


Fig. 4.9 Temperature dependence of ac conductivity for $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.05, 0.1$) ceramics at 100 kHz.

图 4.9 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.05, 0.1$) 陶瓷 100 kHz 交流电导率随温度的变化曲线。

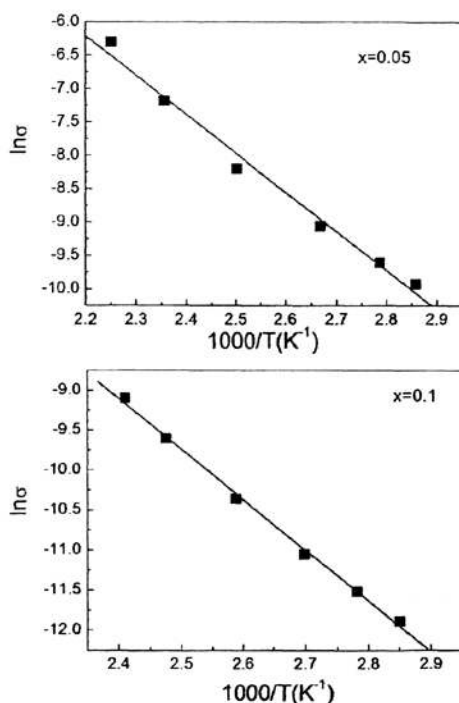


Fig. 4.10 Temperature dependence of dc conductivity for $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.05, 0.1$) ceramics. Solid symbols are experimental, and the lines are fitting curves according to Equ.4.3.

图 4.10 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.05, 0.1$) 陶瓷直流电导随温度的变化曲线，实心符号表示实验值，实线为根据式 4.3 拟合的直线。

其中 $\sigma_0 = A/T$, A 是晶格振动常数, σ_0 是与温度无关的常数。 E_A 为电导激活能, k 为玻尔兹曼常数。拟合结果如图 4.10 所示, 与第三章中图 3.8 中 $x=0$ 成分相比较, 随着 x 的增加, 电导激活能减小, 并依次为 0.77 eV, 0.65 eV, 0.54 eV。随着 Mg 置换量的增多, $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷体内变价离子数量的增多诱发

出更多的点缺陷来参与电导。这些电荷载流子浓度的增多,从而导致电导激活能减小,因此高温介电弛豫的激活能也随之减小,高温介电效应增强。巨介电常数台阶的增高是由于低温和高温介电效应共同的增强。

通过比较可知, $x=0.5$ 成分的晶粒尺寸比 $x=0.1$ 成分的大,而 $x=0.5$ 成分的介电常数却小于 $x=0.1$ 。 $x=0$ 成分的晶粒尺寸和 $x=0.1$ 的相近,但是, $x=0$ 成分的介电常数小于 $x=0.1$ 。因此,与 Zn 置换 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的结果类似,晶粒尺寸

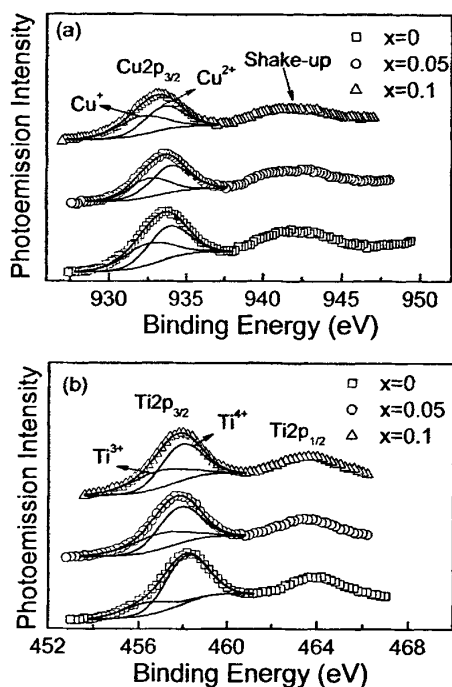


Fig. 4.11 XPS spectra of (a) Cu and (b) Ti regions in $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) ceramics.

图 4.11 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷 (a) Cu 和 (b) Ti 区的 X 射线光电子能谱。

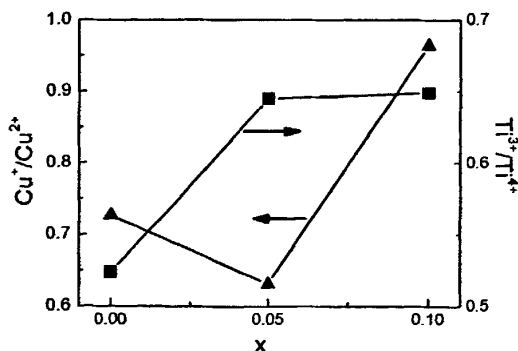


Fig. 4.12 The calculated area ratio of Cu^{+} to Cu^{2+} and Ti^{3+} to Ti^{4+} as function of x .

图 4.12 $\text{Cu}^{+}/\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 的比例随 x 的变化。

的改变并不是介电常数变化的主要原因。晶粒内混价结构的改变应该是影响 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷介电性能的主要因素。

图 4.11 为 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷中 Cu 和 Ti 离子 $2p_{3/2}$ 能级的 X 射线光电子能谱。将 Cu 和 Ti 的 $2p_{3/2}$ 能级峰用 Gaussian-Lorentzian 曲线拟合, 可以看到 Cu 和 Ti 的 $2p_{3/2}$ 峰均分裂为两个峰, 结合能高的峰对应于二价铜离子和四价钛离子, 结合能低的峰对应于一价铜离子和三价钛离子。这四种不同价态的离子的结合能都符合 NIST XPS 数据库的数值。通过计算不同价态离子的峰面积可以定量比较离子的相对含量。如图 4.12 所示, 随着 Mg 含量的增多, $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 的值增大, 而 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 的值表现为先减小后增大的变化规律。由于 Mg 的电负性为 1.31, 小于 Cu 的电负性 (Cu 的电负性为 1.9), Mg 吸引电子的能力比铜弱。因此, 在 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷中电子云会偏向 Ti^{4+} , 使得 Ti^{4+} 得到电子变为 Ti^{3+} , 因此 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 的值增大。同时由于电荷守恒, 少量的 Cu^+ 会转变为 Cu^{2+} , 因而使得 $x=0.05$ 成分的 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 比值比 $x=0$ 时略有减小。但是, 由于 Mg 置换量的增加能够使陶瓷晶体内产生更多的缺陷, 因而使更多离子的化学价发生变化, 所以当 $x=0.1$ 时 Ti^{3+} 和 Cu^+ 的含量增大。总体上来说, $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 的增多均对 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷巨介电效应的增强起到了重要的作用。这种混价态结构的改变使 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷内产生更多的偶极子, 从而增强了 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的巨介电效应。

4.4 结论

本章用固相反应方法制得单相的 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷, 并对其相组成、微结构和介电性能进行了深入地分析。 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷的晶粒尺寸在 $20\sim40\ \mu\text{m}$ 范围内。与 Zn 置换 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的实验结果一致, 随着 Mg 的掺入, $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电效应增强, 介电常数平台由于低温和高温介电弛豫的共同作用而被抬高, 且变窄。通过 X 射线光电子能谱分析发现, $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 的比值显著增大, 其中 Ti^{3+} 离子的增多使得 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷内能够产生更多的偶极子, 从此导致巨介电效应增强。结合前两章的结果可以得出结论, $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 混价结构对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

的巨介电效应起着举足轻重作用，通过控制上述混价结构可以方便地改变其介电性能。

5 Sn 置换对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的结构及巨介电效应的影响

5.1 前言

在第三、四章中,作者用非变价离子 Zn 和 Mg 离子置换 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷中的 Cu,显著增强了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的巨介电效应。通过 X 射线光电子能谱分析,发现 Zn 的置换极大地增加了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷中 Ti^{3+} 的含量,但是 Cu^+ 的数量变化不大,而 Mg 置换同时增加了 Ti^{3+} 和 Cu^+ 的含量。从以上结果可以得到, $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 混价结构对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的巨介电效应起着举足轻重作用。以上是对 Cu 离子进行的置换研究,也有学者采用不同的价态离子置换 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 中的 Ti 而得到不同的介电性能。如 Al^{3+} 等置换 Ti^{4+} 会降低 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷中的介电常数^[153],而 Nb^{5+} 置换则增大其介电常数^[114]。但对于其物理根源都缺乏相应的结构与微结构的分析,并且他们多采用异价离子进行置换,这给分析带来更多的不确定因素。

因此,在本章中,作者采用非变价元素 Sn 置换 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷中的 Ti,并研究其对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的结构与巨介电效应的影响。

5.2 试样制备与测试

采用固相反应法制备 $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$) 陶瓷。使用 CaCO_3 (99.99%)、 CuO (99%)、 TiO_2 (99.5%) 和 SnO_2 (99.5%) 粉末作为原料。值得注意的是,这里使用的 CuO 原料与第 2-4 章使用 CuO 原料虽然纯度相同,但生产厂家不同(分别为国药集团化学试剂有限公司与上海勤工化工厂)。制备过程与 2.2.1 所述相同。由于 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 烧结工艺对微结构非常敏感,选择统一的烧结温度制备样品。预烧温度为 1273 K,烧结温度为 1373 K。与第 2-4 章不同的是,由于实验室改造,所用电炉更新了。

采用几何法测量陶瓷样品密度。

利用粉末 X 射线衍射确定样品的相组成。用 X 射线衍射仪 (Rigaku D/max-3BCuK α , $\lambda = 1.5406\text{\AA}$) 采集粉末的衍射数据,用 XRD 数据分析软件 Jade 5.0 对衍射图进行标定,获取相组成、晶胞参数等晶体学信息。用分析软件

FULLPROF 进行 Rietveld 法 XRD 全谱拟合。

用扫描电子显微镜 (SEM, HITACHI S-570, Tokyo, Japan) 通过二次电子成像法进行观察, 评价热腐蚀表面的微观结构。

利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析样品中各元素相对含量比例和化合价变化。先将样品制成粉末, 用光电子能谱仪 (XPS, PHI-5000C ESCA, Perkin Elmer, USA) 测试, 并采用 XPSPeak4.1 软件进行数据分析。

将陶瓷样品用金相砂纸进行表面研磨、抛光。然后在其上下表面涂覆银浆, 并在 823 K 下的空气环境中共烧 30 分钟, 制得银电极。采用宽温宽频介电分析仪 (Turnkey Concept 50, Novocontrol Technologies, Germany) 在 123~500 K 及 1 Hz~10 MHz 测量样品的介电性能。

5.3 实验结果与讨论

5.3.1 相组成与微结构

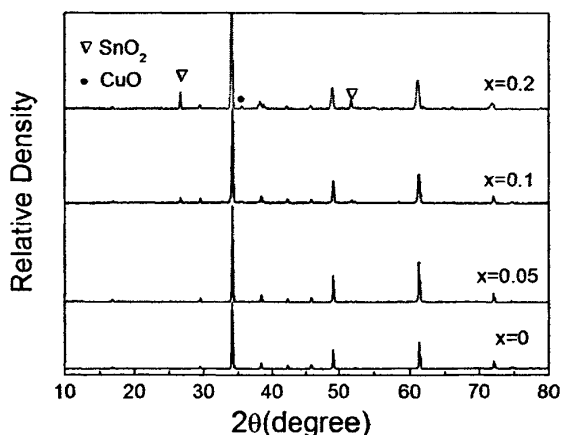
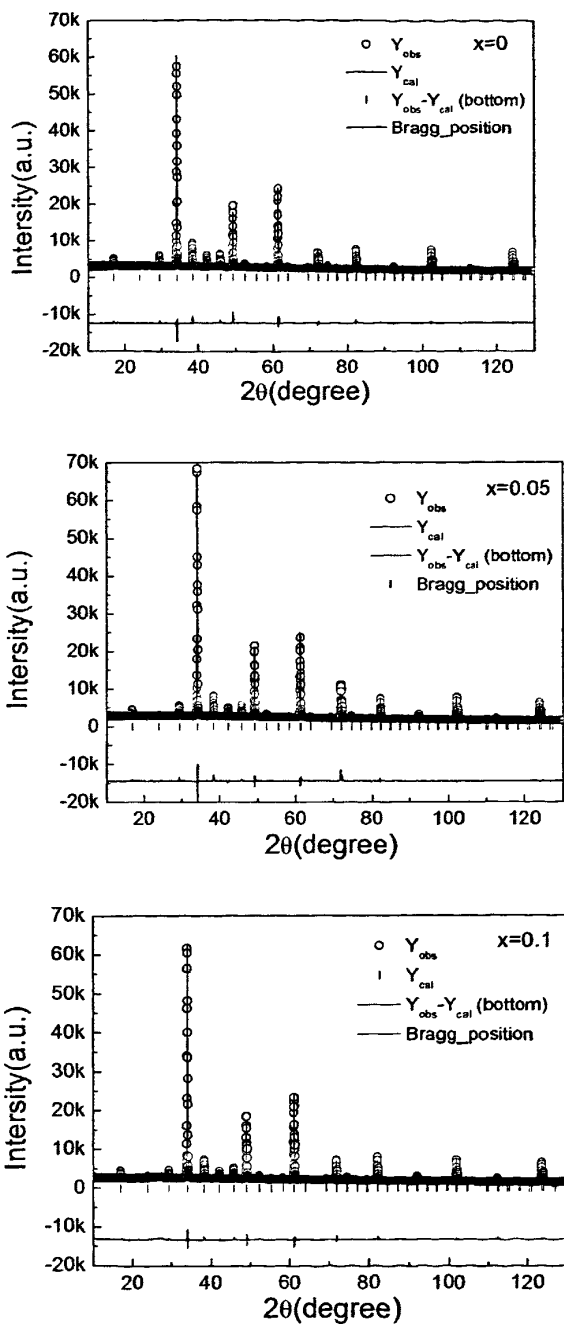


Fig. 5.1 XRD patterns of $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$) powders calcined at 1273 K for 3 hours.

图 5.1 $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$) 在 1273 K 预烧粉末的 XRD 图谱。

图 5.1 给出了 1273 K 下、空气中预烧 3 个小时的 $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$) 粉末的 XRD 图谱。对于 $x=0.05$ 的成分, 获得了单相结构; 而 $x=0.1$ 成分点则含有少量的 SnO_2 第二相; 当 $x=0.2$ 时, SnO_2 第二相显著增多。且同时出现了 CuO 第二相。预烧粉末在 1373 K 下、空气中烧结 3 小时得到致密的 $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$) 陶瓷。图 5.2 与表 5.1 分别给出了

$\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$) 陶瓷烧结样品的阶梯扫描 XRD 图谱的 Rietveld 峰形拟合的结果及相应的精修结构参数。



(接下一页)

(接上一页)

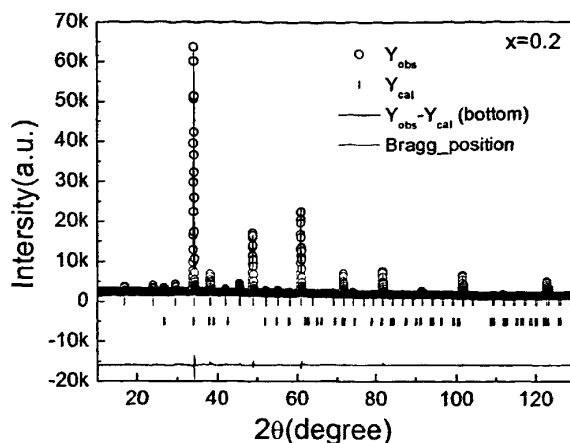


Fig. 5.2 Powder X-ray diffraction data for $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$) ceramics sintered at 1373 K for 3 hours. Circles are collected data, solid lines are fitted data. Differences between observed and calculated intensities are shown below. Vertical marks indicate calculated peak positions. Minor secondary phase SnO_2 was present in compositions with $x=0.2$ and it was refined by profile-matching during the Rietveld refinement.

图 5.2 在 1373 K 烧结 3 个小时的 $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$) 陶瓷粉末 XRD 数据。圆为衍射数据，实线为拟合结果，测量和计算强度的差值显示在图中最下面。竖线标识计算的衍射峰位置。在 $x=0.2$ 的成分中出现了少量的 SnO_2 第二相，在进行 Rietveld 拟合时它的峰也被拟合。

表 5.1 $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$) 陶瓷主相的精修结构参数。

TABLE 5.1 Refined structural parameters for main phases of $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$) ceramics.

x	0	0.05	0.1	0.2
$a(\text{\AA})$	7.3935	7.4065	7.4186	7.4436
$V_{\text{cell}} (\text{\AA}^3)$	404.15	406.29	408.29	412.44
Number of Reflections	79	79	79	126
Number of Refined	22	23	23	28
Peak Shape	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt
η	0.44(5)	0.18(2)	0.21(2)	0.28(9)
Reliability Factors	R_p (%)	2.28	2.49	2.39
	R_{wp} (%)	3.56	4.03	3.43
	χ^2	3.37	4.08	2.75
Ca-O ($\text{\AA}$)	2.605(3)	2.597(3)	2.639(2)	2.623(2)
Cu-O(1) ($\text{\AA}$)	2.777(0)	2.756(1)	2.765(0)	2.800(4)
Cu-O(2) ($\text{\AA}$)	1.977(3)	2.066(3)	1.976(3)	1.981(2)
Ti(Sn)-O ($\text{\AA}$)	1.957(8)	1.935(3)	1.966(3)	1.974(2)

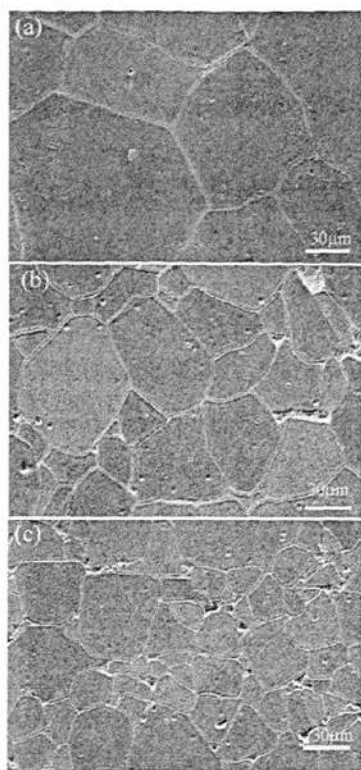


Fig. 5.3 SEM micrographs of thermal etched $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ceramics, (a) $x=0$, (b) $x=0.05$, (c) $x=0.1$.

图 5.3 $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ 陶瓷热腐蚀表面的扫描电镜照片 (a) $x=0$, (b) $x=0.05$, (c) $x=0.1$ 。

可以看出 $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷 0.05, 0.1) 陶瓷烧结样品为单相, 其晶格结构为体心立方, 空间群为 $\text{Im}\bar{3}$ 空间群。而在 $x=0.2$ 成分中存在质量分数为 1.4% 的四方 SnO_2 第二相。结构精修得到的晶胞参数 a 随着 x 的增大而线性增加, 这是由于 Sn^{4+} 的离子半径 (0.69 Å) 大于 Ti^{4+} 的离子半径 (0.605 Å), 而使 $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的晶格膨胀, 晶胞体积增大。由于 $x=0.2$ 的成分含有少量的第二相, 后面的实验分析中就不再对该成分点进行讨论。

图 5.3(a), (b) 和 (c) 分别是 $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷在 1050°C 下热腐蚀 15 分钟后的表面扫描电镜照片。从图中可以看出, 各个成分的晶粒形貌特征基本相同, 但晶粒尺寸分布不均, 晶粒尺寸差异较大。 $x=0$ 成分点样品具有最大的平均晶粒尺寸 (大于 $60\mu\text{m}$)。随着 x 的增加, 晶粒尺寸减小, 气孔增多。在 $x=0.1$ 时, 晶粒尺寸约为 $30\mu\text{m}$ 。Sn 置换导致 $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的晶粒尺寸减小可能是由于 Sn 较大的摩尔质量增加了烧结过程中物质传输的难度。

5.3.2 介电性能

图 5.4 为室温下 $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷的介电常数和介电损耗的频谱图。当频率为 10 kHz, 随着 x 的增加, $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电常数线性减小, 逐渐从 $x=0$ 的 79846 减小至 $x=0.1$ 的 31324, 介电损耗也从 $x=0$ 的 0.083 减小至 $x=0.1$ 的 0.062 (如图 5.4 中的插图所示)。值得注意的是, $x=0$ 点的介电常数值与第 3-4 章有较大差异, 而这种差异可能来自 CuO 原料的不同以及电炉的更换。不过, 由于本章中所有成分的原料与制备条件是可比的, $x=0$ 点的这种差异并不影响相关规律的研究。

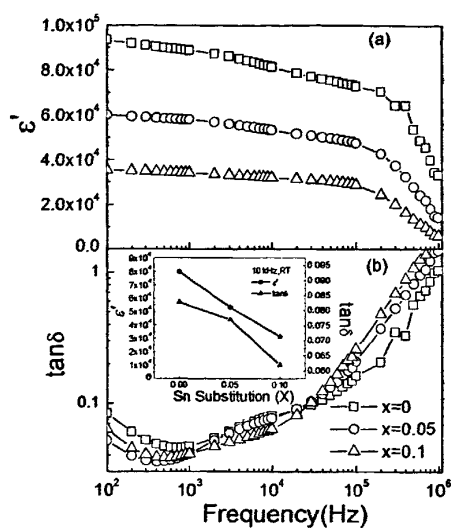
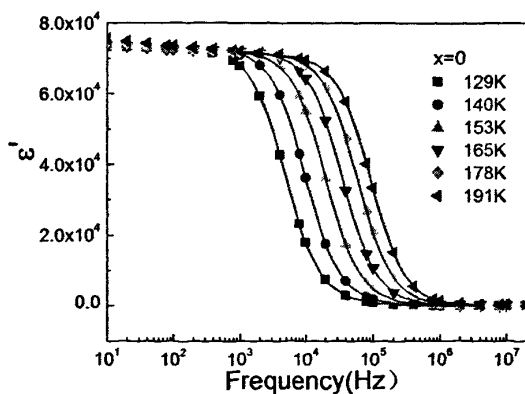


Fig. 5.4 Frequency dependence of (a) dielectric constant, (b) loss tangent of $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) ceramics at 298 K

图 5.4 $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷的 (a) 介电常数、(b) 介电损耗随频率的变化。



(接下一页)

(接上一页)

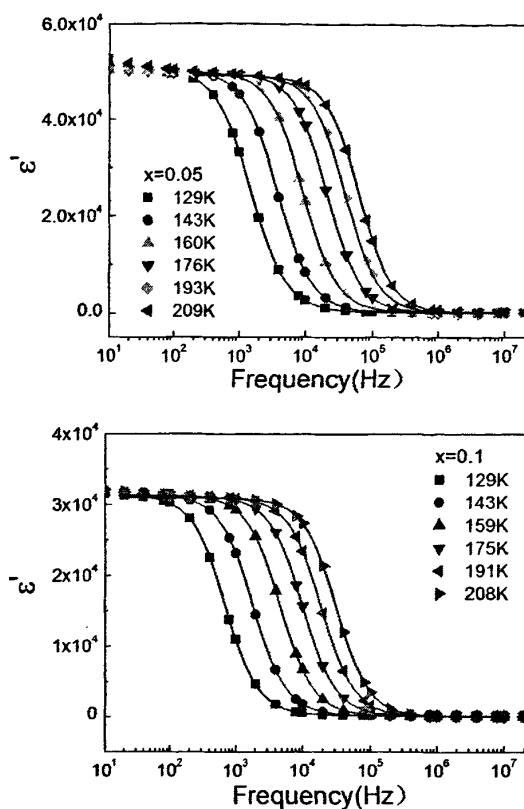


Fig. 5.5 Frequency dependence of dielectric constant for $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ceramics ($x=0, 0.05, 0.1$) at low temperatures. Solid symbols are experimental data, lines are fitting curves.

图 5.5 低温时 $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷介电常数随频率的变化。实心符号为实验数据，实线为拟合曲线。

图 5.5 显示的是温度为 129~210 K 时， $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷介电常数的频谱图。与已有报道类似，样品的介电常数在 10 kHz~100 kHz 突然下降，突变频率随着温度的升高向高频方向移动，表现出热激活的弛豫特性。并且随着 x 的增加，突变频率向低频方向偏移。介电常数实部随频率的变化可用修正的 Debye 公式进行拟合。

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) / [1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}] \quad (5.1)$$

其中， ε_0 、 ε_∞ 分别为静态和极限频率下的介电常数， ω 表示角频率， τ 表示平均弛豫时间， α 代表弛豫时间的弥散程度。由式(5.1)对介电常数与频率的变化关系的拟合可以得到不同温度下的平均弛豫时间，平均弛豫时间及其弥散程度和 $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ 随温度的变化如图 5.6 所示。弛豫时间随温度的变化关系遵循 Arrhenius

定律:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a / kT) \quad (5.2)$$

式中, τ_0 表示极高温下的弛豫时间 (特征弛豫时间), E_a 为激活能, k 为玻尔兹曼常数。

图 5.6 给出了用式 5.1 和 5.2 拟合的结果。可以看出 $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷的 $(1-\alpha)$ 值在 0.91 到 0.96 范围之间, 并随着温度的升高表现出接

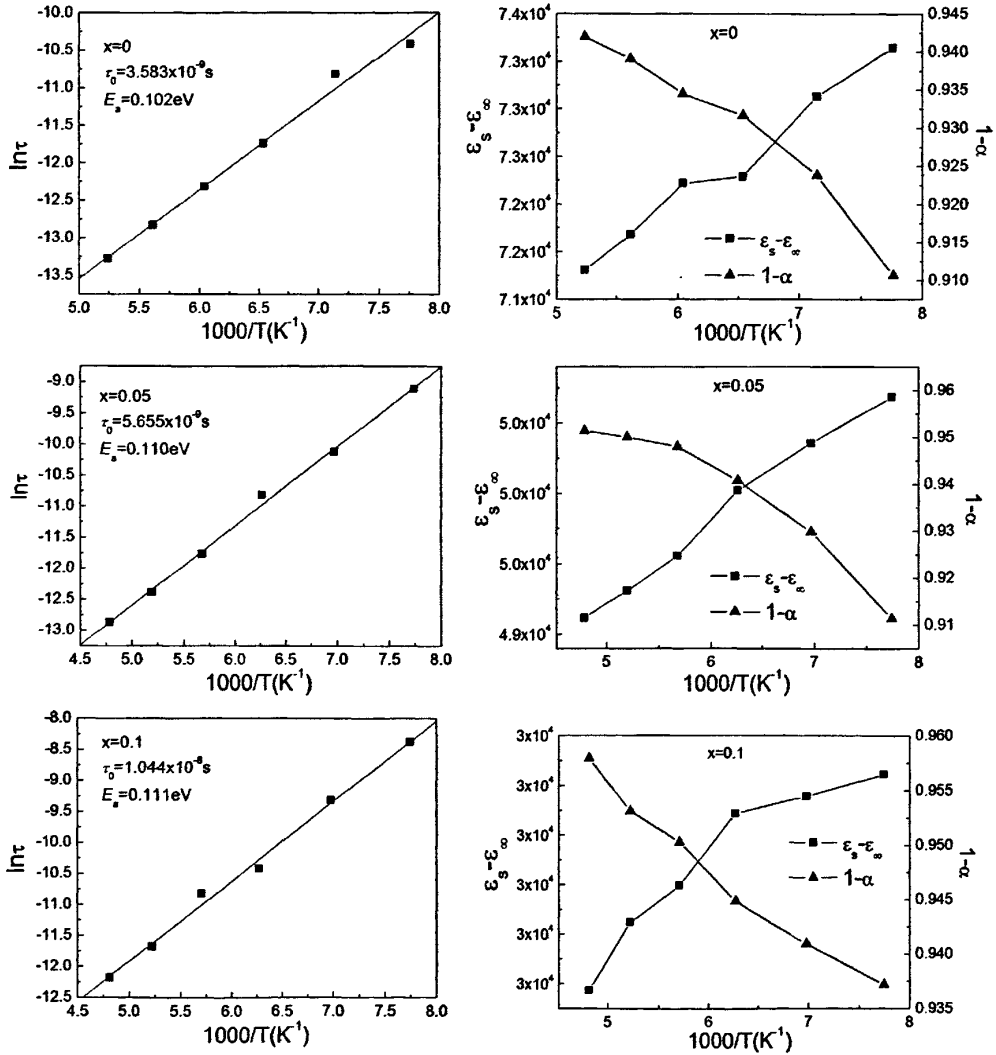


Fig. 5.6 Temperature dependence of the relaxation time, coefficient of distribution of the relaxation time, and $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)$ for $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ceramics ($x=0, 0.05, 0.1$) at low temperatures. Solid symbols are experimental data, red lines are fitting curves.

图 5.6 $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷平均弛豫时间, 弛豫时间分散系数和 $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ 随温度的变化。实心符号为实验数据, 红色实线为拟合曲线。

近 Debye 方程的弛豫行为。 $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)$ 值随着温度的升高逐渐减小。随 x 的增加, $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷的低温介电弛豫激活能和特征弛豫时间增大。从前面几章提及的混价结构可知, Sn 的置换使晶粒内的 Ti 离子含量减少, 因此增加了 Ti 离子之间的距离, 从而增大了电荷的移动距离, 使介电极化更难形成, 因此激活能增大。同时 Sn 置换减小了偶极子的含量, 因而导致了 $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷介电常数的减小。

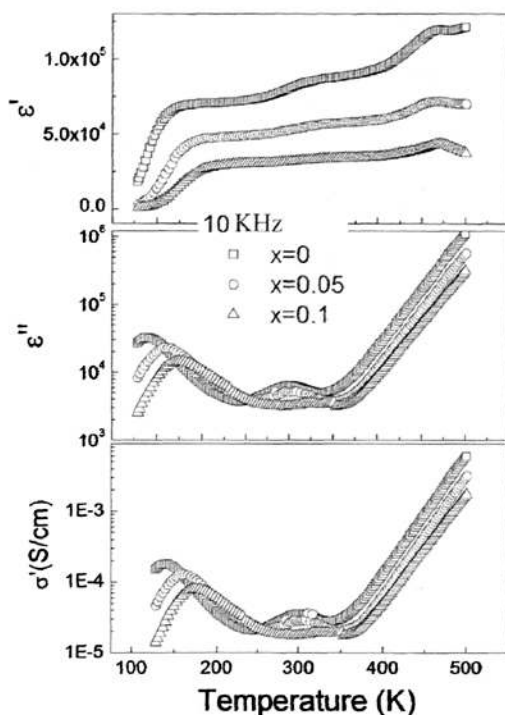


Fig. 5.7 Temperature dependence of the real part ϵ' (a), the imaginary part ϵ'' of dielectric constant and the ac conductivity (c) of $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) ceramics at 10 kHz
图 5.7 频率为 10 kHz 时, $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷介电常数的实部(a)、虚部(b)和交流电导率(c)随温度的变化。

频率为 10 kHz 时, $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷介电常数的实部、虚部以及交流电导率随温度的变化规律如图 5.7 所示。随着 Sn 置换量的增加, $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ 陶瓷低温和高温的介电响应均被削弱, 因此巨介电常数平台降低。介电常数虚部的低温弛豫峰值随着 Sn 的增多而减小。但当温度高于 350 K 时, 由于存在较高的电导, 介电常数虚部随温度升高而直线上升。在温度为 300

K 左右出现的介电常数虚部峰可能是由空间电荷极化导致，这个峰值也随着 Sn 含量的增多而减小。CaCu₃(Ti_{1-x}Sn_x)₄O₁₂ 陶瓷交流电导率在测试温度范围内大于 10⁻⁵ S/cm，并且随 x 的增大而减小。图 5.7 中，交流电导率与介电常数虚部有着类似的温谱特性，这可依据普适介电理论中的 $\sigma'(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega)$ 来解释。通过拟合高温时 CaCu₃(Ti_{1-x}Sn_x)₄O₁₂ 陶瓷直流电导可以得到电导激活能的变化趋势，进而分析高温介电弛豫的变化规律。在陶瓷样品中电导率随温度的变化可表示为：

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (5.3)$$

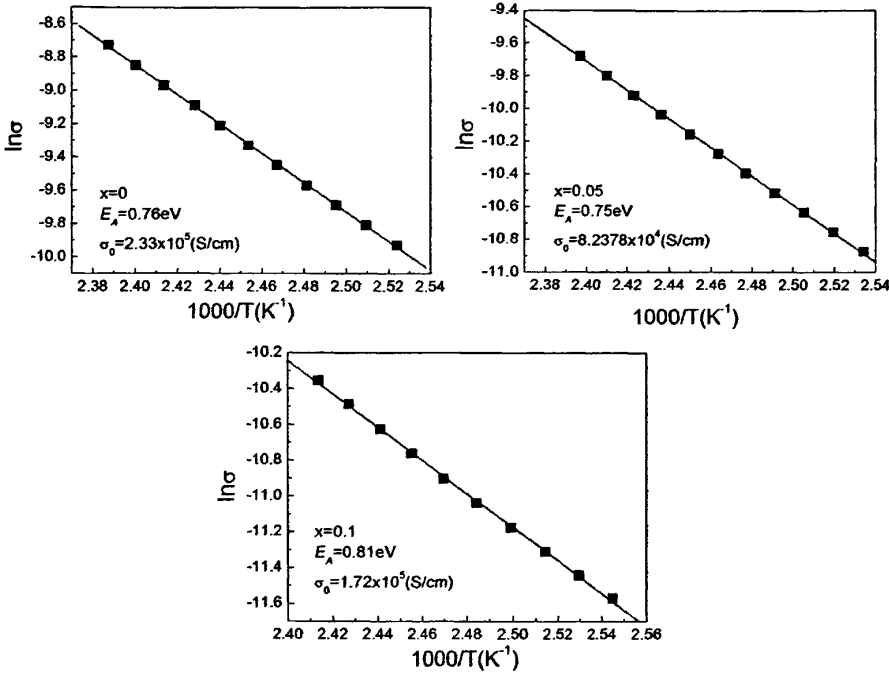


Fig. 5.8 Temperature dependence of dc conductivity for CaCu₃(Ti_{1-x}Sn_x)₄O₁₂ (x=0, 0.05, 0.1) ceramics. Solid symbols are experimental data, and the lines are fitting curves according to Equ.5.3

图 5.8 CaCu₃(Ti_{1-x}Sn_x)₄O₁₂ (x=0, 0.05, 0.1)陶瓷直流电导随温度的变化曲线，实心符号表示实验值，实线为根据式 5.3 拟合的直线。

其中 $\sigma_0 = A/T$ ，A 是晶格振动常数， σ_0 是与温度无关的常数。 E_A 为电导激活能，k 为玻尔兹曼常数。拟合结果如图 5.8 所示，随着 x 的增加，电导激活能先略微减小然后增大，与氧空位迁移的激活能 (~1eV) 非常接近。当 x = 0.1 成分时，由于 Sn 置换 Ti 减小了电子在不同价态离子的跃迁几率，同时增大了跃迁的距离，所以使得 CaCu₃(Ti_{1-x}Sn_x)₄O₁₂ 陶瓷的电导激活能增大、电导率下降，继而削弱了

$\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的高温介电效应。

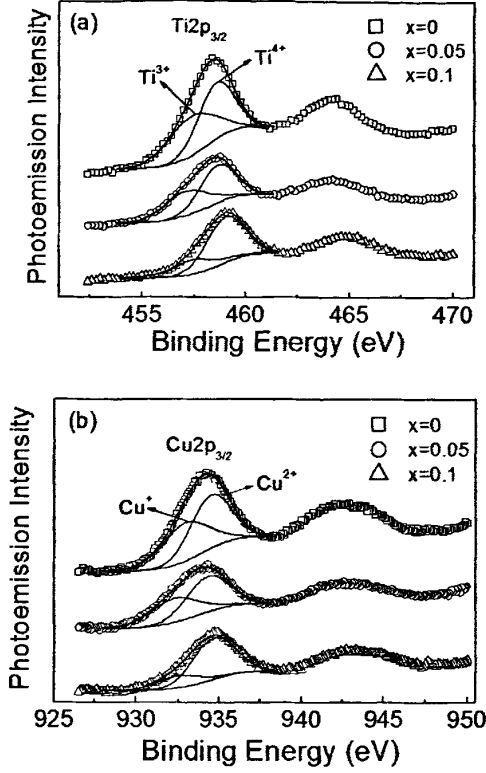


Fig. 5.9 XPS spectra of (a) Ti and (b) Cu regions in $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) ceramics

图 5.9 $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷 (a) Ti 和 (b) Cu 区的 X 射线光电子能谱。

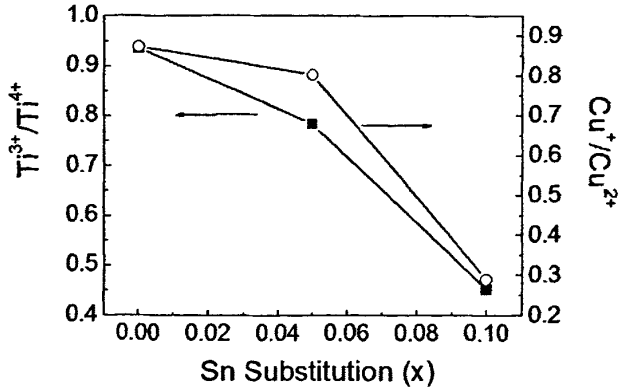


Fig. 5.10 The calculated area ratio of Cu^+ to Cu^{2+} and Ti^{3+} to Ti^{4+} as function of x .

图 5.10 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 的比例随 x 的变化。

采用对化合价变化敏感的 X 射线光电子能谱分析 $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0$,

0.05, 0.1) 陶瓷中 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 混价结构的变化。图 5.9 为 $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷 Ti 和 Cu 离子 $2p_{3/2}$ 能级的 X 射线光电子能谱。Ti 和 Cu 的 $2p_{3/2}$ 能级峰用 Gaussian-Lorentzian 曲线拟合。从拟合结果可以看到 Ti 和 Cu 的 $2p_{3/2}$ 峰均分裂为两个峰, 结合能高的峰为四价的钛离子和二价的铜离子, 结合能低的峰为三价的钛离子和一价的铜离子。不同价态的离子的结合能都符合 NIST XPS 数据库的数值。如图 5.10 所示, 当 $x=0$ 时 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 的比值分别为 0.94 和 0.87, 随着 x 的增大, $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 的比值均急剧减小, 当 $x=0.1$ 时 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 的比值减小为 0.45 和 0.29。
 $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ 陶瓷中混价结构的削弱, 使参与极化和电导的偶极子和载荷子的数量也随之变少。由于 Sn 的置换使得低温和高温介电弛豫被抑制, 因此 $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的巨介电响应随着 Sn 置换量的增大而减弱。此外, $x=0$ 点处的混价结构明显区别于第 3-4 章的结果, 这里的 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 混价结构明显得到了增强。而这正是这里的介电常数明显高于第 3-4 章的原因所在。至于这种混价结构的明显差异应与 CuO 原料的差异以及电炉的更换有密切关系。

5.4 结论

本章采用固相反应方法得到单相 $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷, 并对其相组成、微结构和介电性能进行了深入地分析讨论。随着 Sn 置换量的增多, $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷的晶粒尺寸减小; $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电常数平台由于低温与高温介电弛豫的抑制而降低, 当频率为 10 kHz 时, 室温介电常数逐渐从 $x=0$ 的 79846 减小至 $x=0.1$ 的 31324, 介电损耗也从 $x=0$ 的 0.083 减小至 $x=0.1$ 的 0.062。由于 Sn 置换 Ti 减小了电子在不同价态离子的跃迁几率, 同时增大了跃迁的距离, 所以使得 $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的极化和电导的激活能增大、从而导致介电常数和电导率下降。通过 X 射线光电子能谱结果分析, 发现 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 的混价结构随着 Sn 置换量的增大而减少, 进而验证了 $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 陶瓷介电响应的减弱归于晶粒内混价结构的变化。此外, 即使是相同的成分, 当原料与制备条件改变时, 可能导致混价结构的显著变化, 最终引起巨介电效应的显著改变。

6 CaCu₃Ti₄O₁₂/SrTiO₃ 复相陶瓷的介电性能研究

6.1 前言

CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷温度稳定的巨介电常数对于电容器等电子元件的小型/微型化有着十分重要的意义。但是,其高介电损耗(在 10 kHz, 室温下 $\tan\delta$ 为 0.15),是阻止这类材料实际应用的重大障碍。因此,许多研究小组致力于降低 CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷介电损耗的研究。通常有采用采用的方法有元素置换^[77, 79, 86, 90, 96, 110, 114, 116, 129, 148]和复相合成^[155-160]。Shao 等报道,在 1323 K 烧结 20h 制备的 CaCu_{2.9}La_{0.23}Ti₄O₁₂ 陶瓷具有频率稳定的高介电常数(频率小于 1MHz, ϵ' ~7500)和较低的介电损耗(120 Hz~200 kHz 范围内, $\tan\delta$ <0.05)^[124], Choi 等利用 1.5% 的 Al 离子置换 CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷中的 Ti 离子也得到了较优的介电性能(10 kHz 时, ϵ' =41000; 在 10^2 ~ 10^4 Hz 范围内, $\tan\delta$ <0.06)^[154]。但作者前面章节中的元素置换研究对于介电损耗的改善都不是很明显,说明此方法还存在一定的局限性。而 Kobayashi 等在 2:1 的 CaCu₃Ti₄O₁₂/CaTiO₃ 复相陶瓷中实现了高介电常数与低损耗并存。当频率为 100 kHz 时, ϵ' =1800, $\tan\delta$ =0.02, 介电损耗要小于元素置换的结果,并且在 220 至 300 K 的温度范围内基本保持不变,但其介电常数较之要小。而 SrTiO₃ 与 CaTiO₃ 一样都为先兆型铁电体,其介电常数要高于 CaTiO₃,且在较宽的温度范围内表现出低的介电损耗,用其与 CaCu₃Ti₄O₁₂ 复合,有可能在保证较高的介电常数的同时得到低的介电损耗。因此,本章将合成 CaCu₃Ti₄O₁₂/SrTiO₃ 复相陶瓷,并深入研究 SrTiO₃ 引入对 CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷介电性能的影响规律。

6.2 试样制备与测试

采用固相反应法制备(1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xSrTiO₃ 陶瓷(x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1),使用 CaCO₃(99.99%)、CuO(99%)、TiO₂(99.5%)和 SrCO₃(99.9%)粉末作为原料。值得注意的是,这里使用的 CuO 原料与第 2-4 章使用 CuO 原料虽然纯度相同,但生产厂家不同(分别为国药集团化学试剂有限公司与上海勤工化工厂)。制备过程与 2.2.1 所述相同。x=0, 0.2, 0.4, 0.6 和 0.8 成分的预烧温度为 1273 K, x=1 的成分参照文献中的报道^[157, 158]在 1373 K 预烧。所有样品在 1348 K~1423 K 范围

内进行烧结。

用金相砂纸将圆柱形试样的上下端面磨平,用游标卡尺测量样品上不同位置的直径 Φ 与厚度 t , 取其平均值, 用电子天平精确测量样品质量 m_0 , 根据 $\rho=4m_0/\pi\Phi^2t$ 求出样品的实际密度。

利用粉末 X 射线衍射 (XRD D/max 2550 PC, Rigaku Co., 东京, 日本) 分析材料的相组成。

用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-5610LV, JEOL, Tokyo, Japan) 通过背散射电子成像法观察, 评价热腐蚀表面的微观结构。

将陶瓷样品用金相砂纸进行表面研磨、抛光。然后在其上下表面涂覆银浆, 并在 823 K 下的空气环境中共烧 30 分钟, 制得银电极。采用宽温宽频介电分析仪 (Turnkey Concept 50, Novocontrol Technologies, Germany) 在 123~400 K 及 1 Hz~10 MHz 测量样品的介电性能。

6.3 实验结果与讨论

6.3.1 烧结特性、微结构与相组成

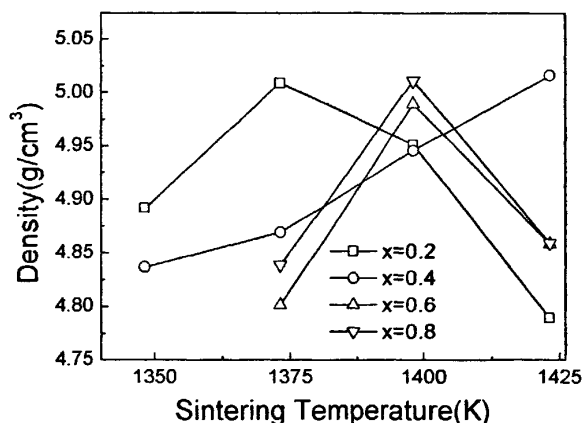


Fig. 6.1 Densities of $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{SrTiO}_3$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) as function of sintering temperature.

图 6.1 $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{SrTiO}_3$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 陶瓷密度随烧结温度的变化曲线。

$(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{SrTiO}_3$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 陶瓷的密度随烧结温度的变化曲线如图 6.1 所示。当 $x=0.2$ 时, 陶瓷样品在 1373 K 烧结达到最致密; 当 $x=0.6, 0.8$ 时, 样品在 1398 K 烧结达到最致密; 当 $x=0.4$ 时, 在图 6.1 所示的烧结范围

内样品未达到最高致密度。所有成分的样品在 1473 K 烧结时均出现变形、熔化等过烧现象。选择能够得到相对致密陶瓷的烧结温度来制备 (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xSrTiO₃。CaCu₃Ti₄O₁₂ 和 SrTiO₃ 陶瓷分别在 1373 K 和 1573 K 进行烧结制备, 其中 CaCu₃Ti₄O₁₂ 的各项性能参照第五章中 x = 0 的样品。

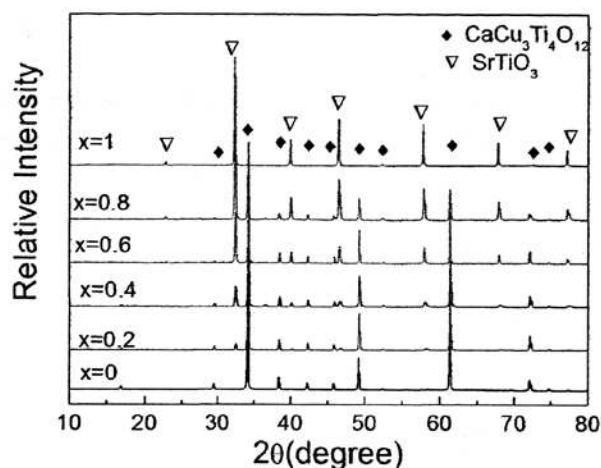


Fig. 6.2 XRD patterns of (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xSrTiO₃ (x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1) ceramics.

图 6.2 (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xSrTiO₃ (x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1) 陶瓷的 XRD 图谱。

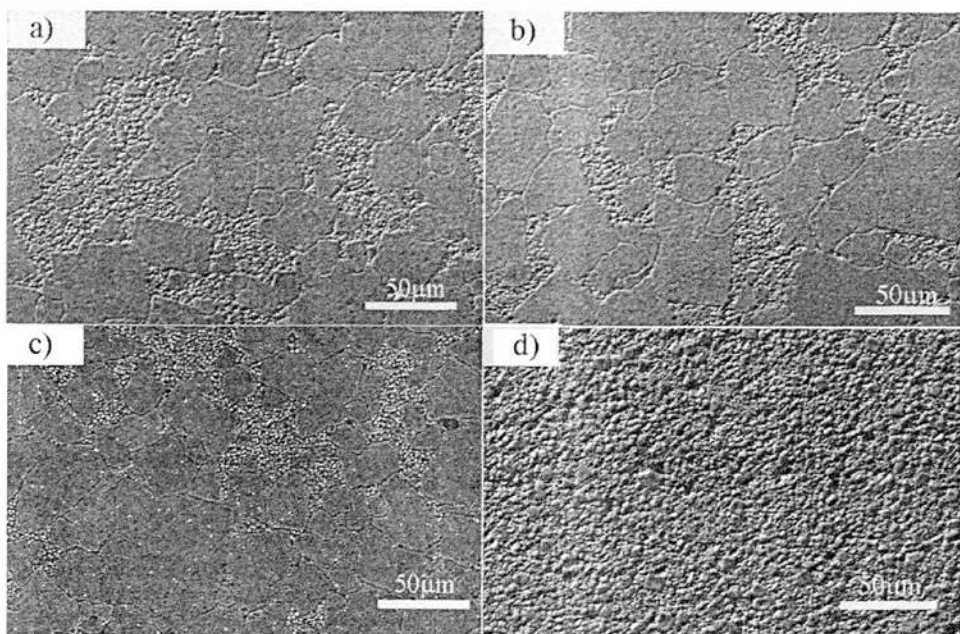


Fig. 6.3 Backscattered electron images of (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xSrTiO₃ ceramics a) x=0.2, b) x=0.4, c) x=0.6, d) x=0.8.

图 6.3 (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xSrTiO₃ 陶瓷的背散射电子像 a) x=0.2, b) x=0.4, c) x=0.6, d) x=0.8.

图 6.2 为 (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xSrTiO₃ 烧结样品的 XRD 图谱。x = 0 和 1 时均得

到单相且为立方结构的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 和 SrTiO_3 陶瓷。其它成分点的样品均未形成 $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{SrTiO}_3$ 陶瓷固溶体, 而是形成复相陶瓷。从背散射电子像 (图 6.3) 中可以清晰地看出两相的分布, 除 $x = 0.8$ 的成分外, 其它成分点均呈现形状不规则的大颗粒 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (黑色或灰色) 和小颗粒 SrTiO_3 (白色) 共存的形貌。由于 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的熔点较低, 因此这种形状不规则的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 颗粒可能是在热腐蚀过程中形成的熔融状形貌, 并且在这种不规则颗粒中包裹着 SrTiO_3 小颗粒。图 6.3 中 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 大颗粒的尺寸大约为 $30\text{ }\mu\text{m}$, SrTiO_3 小晶粒的尺寸在 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右。当 $x = 0.8$ 时, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的含量为最少, 因此晶粒尺寸均匀。

6.3.2 介电性能

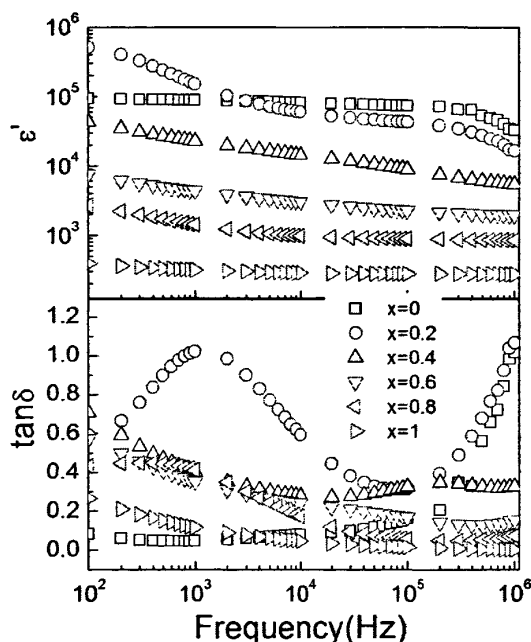


Fig. 6.4 Frequency dependence of dielectric properties of $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{SrTiO}_3$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) ceramics at room temperature.

图 6.4 室温下 $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{SrTiO}_3$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) 陶瓷的介电性能随频率的变化曲线。

图 6.4 给出了 $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{SrTiO}_3$ 复相陶瓷的介电性能随频率的变化规律, 当频率大于 1 kHz 时, 随着 x 的增大, 介电常数依次减小。介电损耗随 x 的变化规律较为复杂。当频率大于等于 100 kHz 时, $x=0.6$ 和 0.8 成分的介电损耗

均小于 $x = 0$ 的成分, 然而都大于 $x = 1$ 的成分点。复相陶瓷的介电常数可以根据 Lichtenecker 的对数法则进行计算^[16],

$$\ln \varepsilon_{cal} = (1-x) \ln \varepsilon_{CCTO} + x \ln \varepsilon_{ST} \quad (1)$$

其中 x 是体积分数, ε_{cal} 、 ε_{CCTO} 、 ε_{ST} 分别为复相陶瓷介电常数计算值, CaCu₃Ti₄O₁₂ 和 SrTiO₃ 的介电常数。在研究中, 当频率为 100 kHz 时, $\varepsilon_{CCTO} = 72631$, $\varepsilon_{ST} = 278$ 。可将 $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{SrTiO}_3$ 陶瓷介电常数的计算值与测量值进行比较。

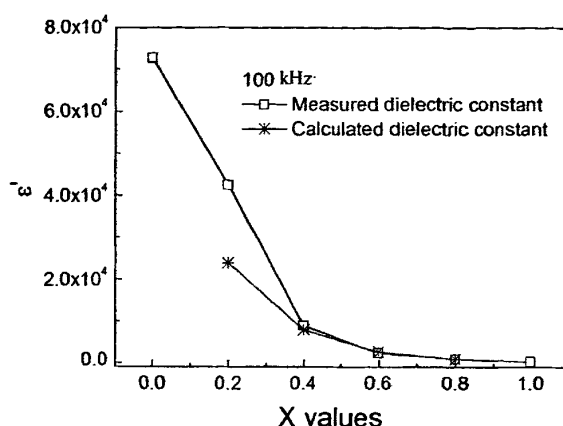


Fig. 6.5 Dielectric constant of $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{SrTiO}_3$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) ceramics at room temperature and 100 kHz.

图 6.5 频率为 100 kHz 时, 室温下 $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{SrTiO}_3$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) 陶瓷的介电常数。

图 6.5 显示了 100 kHz 时, $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{SrTiO}_3$ 陶瓷介电常数随 x 的变化曲线。随着 x 的增加, 介电常数的计算值与测量值均表现为逐渐减小的趋势。从图中可以看出, 介电常数的计算值与测量值基本吻合, 当 $x = 0.2, 0.4$ 时, 复相陶瓷的介电常数测量值略大于计算值, 从中可以推测, 除了 SrTiO₃ 第二相的影响, 还有其它因素制约着 $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{SrTiO}_3$ 陶瓷的介电响应。在介电损耗随 x 的变化规律中也可观测到这两个成分点的异常。 $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{SrTiO}_3$ 陶瓷的介电损耗随 x 的变化如图 6.6 所示, 随着 SrTiO₃ 含量的增多, $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{SrTiO}_3$ 陶瓷的介电损耗先增大, 当 $x = 0.4$ 时, 介电损耗达到最大值 0.3, 之后介电损耗逐渐减小。在 $x = 0.8$ 时, 介电损耗减小为 0.06。 $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{SrTiO}_3$ 陶瓷的介电常数随温度的变化如图 6.7 所示。图 6.7 中没有反映出 $x = 1$ 这个成分的介电常数随温度的变化, 因为当 $x = 1$ 时, 即 SrTiO₃

陶瓷，它的介电常数在所测试的温度范围内介电常数几乎不变，数值大小在 300 左右。值得注意的是，这里 $x=0$ 点的介电常数与第 3-4 章有较大差异。而这种差异的产生原因应与第 5 章所分析的一致。

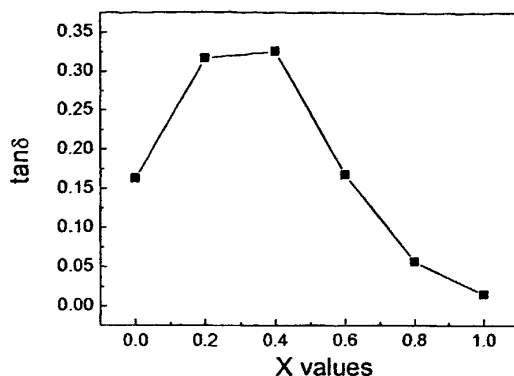


Fig. 6.6 Dielectric loss of $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{SrTiO}_3$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) ceramics at room temperature and 100 kHz.

图 6.6 频率为 100 kHz 时，室温下 $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{SrTiO}_3$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) 陶瓷的介电损耗。

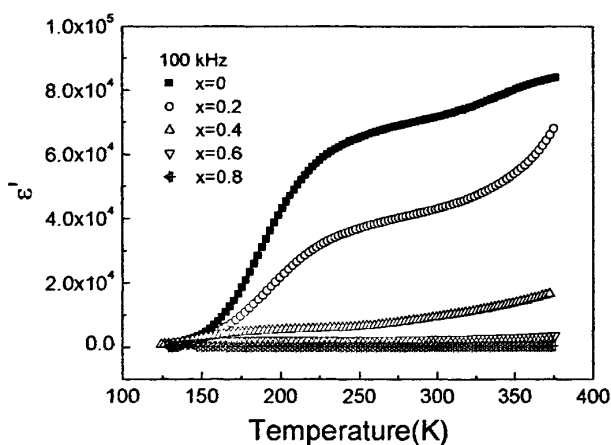


Fig. 6.7 Temperature dependence of dielectric constant of $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{SrTiO}_3$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) ceramics at 100 kHz.

图 6.7 频率为 100 kHz 时， $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{SrTiO}_3$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 陶瓷的介电常数的温谱

一般常用 $\Delta \epsilon'$ 表示介电常数温度稳定性。 $\Delta \epsilon' = (\epsilon'_T - \epsilon'_{20}) / \epsilon'_{20} \times 100[\%]$ ，其中 ϵ'_T ， ϵ'_{20} 分别表示为温度为 T 和 293K (20°C) 的介电常数。由图 6.7 计算温度范围为 243 K (-30°C) 到 358 K (85°C) 之间的 $\Delta \epsilon'$ 。当 $x=0$ 时， $-10.4\% \leq \Delta \epsilon' \leq 15\%$ ；

当 $x=0.2$ 时, $-15\% \leq \Delta \varepsilon' \leq 37\%$; 当 $x=0.4$ 时, $-31\% \leq \Delta \varepsilon' \leq 65\%$; 当 $x=0.6$ 时, $-8.5\% \leq \Delta \varepsilon' \leq 36\%$; 当 $x=0.8$ 时, $-42\% \leq \Delta \varepsilon' \leq 84\%$; 对照工业所用陶瓷电容器 Y5V 的性能参数 (当 $243\text{ K} \leq T \leq 358\text{ K}$ 时, $-82\% \leq \Delta \varepsilon' \leq 22\%$) 可以发现, 随着 SrTiO₃ 的加入, $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{SrTiO}_3$ 陶瓷的介电常数温度稳定性逐渐变弱。值得注意的是, 这里 $x=0$ 点的介电常数与第 3-4 章有较大差异。而这种差异的产生原因应与第 5 章所分析的一致。

6.4 结论

本章用固相反应烧结方法制得 $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{SrTiO}_3$ 陶瓷 ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$), 对其相组成、微结构和介电性能进行了分析。各成分均在其最致密的烧结温度制备, 当 $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ 时, 未形成固溶体。随着 SrTiO₃ 含量的增多, $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{SrTiO}_3$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$) 陶瓷的晶粒形貌基本不变, 呈现大颗粒 CaCu₃Ti₄O₁₂ 与小晶粒的 SrTiO₃ 的共存的状态。当 $x=0.8$ 时, 大颗粒消失, 晶粒尺寸分布均匀。 $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{SrTiO}_3$ 陶瓷的介电常数逐渐从 $x=0$ 的 72631 减小至 $x=0.8$ 的 888, 通过理论计算得到的介电常数与 x 的变化曲线与实验数据相吻合。介电损耗随着 x 的增大先增加后逐渐减小, 当 $x=0.8$ 时, 介电损耗由 $x=0$ 的 0.16 减小至 0.06。通过对介电常数温度稳定性的研究分析可以看出, 随着 SrTiO₃ 的增多, $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{SrTiO}_3$ 温度依赖性变强。对于 SrTiO₃ 掺入对 CaCu₃Ti₄O₁₂ 介电性能的影响有待于进一步的研究。

7 总结

本文详细地分析了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 巨介电常数陶瓷在介电弛豫和巨介电效应的物理本质和结构根源,并在此基础上对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷进行了改性,得到如下主要结论:

一、揭示了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷低温和高温的两个介电弛豫及巨介电常数平台产生的物理机制与结构根源。 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷存在低温与高温两个类 Debye 介电弛豫,且均符合 Arrhenius 定律的热激活过程。氧气气氛热处理可显著减弱高温介电弛豫,而低温介电弛豫则几乎不受氧气气氛热处理影响。这说明高温介电弛豫起源于缺陷结构,而低温介电弛豫应起源于更本征的因素。X 射线光电子能谱分析结果显示 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 与 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 混价结构可能是低温介电弛豫的主要根源。 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷中的巨介电常数平台是低温与高温两个介电弛豫相互竞争达到平衡的结果。通过对低温和高温介电弛豫的调控,增宽或缩短巨介电常数平台,进而改善其介电性能。

二、采用非变价元素 Zn 和 Mg 分别置换 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷中的 Cu,制备得到了单相的 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷和 $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷($x=0, 0.05, 0.1$)。随着 Mg 和 Zn 置换量的增加, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷中的巨介电效应匀得以增强。X 射线光电子能谱分析揭示了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷巨介电效应的增强主要得益于 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 与 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 混价结构的增强。

三、通过非变价元素 Sn 置换 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷中的 Ti,制备得到了单相 $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1$)陶瓷。随着 Sn 含量的增加, $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电常数降低。 Ti^{3+} 和 Cu^+ 离子含量的减少以及相应混价结构的减弱是其巨介电效应下降的主要原因。这些元素置换的研究结果进一步揭示了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷产生巨介电效应的主要归因于 Ti 与 Cu 变价而形成的混价结构。此外,即使是相同的成分,当原料与制备条件改变时,可能导致混价结构的显著变化,最终会引起巨介电效应的显著改变。

四、采用低介电损耗的 SrTiO_3 对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷进行改性,得到了 $(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-x\text{SrTiO}_3$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$)复相陶瓷材料。随着 SrTiO_3 含量的增加,介电常数逐渐减小,并且遵循 Lichtenecker 的对数法则。介电损耗先增加

然后迅速减小,同时温度稳定性逐渐下降。这些结果说明通过制备其复相陶瓷材料对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷进行改性不是最佳的选择。

本论文对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电弛豫及其巨介电效应的主要根源进行了系统研究,着重探讨了 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 与 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 混价结构及相关点缺陷结构的贡献。但由于上述结构本身对制备条件非常敏感,介电性能随制备条件之变化规律仍有待进一步理清,结构与介电性能的控制仍然是重要课题。同时,界面极化效应等非本征机制也应对其巨介电效应有着重要贡献。如何正确认识并区分上述两种机制对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷巨介电效应的贡献,将是进一步揭示其巨介电效应物理本质的关键。此外,如何有效降低介电损耗仍然是该类材料实际应用的关键。

参考文献

- ¹ A.J.Moulson 和 J.MHerbert (李世普, 陈晓明, 樊东辉, 刘秋霞译), 电子陶瓷: 材料、性能、应用, 武汉: 武汉工业大学出版社, 1993, 1-4, 212-272.
- ² 石成利、刘国, 电子陶瓷材料的研究应用现状及其发展趋势, *陶瓷*, (2008) 3 11-16.
- ³ 李翰如, 电介质物理导论, 成都: 成都科技大学出版社, 1990, 1, 6-7, 40-69, 134-140.
- ⁴ 殷之文, 电介质物理学, 北京: 科学出版社, 2003, 1, 57-65.
- ⁵ 高原 稀土铁石榴石陶瓷的介电弛豫特性, 硕士学位论文, 杭州, 浙江大学, 2008, 11-14.
- ⁶ 范协诚 MRAlO_4 ($M=\text{Sr, Ca}$; $R=\text{La, Nd, Sm, Y}$)微波介质陶瓷的基础问题及其改性, 博士学位论文, 杭州, 浙江大学, 2008, 10-14, 5.
- ⁷ R. C. Buchanan, *Ceramics Materials for Electronics: Processing, Properties, and Applications*, New York: Marcel Dekker, Inc., 1991, Second Edition, 38-39.
- ⁸ 李宗全, 陈湘明, 材料结构与性能, 杭州: 浙江大学出版社, 2001, 167-168.
- ⁹ 张良莹, 姚熹, 电介质物理, 西安: 西安交通大学出版社, 2008, 173-229.
- ¹⁰ 金维芳, 电介质物理学, 北京: 机械工业出版社, 第二版 1997, 68-72.
- ¹¹ 李标荣, 莫以豪, 王筱珍, 无机介电材料, 北京: 国防工业出版社, 1980, 163-226.
- ¹² 小西良弘, 辻俊郎 (王兴斌译), 电子陶瓷基础和应用, 北京: 机械工业出版社, 1983, 12-83.
- ¹³ W. Kobayashi and I. Terasaki, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{CaTiO}_3$ composite dielectrics: Ba/Pb-free dielectric ceramics with high dielectric constants, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87, 032902.
- ¹⁴ A. R. West, T. B. Adams, F. D. Morrison, D. C. Sinclair, Novel high capacitance materials: $\text{-BaTiO}_3\text{:La}$ and $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, 24, 1439-1448.
- ¹⁵ J. S. Kim and S. G. Yoon, High dielectric constant $(\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})(\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59})\text{O}_3$ capacitors for Gbit-scale dynamic random access memory devices, *J. Vac. Sci.*

Technol. B, 2000, **18**, 216-220.

¹⁶ S. Saha and S. B. Krupanidhi, Dielectric response in pulsed laser ablated (Ba,Sr)TiO₃ thin films, *J. Appl. Phys.*, 2000, **87**, 849-854.

¹⁷ Tantigate, J. Lee and A. Safari, Processing and properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ thin films by pulsed laser deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**, 1611-1613.

¹⁸ W. Jo, T.H. Kim, D.Y. Kim and S.K. Pabi, Effects of grain size on the dielectric properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-30 mol % PbTiO₃ ceramics, *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**, 074116.

¹⁹ S. Nabunmee and G. Rujijanagul, Observation of high dielectric constants in xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(0.2-x)Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.8Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O₃ ternary solid solutions, *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**, 094108.

²⁰ Y. Meir, Percolation-type description of the metal-insulator transition in two dimensions, *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **83**, 3506-3509.

²¹ Z.M. Dang, Y. Shen and C.W. Nan, Dielectric behavior of three-phase percolative Ni-BaTiO₃/polyvinylidene fluoride composites, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**, 4814-4816.

²² R. Mezzenga, J. Ruokolainen, G.H. Fredrickson, E.J. Kramer, D. Moses, A.J. Heeger and O. Ikkala, Templating organic semiconductors via self-assembly of polymer colloids, *Science*, 2003, **299**, 1872-1874.

²³ 邱卫平, 巨介电常数复相陶瓷的结构与性能, 硕士学位论文, 杭州, 浙江大学, 2006, 7-17.

²⁴ C. Pecharroman, E.B. Fatima and J.S. Moya, New percolative BaTiO₃-Ni composites with a high and frequency-independent dielectric constant($\epsilon_r \sim 80000$), *Adv. Mater.*, 2001, **13**(20), 1541-1544.

²⁵ Z. M. Dang, Y. Shen and C. W. Nan, Dielectric behavior of three-phase percolative Ni-BaTiO₃/polyvinylidene fluoride composites, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**, 4814-4816.

²⁶ 王振平, 赵俊斌, 李勇, 章士瀛, 表面层型半导体陶瓷电容器, *电子元件与材料*, 2000, **19**(5), 13-16.

- ²⁷ 陈志雄, 周方桥, 付刚, 唐大海, 钙钛矿结构陶瓷 N 型半导化评述, *材料导报*, 2000, **14**(3), 44-47.
- ²⁸ J. B. Wu, C. W. Nan, Y. H. Lin and Y. Deng, Giant dielectric permittivity observed in Li and Ti doped NiO, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**, 217601.
- ²⁹ J. H. Kim, Y. W. Lee, A. Souchkov, J. S. Lee, H. D. Drew, S. J. Oh, C. W. Nan and E. J. Choi, Infrared study of giant dielectric constant in Li- and Ti-doped NiO, *Phys. Rev. B*, 2004, **70**, 172106
- ³⁰ Y. Lin, J. Wang, L. Jiang, Y. Chen and C. W. Nan, High permittivity Li and Al doped NiO ceramics, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**, 5664-5666.
- ³¹ A.P. Ramirez, M.A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt and S.M. Shapiro, Giant dielectric constant response in a copper-titanate, *Solid State Commun.*, (2000), **115**, 217-220.
- ³² I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya and L. Jastrabik, High dielectric permittivity in $A\text{Fe}_{1/2}\text{B}_{1/2}\text{O}_3$ nonferroelectric perovskite ceramics ($A=\text{Ba, Sr, Ca}$; $B=\text{Nb, Ta, Sb}$), *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**, 4130-4136.
- ³³ W. H. Jung, J. H. Lee, J. H. Sohn, H. D. Nam and S. H. Cho, Dielectric loss anomaly in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{B}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics, *Mater. Lett.*, 2002, **56**, 334-338.
- ³⁴ S. Saha and T. P. Sinba, Structural and dielectric studies of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{B}_{1/2})\text{O}_3$, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2002, **14**, 249-258.
- ³⁵ S. Saha and T. P. Sinba, Low-temperature scaling behavior of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{B}_{1/2})\text{O}_3$, *Phys. Rev. B.*, 2002, **65**, 134103.
- ³⁶ Z. Wang, X.M. Chen, L. Ni and X.Q. Liu, Dielectric abnormalities of complex perovskite $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics over broad temperature and frequency range, *Appl. Phys. Rev.*, 2007, **90**, 022904.
- ³⁷ Z. Wang, X.M. Chen, L. Ni, Y.Y. Liu and X.Q. Liu, Dielectric relaxations in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ giant dielectric constant ceramics, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **80**, 102905.
- ³⁸ N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe and H. Kitô, Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system LuFe_2O_4 , *Nature*, 2005, **436**, 1136~1138.

- ³⁹ N. Ikeda, K. Kohn, H. Kito, J. Akimitsu and K. Siratori, Anisotropy of Dielectric dispersion in ErFe_2O_4 single crystal, *J. Phys. Soc. of Japan*, 1995, **64**, 1371-1377.
- ⁴⁰ J. Rivas, B. R. Murias, A. Fondado, J. Mira and M. A. Senaris-Rodriguez, Dielectric response of the charge-ordered two-dimensional nickelate $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**, 6224-6227.
- ⁴¹ X. Q. Liu, Y. J. Wu, X. M. Chen and H. Y. Zhu, Temperature-stable giant dielectric response in orthorhombic samarium strontium nickelate ceramics, *J. Appl. Phys.*, 2009, **105**, 1.
- ⁴² X. Q. Liu, S. Y. Wu, X. M. Chen and H. Y. Zhu, Giant dielectric response in two-dimensional charge-ordered nickelate ceramics, *J. Appl. Phys.*, 2008, **104**, 054114.
- ⁴³ M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner and A.W. Sleight, 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**, 323-325.
- ⁴⁴ C. C. Homes, T. Vogt, S.M. Shapiro, S. Wakimoto and A.P. Ramirez, Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide, *Science*, 2001, **293**, 673-676.
- ⁴⁵ D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison and A.R. West, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: one-step internal barrier layer capacitor, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80** (12), 2153-2155.
- ⁴⁶ W. Si, E. M. Cruz, P. D. Johnson, P. W. Barnes, P. Woodward and A. P. Ramirez, Epitaxial thin films of the giant-dielectric-constant material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ grown by pulse-laser deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81** (9), 2056-2059.
- ⁴⁷ Y.J. Kim, S. Wakimoto, S.M. Shapiro, P.M. Gehring and A.P. Ramirez, Neutron scattering study of antiferromagnetic order in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Solid State Commun.*, 2002, **121**, 625-629.
- ⁴⁸ T. B. Adams, D.C. Sinclair and A.R. West, Giant barrier layer capacitance effects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Adv. Mater.*, 2002, **14**(18), 1321-1323.
- ⁴⁹ M. A. Subramanian and A. W. Sleight, $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ perovskites: high dielectric constant and valence degeneracy, *Solid State Sci.*, 2002, **4**, 347-351.
- ⁵⁰ L. X. He, J. B. Neaton, M. H. Cohen and D. Vanderbilt, First-principles study of the structure and lattice dielectric response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Phys. Rev. B*, 2002, **65**,

214112.

⁵¹ P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A. V. Pronin, A. I. Ritus, A. A. Volkov and A. Loidl, Origin of apparent colossal dielectric constants, *Phys. Rev. B*, 2002, **66**, 052105.

⁵² N. Kolev, R. P. Bontchev, A. J. Jacobson, V. N. Popov, V. G. Hadjiev, A. P. Litvinchuk and M. N. Iliev, Raman spectroscopy of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Phys. Rev. B*, 2002, **66**, 132102.

⁵³ A. F. L. Almeida, R. S. De Oliveira, J. C. Goes, J. M. Sasaki, A. G. S. Filho, J. M. Filho and A. S. B. Sombra, Structural properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ obtained by mechanical alloying, *Mater. Sci. and Eng.*, 2002, **B96**, 275-283.

⁵⁴ L. Fang and M.R. Shen, Deposition and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates using pulsed-laser deposition, *Thin Solid Films*, 2003, **440**, 60-65.

⁵⁵ Y. L. Zhao, G. W. Pan, Q. B. Ren, Y. G. Cao, L. X. Feng and Z. K. Jiao, High dielectric constant in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films prepared by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films*, 2003, **445**, 7-13.

⁵⁶ W. Kobayashi and I. Terasaki, Unusual impurity effects on the dielectric properties of $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Phys. B*, 2003, **329-333**, 771-772.

⁵⁷ P. Jha, P. Arora and A.K. Ganguli, Polymeric citrate precursor route to the synthesis of the high dielectric constant oxide, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, *Mater. Lett.*, 2003, **57**, 2443-2446.

⁵⁸ L.X. He, J.B. Neaton, D. Vanderbilt and M.H. Cohen, Lattice dielectric response of $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ from first principles, *Phys. Rev. B*, 2003, **67**, 012103.

⁵⁹ C.C. Homes, T. Vogt and S.M. Shapiro, Charge transfer in the high dielectric constant materials $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Phys. Rev. B*, 2003, **67**, 092106.

⁶⁰ M. H. Cohen, J. B. Neaton, L. X. He and D. Vanderbilt, Extrinsic models for the dielectric response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *J. Appl. Phys.*, 2003, **94**, 3299-3306.

⁶¹ J. Li, M. A. Subramanian, H. D. Rosenfeld, C. Y. Jones, B. H. Toby, and A. W. Sleight, 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**, 5223-5225.

⁶² H. Ohwa, A. Nakada, K. Naitou, N. Yasuda, M. Iwata, Y. Ishibashi, Dielectric properties in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (A=Ca, Sr, Ba), *Ferroelectrics*, 2004, **301**, 185-189.

- ⁶³ A. Tselev, C. M. Brooks, S. M. Anlage, H. Zheng. and L. S. Riba, R. Ramesh and M. A. Subramanian, Evidence for power-law frequency dependence of intrinsic dielectric response in the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Phys. Rev. B*, 2004, **70**, 144101.
- ⁶⁴ K. Chen, W. Li, Y. F. Liu, P. Bao, X. M. Lu and J. S. Zhu, Investigation of the size effect on the giant dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Chin. Phys. Lett.*, 2004, **21**, 1815-1818.
- ⁶⁵ P. Lunkenheimer, R. Fichtl, S. G. Ebbinghaus and A. Loidl, Nonintrinsic origin of the colossal dielectric constants in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Phys. Rev. B*, 2004, **70**, 172101.
- ⁶⁶ L. Zhang and Z. J. Tang, 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.
- ⁶⁷ E. A. Kafadaryan, K. Cho and N. J. Wu, Far-infrared study of high-dielectric constant $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ films, *J. Appl. Phys.*, 2004, **96**, 6591-6597.
- ⁶⁸ D. Valim, A. G. S. Filho, P. T. C. Freire, S. B. Fagan, A. P. Ayala, J. Mendes Filho, A. F. L. Almeida, P. B. A. Fechine, A. S. B. Sombra, J. S. Olsen and L. Gerward, Raman scattering and x-ray diffraction studies of polycrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ under high-pressure, *Phys. Rev. B*, 2004, **70**, 132103.
- ⁶⁹ D. Capsoni, M. Bini, V. Massarotti, G. Chiodelli M.C. Mozzativ and C. B. Azzoni, 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**, 4494-4500.
- ⁷⁰ S.Y. Chung, I.L.D. Kim and S.J.L. Kang, Strong non-linear current-voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate, *Nat. Mater.*, 2004, **3** [11] 774-778.
- ⁷¹ T.-T. Fang and H.-K. Shiao, Mechanism for Developing the Boundary Barrier Layer of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **87** [11] 2072-2079.
- ⁷² Y. Liu, R.L. Withers and X.Y. Wei, Structurally frustrated relaxor ferroelectric behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Phys. Rev. B*, 2005, **72**, 134104.
- ⁷³ S. B. Fagan, A. G. S. Filho, A. P. Ayala and J. M. Filho, *Ab initio* calculations of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ under high pressure: structural and electronic properties, *Phys. Rev. B*, 2005, **72**, 014106.

- ⁷⁴ T. T. Fang and C. P. Liu, Evidence of the internal domain for inducing the anomalously high dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 5167-5171.
- ⁷⁵ L. Wu, Y. Zhu, S. Park, S. Shapiro and G. Shirane, Defect structure of the high-dielectric-constant perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Phys. Rev. B*, 2005, **71**, 014118.
- ⁷⁶ J. L. Zhang, P. Zheng, C. L. Wang, M. L. Zhao, J. C. Li and J. F. Wang, Dielectric dispersion of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics at high temperatures, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**, 142901.
- ⁷⁷ R. Mazumder, A. Seal, A. Sen and H. S. Maiti, Effect of boron addition on the dielectric properties of giant dielectric $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Ferroelectrics*, 2005, **326**, 103-108.
- ⁷⁸ S. Aygun, X. L. Tan, J. P. Maria and D. Cann, Effects of processing conditions on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Journal of Electroceramics*, 2005, **15**, 203-208.
- ⁷⁹ E. A. Patterson, S. Kwon, C. C. Huang and D. P. Cann, Effects of ZrO_2 additions on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**, 182911.
- ⁸⁰ L. Zhang, Electrode and grain-boundary effects on the conductivity of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**, 022907.
- ⁸¹ J. Li, A. W. Sleight, M. A. Subramanian, Evidence for internal resistive barriers in a crystal of the giant dielectric constant material: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Solid State Commun.*, 2005, **135**, 260-262.
- ⁸² G. L. Li, Z. Yin, M. S. Zhang, First-principles study of the electronic and magnetic structures of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Phys. Lett. A*, 2005, **344**, 238-246.
- ⁸³ S. Y. Chung, Lattice distortion and polarization switching in calcium copper titanate, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**, 052901.
- ⁸⁴ S. V. Kalinin, J. Shin, G. M. Veith, A. P. Baddorf, M. V. Lobanov, H. Runge and M. Greenblatt, Real space imaging of the microscopic origins of the ultrahigh dielectric constant in polycrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**, 102902.
- ⁸⁵ W. Li and R. W. Schwartz, Ac conductivity relaxation processes in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics: Grain boundary and domain boundary effects, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**,

242906.

⁸⁶ M. Matos and L. Walmsley, Cation-oxygen interaction and oxygen stability in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ lattices, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2006, **18**, 1793-1803.

⁸⁷ T. B. Adams, D. C. Sinclair and A. R. West, Characterization of grain boundary impedances in fine- and coarse-grained $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Phys. Rev. B*, 2006, **73**, 094124.

⁸⁸ K. Chen, G. L. Li, F. Gao, J. Liu, J. M. Liu and J. S. Zhu, Conducting grain boundaries in the high-dielectric-constant ceramic $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *J. Appl. Phys.*, 2007, **101**, 074101..

⁸⁹ T.B. Adams, D.C. Sinclair, and A.R. West, "Decomposition reactions in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**, 2833-2838.

⁹⁰ L. X. Feng, X. M. Tang, Y. Y. Yan, X. Z. Chen, Z. K. Jiao and G. H. Cao, Decrease of dielectric loss in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by La doping, *Phy. Sta. Sol.(a)*, 2006, **203**, R22-R24.

⁹¹ S.G. Fritsch, T. Lebey, M. Boulos, B. Durand, Dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ based multiphased ceramics, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2006, **26**, 1245-1257.

⁹² A. Srivastava, V. Gupta, C. K. Sarkar, R.R. Das, P. Bhattacharya and R. S. Katiyar, Dielectric relaxation in pulsed laser ablated $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin film, *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**, 084106.

⁹³ P. R. Bueno, M. A. Ramirez, J. A. Varala and E. Longo, Dielectric spectroscopy analysis of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline systems, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 191117.

⁹⁴ I. D. Kim, A. Rothschild and H. L. Tuller, Direct current bias effects on grain boundary Schottky barriers in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**, 072902.

⁹⁵ L. Fang and M. Shen, Z.Y. Li, Effect of double-sided CaTiO_3 buffer layers on the electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ films on PT/Ti/SiO₂/Si substrates, *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**, 104101.

⁹⁶ B. S. Prakash, K. B. R. Varma, Effect of sintering conditions on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics: A comparative study, *Physica B*, 2006, **382**, 312-319.

- ⁹⁷ T.T. Fang, L.T. Mei, and H.F. Ho, 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 Mater.*, 2006, **54**, 2867-2875.
- ⁹⁸ W. P. Chen, W. Xiang, M. S. Guo, W. C. You, X. Z. Zhao and H.L. W. Chan, Hydrogen-induced degradation in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *J. Alloys and Compounds*, 2006, **422**, L9-L12.
- ⁹⁹ T. B. Adams, D. C. Sinclair and A. R. West, Influence of processing conditions on the electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**, 3129-3135.
- ¹⁰⁰ C. C. Wang, Y. J. Yan, L. W. Zhang, M. Y. Cui, G. L. Xie, B. S. Cao, Maxwell-Wagner relaxation in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{Ag}$ composites, *Scripta Materialia*, 2006, **54**, 1501-1504.
- ¹⁰¹ S. F. Shao, J. L. Zhang, P. Zheng, W. L. Zhong and C.L. Wang, Microstructure and electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *J. Appl. Phys.*, 2006, **99**, 084106.
- ¹⁰² V. P. B. Marques, P. R. Bueno, A. Z. Simoes, M. Cilense, J. A. Varela, E. Longo, E. T. Leite, Nature of potential barriers in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline perovskite, *Solid State Commun.*, 2006, **138**, 1-4.
- ¹⁰³ M. A. Ramirez, P. R. Bueno, J. A. Varela and E. Longo, Non-Ohmic and dielectric properties of a $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline system, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 212102.
- ¹⁰⁴ L. Fang, M. R. Shen, J. Yang and Z. Y. Li, Reduced dielectric loss and leakage current in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{SiO}_2/\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ multilayered films, *Solid State Commun.*, 2006, **137**, 381-386.
- ¹⁰⁵ S. Ke, H. T. Huang, H. Q. Fan, Relaxor behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 182904.
- ¹⁰⁶ M. A. Pires, C. Israel, W. Iwamoto, R. R. Urbano, O. Aguero, I. Torriani, C. Rettori, P. G. Pagliuso, L. Walmsley, Z. Le, J. L. Cohn and S. B. Oseroff, Role of oxygen vacancies in the magnetic and dielectric properties of the high-dielectric-constant system $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: An electron-spin resonance study, *Phys. Rev. B*, 2006, **73**, 224404.

- ¹⁰⁷ M.-H. Whangbo, M.A. Subramanian, Structural model of planar defects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ exhibiting a giant dielectric constant, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 3257-3260.
- ¹⁰⁸ C. C. Wang and L. W. Zhang, Surface-layer effect in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**, 042906.
- ¹⁰⁹ S. Krohns, P. Lunkenheimer, S. G. Ebbinghaus and A. Loidl, Broadband dielectric spectroscopy on single-crystalline and ceramics $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**, 022910.
- ¹¹⁰ M. Li, A. Feteira, D.C. Sinclair and A.R. West, 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.
- ¹¹¹ W. Li and R. W. Schwartz, Derivation and application of an empirical formula to describe interfacial relaxation effects in inhomogeneous materials, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**, 3536-3540.
- ¹¹² W. Li, R. W. Schartz, A. Chen and J. S. Zhu, Dielectric response of Sr doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 112901.
- ¹¹³ S. F. Shao, J. L. Zhang, P. Zheng, C. L. Wang, Effect of Cu-stoichiometry on the dielectric and electric properties in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Solid State Commun.*, 2007, **142**, 281-286..
- ¹¹⁴ S. H. Hong and D. Y. Kim, Electric and dielectric properties of Nb-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**, 2118-2121.
- ¹¹⁵ T. T. Fang, L. T. Mei, 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**, 638-640.
- ¹¹⁶ T. T. Fang, W. J. Lin and C. Y. Lin, Evidence of the ultrahigh dielectric constant of CaSiO_3 -doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ from its dielectric response, impedance spectroscopy and microstructure, *Phys. Rev. B*, 2007, **76**, 045115.
- ¹¹⁷ B. S. Prakash and K. B. R. Varma, Ferroelectriclike and pyroelectric behavior of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 082903.
- ¹¹⁸ H. T. Yu, H. X. Liu, H. Hao, L. L. Guo, C. J. Jin, Z. Y. Yu and M. H. Cao, Grain

size dependence of relaxor behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**, 222911.

¹¹⁹ G. H. Cao, L. X. Feng and C. Wang, Grain-boundary and subgrain-boundary effects on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, **40**, 2899-2905.

¹²⁰ W. Li and R. W. Schwartz, Maxwell-Wagner relaxations and their contributions to the high permittivity of calcium copper titanate ceramics, *Phys. Rev. B*, 2007, **75**, 012104.

¹²¹ Y. Zhu, J.C. Zheng, L. Wu, A.I. Frenkel, J. Hanson, P. Northrup, and W. Ku, Nanoscale disorder in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: a new route to the enhanced dielectric response, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**, 037602.

¹²² L. Ni and X.M. Chen, 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.

¹²³ K. Chen, G. L. Li, F. Gao, J. Liu, J. M. Liu and J. S. Zhu, Conducting grain boundaries in the high-dielectric-constant-ceramics $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *J. Appl. Phys.*, 2007, **101**, 074101.

¹²⁴ S.F. Shao, J.L. Zhang, P. Zheng, C.L. Wang, J.C. Li and M.L. Zhao, High permittivity and low dielectric loss in ceramics with the nominal compositions of $\text{CaCu}_{3-x}\text{La}_{2x/3}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**, 042905.

¹²⁵ P. Leret, J. F. Fernandez, J. De Frutos, D. F. Hevia, Nonlinear I-V electrical behaviour of doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2007, **27**, 3901-3905.

¹²⁶ C. Wang, H.J. Zhang, P.M. He and G.H. Cao, 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.

¹²⁷ C. C. Wang and L. W. Zhang, Polaron relaxation related to localized charge carriers in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 142905.

¹²⁸ P. R. Bueno, W. C. Ribeiro, M. A. Ramirez, J. A. Varela and E. Longo, Separation of dielectric and space charge polarizations in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{CaTiO}_3$ composite polycrystalline systems, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 142912.

- ¹²⁹ K. Chen, Y. F. Liu, F. Gao, Z. L. Du, J. M. Liu, X. N. Ying, X. M. Lu and J. S. Zhu, Ti deficiency effect on the dielectric response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Solid State Commun.*, 2007, **141**, 440-444.
- ¹³⁰ S.Y. Chung, J. H. Choi and J. K. Choi, Tunable current-voltage characteristics in polycrystalline calcium copper titanate, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**, 091912.
- ¹³¹ C. C. Wang and L. W. Zhang, Anomalous thermal hysteresis in dielectric permittivity of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**, 132903.
- ¹³² Ch. Kant, T. Rudolf, F. Mayr, S. Krohns, P. Lunkenheimer, S. G. Ebbinghaus and A. Loidl, Broadband dielectric response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: from dc to the electronic transition regime, *Phys. Rev. B*, 2008, **77**, 045131.
- ¹³³ G.C. Deng, N. Xanthopoulos, and P. Muralt, Chemical nature of colossal dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin film by pulsed laser deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**, 172909.
- ¹³⁴ S. Krohns, P. Lunkenheimer, S.G. Ebbinghaus and A. Loidl, Colossal dielectric constants in single-crystalline and ceramics $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ investigated by broadband dielectric spectroscopy, *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**, 084107.
- ¹³⁵ A. Onodera, M. Takesada, K. Kawatant and S. Hiramatsu, Dielectric properties and phase transition in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ at high temperature, *J. J. Appl. Phys.*, 2008, **47**, 7753-7756.
- ¹³⁶ Y. W. Li, Z. G. Hu, J. L. Sun, X. J. Meng and J. H. Chu, Effects of LaNiO_3 bottom electrode on structural and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ films fabricated by sol-gel method, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**, 042901.
- ¹³⁷ O .Parkash, D. Kumar, A. Goyal, A. Agrawal, A. Mukhejee, S. Singh and P. Singh, Electrical behavior of zirconium doped calcium copper titanium oxide, *J. Phys, D: Appl. Phys*, 2008, **41**, 035401.
- ¹³⁸ M. Li, G. Cai, D. F. Zhang, W. Y. Wang, W. J. Wang and X. L. Chen, Enhanced dielectric responses in Mg-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *J. Appl. Phys*, 2008, **104**, 074107.
- ¹³⁹ A. F. L. Almeida, R. R. Silva, H. H. B. Rocha, P. B. A. Fechine, F. S. A. Cavalcanti, M. A. Valente, F. N. A. Freire, R. S. T. M. Sohn and A. S. B. Sombra, Experimental and numerical investigation of a ceramic dielectric resonator (DRA):

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), *Physica B*, 2008, **403**, 586-594.

¹⁴⁰ K. T. Jacob, C. Shekhar, X. G. Li and G. M. Kale, Gibbs energy of formation of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and phase relations in the system $\text{CaO-CuO/Cu}_2\text{O-TiO}_2$, *Acta Materialia*, 2008, **56**, 4798-4803.

¹⁴¹ Y. H. Lin, J. N. Cai, M. Li, C. W. Nan and J. L. He, Grain boundary behavior in varistor-capacitor TiO_2 -rich $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *J. Appl. Phys*, 2008, **103**, 074111.

¹⁴² L. Marchin, S. G. Fritsch, B. Durand, A. A. Levchenko, A. Navrotsky, T. Lebey, Grain growth-controlled giant permittivity in soft chemistry $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**, 485-489.

¹⁴³ P. Fiorenza, R. L. Nigro, C. Bongiorno, V. Raineri, M. C. Ferarrelli, D. C. Sinclair and A. R. West, Localized electrical characterizaion of the giant permittivity effect in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**, 182907.

¹⁴⁴ D.-L. Sun, Ai-Y. Wu, and S.-T. Yin, Structure, properties, and impedance spectroscopy of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by sol-gel process, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**, 169-173.

¹⁴⁵ D.S. Fu, and H. Taniguchi, T. Taniyama, M. Itoh, and S-Y. Koshihara, Origin of giant dielectric response in nonferroelectric $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: inhomogeneous conduction nature probed by atomic force microscopy, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 1694-1698.

¹⁴⁶ C. M. Wang, K. S. Kao, S. Y. Lin, Y. C. Chen and S. C. Weng, Processing and properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *J. Phys & Chem of Solids*, 2008, **69**, 608-610.

¹⁴⁷ S. Y. Choi, S. Y. Chung, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, Direct determination of dopant site selectivity in ordered perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystals by aberration-corrected STEM, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 885-889.

¹⁴⁸ F. Amaral, C. P. L. Rubinger, M. A. Valente, L. C. Costa and R. L. Moreira, Enhanced dielectric response of GeO_2 -doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *J. Appl. Phys*, 2009, **105**, 034109.

¹⁴⁹ L. Ni and X. M. Chen, Enhanced giant dielectric response in Mg-substituted $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Solid State Commun.*, 2009, **149**, 379-383.

¹⁵⁰ M. R. Shen, S. Ge and W. W. Cao, Dielectric enhancement and Maxwell Wagner effects in polycrystalline ferroelectric multilayered thin films, *J. Phys. D: Appl. Phys.*,

2001, **34**, 2935-2938

¹⁵¹ D. O'Neill, R. M. Bowman and J. M. Gregg, Dielectric enhancement and Maxwell Wagner effects in ferroelectric superlattice structures, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**, 1520-1522.

¹⁵² M. Maglione and M. A. Subramanian, Dielectric and polarization experiments in high loss dielectrics: a word of caution, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**, 032902.

¹⁵³ A. Loidl, S. Krohns, J. Hemberger and P. Lunkenheimer, Bananas go paraelectric, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2008, **20**, 191001.

¹⁵⁴ S. W. Choi, S. H. Hong and Y. M. Kim, Effect of Al doping on the electric and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**, 4009-4011.

¹⁵⁵ W. Kobayashi and I. Terasaki, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{CaTiO}_3$ composite dielectrics: Ba/Pb-free dielectric ceramics with high dielectric constants, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**, 032902.

¹⁵⁶ Y. Y. Yan, L. Jin, L. X. Feng, G. H. Cao, Decrease of dielectric loss in giant dielectric constant $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by adding CaTiO_3 , *Mater. Sci. & Eng. B*, 2006, **130**, 146-150,

¹⁵⁷ M. Savinov, V. A. Trepakov, P. P. Syrnikov, V. Zelezny, J. Pokorny, A. Dejneka, L. Jastrabik and P. Galinetto, Dielectric properties of Mn doped SrTiO_3 , *J. Phys.: Condens. Matter*, 2008, **20**, 095221.

¹⁵⁸ J. Petzelt, T. Ostapchuk, I. Gregora, I. Rychetsky', S. H. Eifert, A. V. Pronin, Y. Yuzyuk, B. P. Gorshunov, S. Kamba, V. Bovtun, J. Pokorny', M. Savinov, V. Porokhonsky, D. Rafaja, P. Vane'k, A. Almeida, M. R. Chaves, A. A. Volkov, M. Dresse and R. Waser, Dielectric, infrared, and raman response of undoped SrTiO_3 ceramics: evidence of polar grain boundary, *Phys. Rev. B*, 2001, **64**, 184111.

¹⁵⁹ P. B. A. Fechine, A. F. L. Almeida, F. N. A. Freire, M. R. P. Santos, F. M. M. Perira, R. Jimenez, J. Mendiola and A. S. B. Sombra, dielectric relaxation of BaTiO_3 (BTO)- $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ composite screen-printed thick films at low temperatures, *Mater. Chem. & Phys.*, 2006, **96**, 402-408.

¹⁶⁰ S. Y. Lee and B. S. Chiou, Improving dielectric loss and thermal stability of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films by adding BST layer, *Electrochemical & Solid-State Lett.*,

2008, **11**, H92-H95.

¹⁶¹ P. S. Neelakantaswamy, B. V. R. Chowdari and A. Rajaratnam, Estimation of permittivity of a compact crystal by dielectric measurements on its powder: a stochastic mixture model fro the powder-dielectric, *J. Phys D: Appl. Phys.*, 1983, **16**, 1785-1799.

作者简介

倪磊，女，博士研究生，1982年5月25日出生于陕西西安。2000年9月至2004年7月在浙江大学材料科学与工程系攻读学士学位；2004年9月保送进入浙江大学材料物理与微结构研究所电介质材料研究室攻读博士学位，导师为陈湘明教授。在攻读博士学位期间，参与了两项国家自然科学基金科研项目，主要研究 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 新型巨介电常数陶瓷的巨介电效应及其改性，已累计在国际 SCI 期刊上投稿和发表论文 8 篇，其中第一作者 3 篇。参加国际会议 6 次。以下为博士期间取得的科研成果。

【发表论文】

1. L. Ni, X.M. Chen, X.Q. Liu, R.Z. Hou, Microstructure-dependent giant dielectric response in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Solid State Communications* 139, 45 (2006).
2. L. Ni, and X.M. Chen, Dielectric relaxations and formation mechanism of giant dielectric constant step in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Applied Physics Letters* 91, 122905 (2007).
3. L. Ni and X.M. Chen, Enhanced giant dielectric response in Mg-substituted $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Solid State Communications* 149, 379 (2009).
4. L. Ni and X.M. Chen, Enhancement of giant dielectric response in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by Zn-substitution. *Journal of American Ceramics Society* (in review)
5. L. Ni and X.M. Chen, Structure and modified giant dielectric response in $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Journal of Applied Physics* (submitted)
6. Z. Wang, X.M. Chen, L. Ni & X.Q. Liu, Dielectric abnormalities of complex perovskite $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics over broad frequency and temperature range. *Applied Physics Letters* 90, 022904 (2007).
7. Z. Wang, X.M. Chen, L. Ni, Y. Y. Liu & X.Q. Liu, Dielectric relaxations in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ giant dielectric constant ceramics. *Applied Physics Letters* 90, 102905 (2007).
8. L. Li, X.M. Chen, L. Ni & M.S. Fu, Evaluation of microwave dielectric

properties of giant permittivity materials by a modified resonant cavity method. *Applied Physics Letters* **91**, 092906 (2007).

【国际会议】

1. L. Ni, X.M. Chen, and R.Z. Hou, Microstructure Dependence of giant dielectric response in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. 4th Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-4), June 27-30, 2005, Hangzhou, China. (Oral)
2. L. Ni, and X.M. Chen, Dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics at high temperature. 4th China International Conference on High-Performance Ceramics (CICC-4), October 23-26, 2005, Chengdu, China. (Oral)
3. X.M. Chen, Z. Wang, L. Ni, and X.Q. Liu, Giant Dielectric response in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ Ceramics. 5th Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-5), December 10-14, 2006, Bangkok, Thailand. (Invited)
4. X.M. Chen, Z. Wang, L. Ni, and Y.Y. Liu, Dielectric relaxations in giant dielectric constant ceramics. 5th China International Conference on High-Performance Ceramics (CICC-5), May 11-13, 2007, Changsha, China. (Invited)
5. X.M. Chen, and L. Ni, Dielectric relaxations and ultrasonic attenuation of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ giant dielectric constant ceramics. Materials Science and Technology 2007 Conference and Exhibition (MS&T'07), September 16-20, 2007, Detroit, USA. (Invited)
6. L. Ni, and X.M. Chen, Dielectric Relaxations in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Giant Dielectric Constant Ceramics. International Materials Research Conference (MRS), June 9-12, 2008, Chongqing, China. (Post)