

多阳离子掺杂对 $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}$; Nd)陶瓷介电性能的影响

袁龙飞¹, 张 婷², 韩丹丹³, 陈书军², 张 昱¹

(1. 遵义师范学院物理与电子科学学院, 贵州 遵义 563006; 2. 遵义师范学院化学化工学院, 贵州 遵义 563006;
3. 吉林化工学院化学与制药工程学院, 吉林 吉林 132022)

摘 要: 高介电的类钙钛矿陶瓷材料的介电性能优化一直是该领域研究热点。本研究采用高温固相法制备了不同烧结温度的 $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}$; Nd)介电陶瓷材料, 探讨了介电陶瓷的物相特性、显微结构和介电性能。结果表明: $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}$; Nd)系列陶瓷均为单相陶瓷。随着烧结温度提高, $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的介电常数增加, 介电损耗变化。不同掺杂离子会使陶瓷内部极化机制发生变化, 进而影响陶瓷的介电性能。其中在 1 000 °C 制备的 $(\text{Na}_{1/3}\text{Ce}_{2/3})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷具有最高的介电性能, $\epsilon = 50\,552$ (10 Hz); 而 950 °C 制备的 $(\text{Na}_{1/2}\text{Nd}_{1/2})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电损耗较小, $\tan\delta=0.09$ (10 Hz)。

关键词: 类钙钛矿陶瓷; 介电陶瓷; 极化机制; 巨介电性能

中图分类号: TQ174.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)06-1476-08

网络出版时间: 2023-05-19



Effect of Multi Cation Doping on Dielectric Properties for $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}$; Nd) Ceramics

YUAN Longfei¹, ZHANG Ting², HAN Dandan³, CHEN Shujun², ZHANG Yu¹

(1. College of Physics and Electronic Science, Zunyi Normal University, Zunyi 563006, Guizhou, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Zunyi Normal University, Zunyi 563006, Guizhou, China; 3. College of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Jilin institute of chemical technology, Jilin 132022, Jilin, China)

Abstract: The optimization of dielectric properties for high dielectric perovskite-like ceramics is a research hotspot. $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}$; Nd) dielectric ceramics were prepared by a high-temperature solid-state method at different sintering temperatures. The phase characteristics, microstructure and dielectric properties of the dielectric ceramics were investigated. The results show that $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}$; Nd) ceramics are single-phase ceramics. The dielectric constant of $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics increases and the dielectric loss changes with the increase of sintering temperature. Different doping ions can induce the corresponding polarization mechanism, further causing different dielectric properties. $(\text{Na}_{1/3}\text{Ce}_{2/3})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared at 1 000 °C have the higher dielectric properties, i.e., $\epsilon=50\,552$ at 10 Hz. However, the dielectric loss of $(\text{Na}_{1/2}\text{Nd}_{1/2})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared at 950 °C is smaller, i.e., $\tan\delta=0.09$ at 10 Hz.

Keywords: perovskite-like ceramics; dielectric ceramic; polarization mechanism; giant dielectric properties

第四次工业革命对每个国家的能源存储和信息提出越来越高的挑战。其中, 5G 网络、网上授课、网络会议、远程诊疗等技术都是在此背景下产生的, 这也对电子产品中的基础部件电容器的性能

提出了越来越高的要求^[1-2]。介电材料作为电容器的核心材料, 介电常数的高低决定了单位体积电容器内电容的大小^[3-4]。因此, 具有高介电性能和高储能性能的介电材料一直是科学家的研究重点^[5-8]。其

收稿日期: 2022-12-12。 修订日期: 2023-01-23。

基金项目: 贵州省省级科技计划项目资助(黔科合基础[2020]1Y207); 贵州省教育厅项目(黔教合 KY 字[2020]098); 遵义市科技局项目(黔科合平台人才[2018]5784-02 号); 遵义师范学院科研项目(遵师 BS[2019]03)资助。

第一作者: 袁龙飞(1988—), 男, 博士研究生, 研究员。

Received date: 2022-12-12. Revised date: 2023-01-23.

First author: YUAN Longfei (1988—), male, Ph.D., candidate, Researcher.

E-mail: yuanlf2019@163.com

中具有钙钛矿结构的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 介电材料, 由于其巨介电性能(室温介电常数高达 10^3), 被发现以来一直是研究的热点材料^[8-11]。

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)的巨介电性能, 最早由 Subramanian 等报道^[12]。后续相关研究, 主要集中在 2 个部分: 一是采用不同制备手段^[13-14]来改良材料性能, 如 LUO 等通过 CCTO 材料中掺杂 Bi, 得到了介电常数为 10^4 的巨介电陶瓷^[15], 通过水热合成法。Zhao 等将 TiO_2 包覆在 CCTO 粉末表面, 成功地获得了 TiO_2/CCTO 复合陶瓷, 陶瓷的室温介电常数高达 4.0×10^5 ^[16]。Zhang 等使用聚合物裂解法控制配料比, 得到了强击穿场强(8.71 kV/cm)、高介电常数(14 892)和低介电损耗(0.030)的单相 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷^[17]。二是研究 CCTO 陶瓷材料的巨介电性能。为了解释 CCTO 类材料的巨介电性能, 研究者提出了多种极化机制理论, 除了半导体晶粒和绝缘体晶界造成的内部阻挡层效应(IBLC)外^[18], 还有表面阻挡层效应(SBLC)^[19-20], 纳米尺寸效应(NBLC)^[21], 或者多种极化机制共存^[22]等理论, 但鲜有统一说法。

为了进一步研究 CCTO 类陶瓷的巨介电性能来源, 多种阳离子被同时掺入陶瓷中^[23-25]。Boonlakhorn 等^[26]通过溶胶凝胶法成功合成了具有高介电常数($7.21 \times 10^3 \sim 8.04 \times 10^3$)、低介电损耗(0.045~0.049)的纳米 $\text{Na}_{1/2}\text{Sm}_{1/2}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷, 其中陶瓷介电性能的优化, 可能和 A 位阳离子 Na 和 Sm 的引入, 使半导体晶粒导电性增加有关。Hicham 等^[27]研究了等离子体法制备的 $\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷, 发现陶瓷的巨介电效应($>10^3$)是由于内部阻挡层效应, 而高的介电损耗(>0.1)是由于晶界的低电阻率。目前, 关于多阳离子掺杂陶瓷的内部极化机制的研究一直不多。

通过在 CCTO 陶瓷的 A 位, 同时引入 Na^+ 和 $\text{Ln}^{3+/4+}$ 离子, 制备 $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}; \text{Nd}$) 陶瓷。通过 Na^+ 和 $\text{Ln}^{3+/4+}$ 电荷补偿维持晶体电中性的同时, 系统研究陶瓷晶体结构 A 位离子变化的情况下, 离子改变对陶瓷的内部极化机制影响, 以及相应陶瓷样品介电性能的变化, 以期进一步改善 CCTO 类陶瓷的介电性能, 提高它的应用前景。

1 实验

1.1 样品制备

使用 Na_2CO_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 , CuO 和 TiO_2 (纯

度均为 99.9%)作为化学原料。把原料称量质量后, 充分研磨, 在 800 °C 进行预烧结, 得到样品粗料。将粗料再次研磨, 然后通过单轴压力压制成生片。将压制的生片在合适烧结温度煅烧 15 h, 得到最终产物。用样品 NXCTO 代表不同掺杂离子的样品, 如 $\text{Na}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (NCCTO), $\text{Na}_{1/2}\text{Nd}_{1/2}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (NNCTO)等, 再分别用样品 NCCTO-T 或样品 NNCTO-T 来代表不同烧结温度下制备的陶瓷样品, 如样品 NCCTO-975 是 975 °C 烧结温度下制备的 $\text{Na}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷样品。

1.2 样品表征

用布鲁克 D8-focu 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)测试样品的晶相组成, 测试条件: Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA。用 T64000 型 Raman 分光光度计(RS)分析样品的晶体结构, 测试波长 $\lambda=532$ nm。用 A300-10/12 X 型电子顺磁共振波谱仪(EPR)分析样品的未成对电子状态, 测试频率为 9.84 GHz。用 FEI XL-30 型扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)分析样品的表观结构和元素含量。用 Novocontrol Concept 41 型介电/阻抗光谱仪测量材料的介电性能, 测试频率 10 Hz 至 20 MHz。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为 $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}; \text{Nd}$)陶瓷在不同烧结温度下($T=950, 975, 1\ 000$ °C)的粉末 X 射线衍射(XRD)谱以及相应的(220)衍射峰放大谱。由图 1a 可见: 样品的晶相与 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (JCPDS 75-2188)基本一致。 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 为 $Im\bar{3}(204)$ 晶群的立方晶系, 属于类钙钛矿结构^[28]。随着烧结温度的提高, 样品 NCCTO 和样品 NNCTO 陶瓷的衍射峰强度增加。由图 1b 可见, 相比标准卡片衍射峰的位置, 所有陶瓷样品的(220)主衍射峰都向高角度偏移, 这是由于钙钛矿结构中 Ca^{2+} 的离子半径为 1.34 nm, 而掺入的稀土离子 Ce^{4+} ($r=1.14$ nm)和 Nd^{3+} ($r=1.27$ nm)离子半径都比 Ca^{2+} 半径要小的缘故^[29]。通过固相法成功合成了单相 $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}; \text{Nd}$)陶瓷材料。而且, 陶瓷样品的相对密度随着烧结温度的增加也发生了变化: NCCTO 系列陶瓷的样品相对密度由 82%、88%变为 91%, 而样品 NNCTO 系列陶瓷的相对密度也逐渐增加, 由 84%、90%增加为 92%。

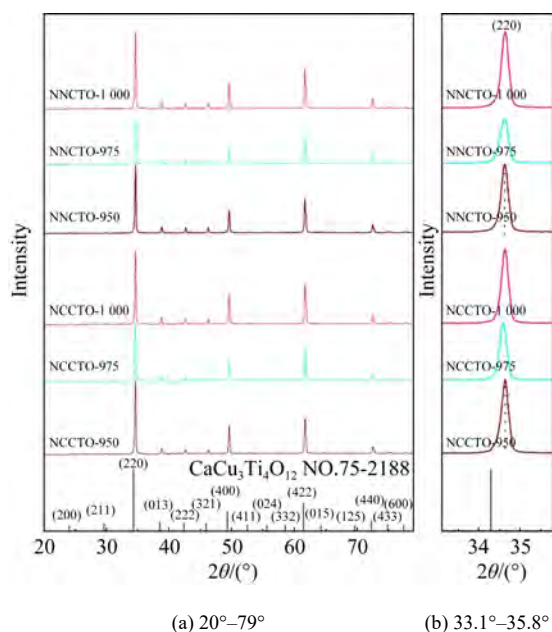


图1 不同烧结温度下 $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}; \text{Nd}$) 陶瓷样品的 XRD 谱及样品的(220)衍射峰放大谱

Fig. 1 XRD patterns of $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}; \text{Nd}$) ceramics sintered at different temperature and corresponding XRD (220) patterns of the samples

图2 为不同烧结温度下 $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}; \text{Nd}$)陶瓷的 Raman 光谱。通过 Raman 光谱可以看出, 样品 NCCTO 和样品 NNCTO 晶体结构与 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 非常相似, 这也与 XRD 谱的检测结果一致, 因此 $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的 Raman 模态也可以表示为 $\Gamma_{\text{Raman}}=2A_g+2E_g+4F_g^{[30]}$ 。由图2可以看出: 样品可以观测到4个模态, 分别位于 289 、 442 、 519 cm^{-1} 和 560 cm^{-1} 左右, 这几个 Raman 模态分别对应 $F_g(1)$ 、 $A_g(1)$ 、 $A_g(2)$ 和 $F_g(3)^{[31]}$ 。其中, $F_g(1)$ 、 $A_g(1)$ 和 $A_g(2)$ 这3个信号是由于 TiO_6 八面体的旋转造成的, $F_g(3)$ 信号来源于 O—Ti—O 键的反向拉伸运动。

2.2 微观结构分析

图3 为不同烧结温度下 $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}; \text{Nd}$)样品的 SEM 照片。由图3可以看出: 低烧结温度下的陶瓷样品微观上, 几乎没有明显的气孔, 致密化程度较高, 晶粒排列紧密, 样品 NCCTO 结构晶粒规则呈多边形, 大部分晶粒为尺寸较为均一的大晶粒, 少量小尺寸晶粒呈均匀分布, 而样品 NNCTO 的晶粒边缘不太明显。随着烧结温度的提高, 2个系列陶瓷样品的晶粒尺寸明显增加, 其中, 样品 NCCTO 的平均晶粒尺寸由 $1.19\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1.72\text{ }\mu\text{m}$ 增加到 $3.41\text{ }\mu\text{m}$; 而 NNCTO 系列陶瓷的平均晶粒尺寸从 0.71 、 $2.31\text{ }\mu\text{m}$ 变为 $4.89\text{ }\mu\text{m}$ 。在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 烧制的样品 NCCTO 和样品 NNCTO 的边

缘处出现了少量的熔融态(图3c 和图3f 中圆圈部分)。而且高温烧制的样品 NNCTO 晶界不太清晰, 这文献[32–33]报道和前期工作相似, 高温烧制的类钙钛矿结构陶瓷晶界处会表现出熔融态, 可能是少量析出的富 Cu 相。

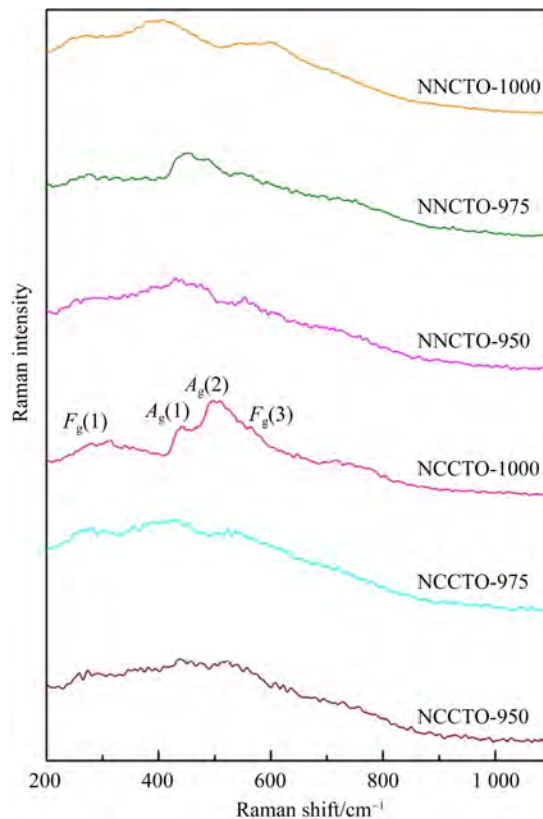


图2 不同烧结温度下制备的 $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}; \text{Nd}$) 陶瓷样品的 Raman 谱

Fig. 2 Raman spectra of $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}; \text{Nd}$) ceramics sintered at different temperature

表1 为图3c 和图3f 中圆圈区域的 EDS 数据。通过 $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}; \text{Nd}$)样品分子式可得 Cu 元素的理论摩尔含量为 15%。依据表1 的 EDS 数据可知, 样品 NCCTO-1000 和样品 NNCTO-1000 圆圈区域的 Cu 元素摩尔含量都高于 15%, 说明该区域出现了 Cu 元素的富集。

图4 为 $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}; \text{Nd}$) 陶瓷的电子顺磁共振(EPR)谱。对于 EPR 谱中的信号均满足式(1)^[34]:

$$g = \frac{h\nu_0}{\beta H} \quad (1)$$

式中: g 为磁场因子; h 为 Planck 常数($6.626 \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$); ν_0 为测试频率; β 为常数($9.262 \times 10^{-24}\text{ J/T}$); H 为磁场强度。由图4 可见: 所有样品都可以观测到1 个较强的信号, 计算后该信号的磁场因子

为 $g=2.141$ 。依据文献[35–36]报道, 该信号的出现和样品中的 Cu^{2+} 有关。由于 Cu^{2+} 的信号太强, EPR 谱中并没有观测到 Ce^{4+} 和 Nd^{3+} 的 EPR 信号。由图 4 可以看出, 随着烧结温度的提高,

$(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}; \text{Nd}$) 陶瓷样品中 Cu^{2+} 产生的 EPR 信号逐渐变强, 这与高烧结温度下, 陶瓷晶界处会出现富 Cu 的晶间相有关, 同时也与图 3 观察结果一致。

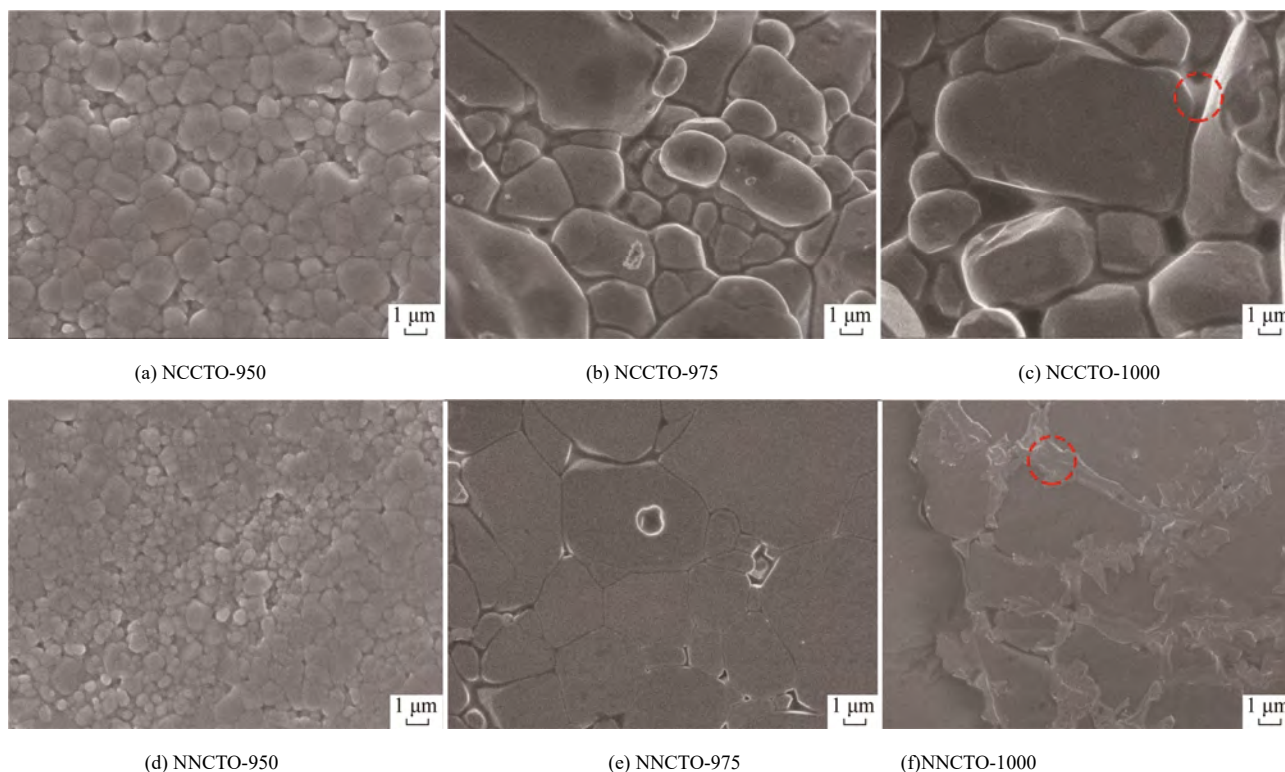


图 3 $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}; \text{Nd}$) 系列陶瓷样品的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}; \text{Nd}$) ceramics

表 1 图 3c 和图 3f 中圆圈区域的 EDS 数据

Table 1 EDS data of the standard circle region (in Fig. 3(c) and Fig. 3(f))

Sample No.	Mole fraction/%				
	Na	Ln(Ce/Nd)	Cu	Ti	O
NCCTO-1000	3.53	1.67	21.65	24.63	48.52
NNCTO-1000	2.93	3.55	23.44	26.52	43.56

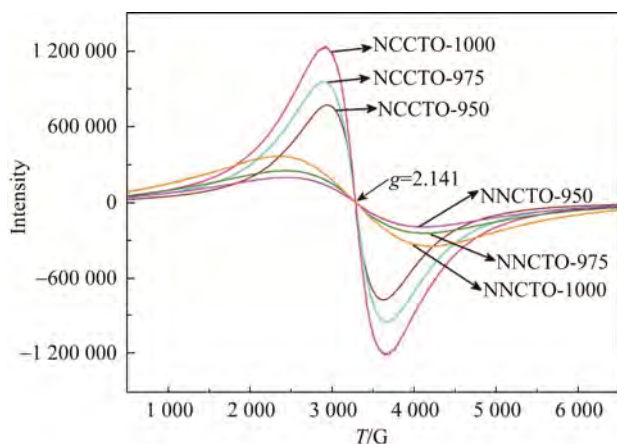


图 4 $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}; \text{Nd}$) 系列陶瓷样品的 EPR 谱
Fig. 4 Electron paramagnetic resonance spectra of $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}; \text{Nd}$) ceramics

2.3 介电性能分析

图 5 为不同烧结温度下制备的 $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}; \text{Nd}$) 陶瓷的介电常数频谱和介电损耗曲线。由图 5a 可见, 随着烧结温度提高, 陶瓷样品的介电常数增加, 这可能与陶瓷晶粒尺寸随着烧结温度提高而增加有关, 因为陶瓷的表观介电常数和陶瓷的晶粒尺寸成正比例关系^[30,37]。NCCTO-1000 样品的介电常数最高可达 50 552(10 Hz), 而样品 NNCTO-1000 的介电常数为 4 401(10 Hz)。其中, 样品 NNCTO 的介电稳定性要优于样品 NCCTO, 而从图 5b 可以观察到, 高温制备的样品 NCCTO 的介电损耗明显要小于低温制备的 NCCTO 陶瓷样品, 烧结温度对样品 NNCTO 介电损耗的影响要小很多, 而且样品 NNCTO 的介电损耗要比样品 NCCTO 要小很多, 其中, 样品 NNCTO-950 的介电损耗最小为 $\tan\delta=0.09$ (10 Hz)。陶瓷介电损耗的变化可能样品的晶界阻抗大小有关^[22, 38]。

图 6 为 NCCTO 系列陶瓷的室温阻抗谱。由文献[39]可知, 陶瓷内部存在 IBLC 极化机制的材料, 阻抗谱上可以检测到代表绝缘晶界响应的低频

半圆, 和代表半导体晶粒响应的高频半圆。由图 6 可见, 相比于样品 NCCTO-950, 高温制备 NCCTO 陶瓷并没有看到低频半圆图; 而图 6 插图中的阻

抗半圆应该来自于晶界电阻的响应, 代表半导体晶体阻抗造成的高频响应由于测试范围限制并没有检测到。

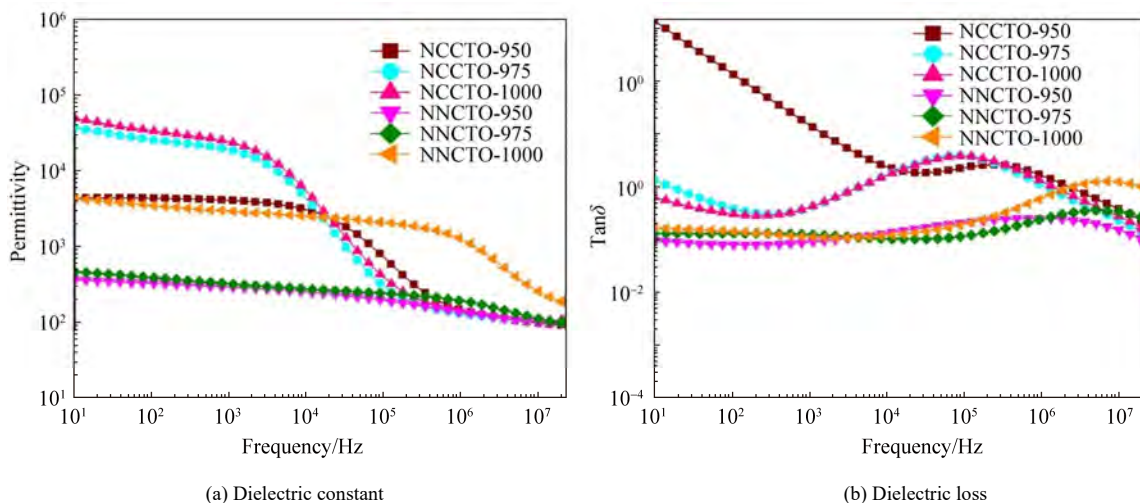
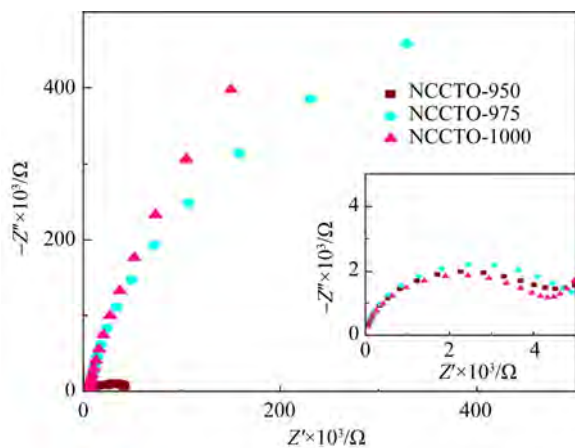


图 5 不同烧结温度下制备的 $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}; \text{Nd}$) 陶瓷样品的介电性能

Fig. 5 Frequency dependences of dielectric constant and dielectric loss ($\tan \delta$) for $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}; \text{Nd}$) ceramics sintered at different temperatures

表 2 为 $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}; \text{Nd}$)陶瓷的晶界电阻(R_{gb})、晶界电容(C_{gb})、表面电阻(R_{s})和表面电容(C_{s})。明显, 高烧结温度制备的陶瓷样品的晶界电阻要比低烧结温度样品要高, 但是样品 NCCTO-1000 晶界电阻略有下降, 这可能与样品 NCCTO-1000 的晶界处出现了 Cu 的富集有关, 与图 3 观察的数据一致。

示。表 2 通过等效电路拟合只能得到样品 NNCTO-975 和样品 NNCTO-1000 的晶界部分数据。通过表 2 数据可知, 相比 NCCTO 陶瓷, 样品 NNCTO 的晶界的绝缘性能要更好, 因此相应的介电损耗要更小^[20], 这与图 5 结论一致。

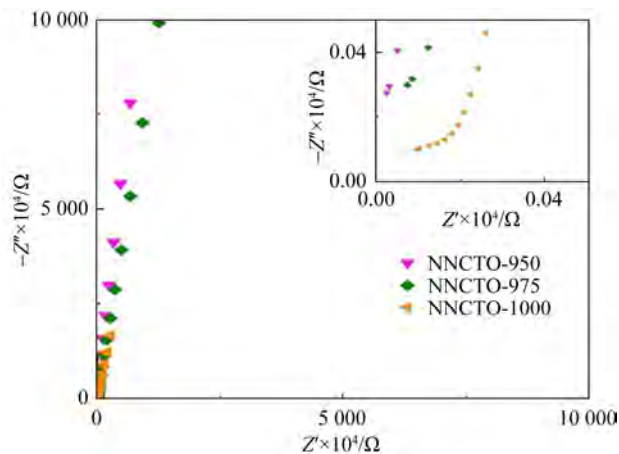


Inset spectrum shows the high-frequency data for the all ceramics; Frequency range is 10 Hz–20 MHz.

图 6 $\text{Na}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 系列陶瓷的室温阻抗谱

Fig. 6 Room temperature impedance spectra of $\text{Na}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic

图 7 为不同烧结温度的样品 NNCTO 陶瓷的室温阻抗谱。由图 7 可以看出, 由于测量范围限制, 位于高频的晶粒阻抗和低频的晶界阻抗无法明显显



Inset spectrum shows the high-frequency data for the all ceramics; Frequency range is 10 Hz–20 MHz.

图 7 $\text{Na}_{1/2}\text{Nd}_{1/2}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 系列陶瓷样品室温阻抗谱

Fig. 7 Room temperature impedance spectra of $\text{Na}_{1/2}\text{Nd}_{1/2}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics

图 8 为不同直流偏压下 NCCTO 陶瓷的介电常数和介电损耗谱。由前期工作和相应文献[40–42]可知, IBLC 极化机制占据主导的陶瓷受直流偏压的影响要大于 SBLC 极化机制占据主导的介电陶瓷。由图 8 可见, 随着直流偏压的增加, 低烧结温

度制备的样品 NCCTO 的介电性能急剧变化, 说明样品 NCCTO 内部 IBLC 极化机制占据主要地位。由表 2 可知, 样品 NCCTO-950 的晶界电阻与表面电阻差别相对较小, 这可能是该样品中 IBLC 极化机制对介电性能影响较大的原因; 而直流偏压增强时, 样品 NCCTO-975 的介电性能变化较弱, 样品

NCCTO-1000 的介电常数和介电损耗几乎保持不变, 说明高烧结温度制备的陶瓷 SBLC 极化机制占据主导地位, 影响了陶瓷的介电性能。随着烧结温度提高, 样品 NCCTO 的晶界电阻与表面电阻的差别逐渐增大, 这可能造成了 SBLC 极化机制对介电性能的影响逐渐增大。

表 2 不同烧结温度下制备的 $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}; \text{Nd}$)陶瓷样品的室温晶界电阻(R_{gb})、晶界电容(C_{gb})、表面电阻(R_{s})和表面电容(C_{s})

Table 2 Room temperature grain boundary resistance (R_{gb}), grain boundary capacitance (C_{gb}), surface resistance (R_{s}) and surface capacitance (C_{s}) data for $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}; \text{Nd}$) ceramics

Sample No.	R_{gb}/Ω	C_{gb}/nF	R_{s}/Ω	C_{s}/nF
NCCTO-950	3 337	0.628	8 220	10.6
NCCTO-975	5 465	0.248	1.68×10^6	16.8
NCCTO-1000	4 811	0.341	3.38×10^6	20.7
NNCTO-950				
NNCTO-975	4.76×10^9	0.153		
NNCTO-1000	2.65×10^8	1.25		

All data are from the fitting of equivalent circuit (RQ) in Figs. 6 and 7.

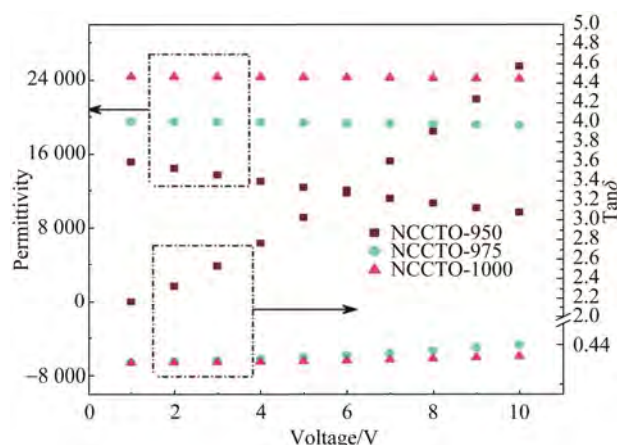


图 8 不同直流偏压下 $\text{Na}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 系列陶瓷样品介电性能谱

Fig. 8 Relationship between applied DC voltages and the dielectric properties for $\text{Na}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ compositions

图 9 为不同直流偏压下样品 NNCTO 的介电常数和介电损耗谱。由图 9 可见, 样品 NNCTO 的介电性能几乎不随直流偏压的变化而变化。样品 NNCTO 的内部的极化机制一直是 SBLC 机制占据主导地位。依据表 2, 虽然只能得到样品 NNCTO-975 和样品 NNCTO-1000 的晶界部分数据, 但是其变化趋势与样品 NCCTO 类似, 这可能也是 SBLC 极化机制占据主导地位的原因。不论是 IBLC 极化机制, 还是 SBLC 极化机制都属于界面极化(Maxwell-Wagner 极化机制)^[43-44], 这种极化机制是由于晶粒, 晶界或者样品表面(与电极接触部

分)的导电率不同, 导致性能测试时, 载流子在晶界处或者表面聚集造成的。通过表 2 还可知, 烧结温度和掺杂元素的改变均会对 $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}; \text{Nd}$)陶瓷样品的晶界或者表面的导电率造成影响。因此, 不同烧结温度下制备的样品 NCCTO 和样品 NNCTO 的内部极化机制才会发生变化, 进而表现出不同的介电性能。

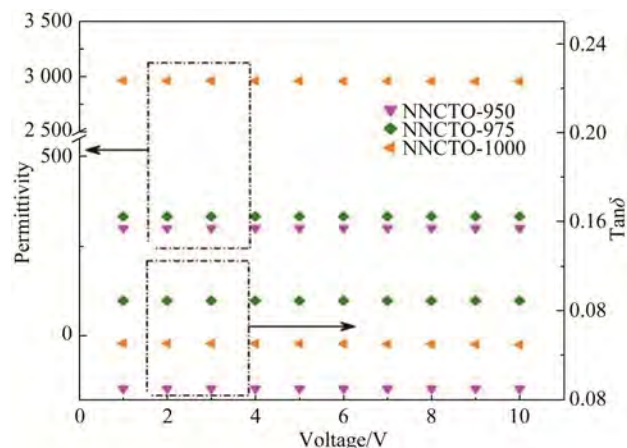


图 9 不同直流偏压下 $\text{Na}_{1/2}\text{Nd}_{1/2}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 系列陶瓷样品介电性能谱

Fig. 9 Relationship between the applied DC voltages and the dielectric properties for $\text{Na}_{1/2}\text{Nd}_{1/2}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ compositions

3 结论

利用固相法制备了一系列单相的 $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}; \text{Nd}$) 陶瓷材料, 通过改变烧结温度得到了高介电常数的 NCCTO 陶瓷材料。

在 1000 °C 制备的 $\text{Na}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷具有巨介电性能($\epsilon=50\ 552$); 而 950 °C 制备的 $\text{Na}_{1/2}\text{Nd}_{1/2}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷具有较小的介电损耗($\tan\delta=0.09$)。

高烧结温度会使陶瓷晶界部分的 Cu 富集, 进而影响陶瓷的晶界电阻和内部极化机制。同时掺杂元素的改变也会使 $(\text{NaLn})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Ce};\text{Nd}$) 陶瓷样品的晶界和表面电阻发生变化, 影响陶瓷的内部极化机制和微观结构, 进而改变陶瓷的介电性能, 这为开发更有应用前景的介电陶瓷材料指明了方向。

参考文献:

- [1] 张迎春, 黄延伟, 张远谋, 等. 钙钛矿和类钙钛矿型微波介质陶瓷的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(4): 618–632.
ZHANG Yinchun, HUANG Yanwei, ZHANG Yuanmou, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(4): 618–632.
- [2] ZHAO N, LIANG P, WEI L, et al. Synthesis and dielectric anomalies of $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics[J]. Ceram Int, 2015, 41(7): 8501–8510.
- [3] JAHANI S, JACOB Z. All-dielectric metamaterials[J]. Nat Nanotechnol, 2016, 11(1): 23–36.
- [4] 殷之文. 电介质物理学[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 706–710.
- [5] 黄立伟, 江向平, 陈超, 等. La^{3+} 掺杂对 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 压电陶瓷结构与电学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(4): 648–658.
HUANG Liwei, JIANG Xiangping, CHEN Chao, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(4): 648–658.
- [6] BOONLAKHORN J, CHANLEK N, MANYAM J, et al. Enhanced giant dielectric properties and improved nonlinear electrical response in acceptor-donor (Al^{3+} , Ta^{5+})-substituted $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics[J]. J Adv Ceram, 2021, 10(6): 1243–1255.
- [7] SCHMIDT R, PANDEY S, FIORENZA P, et al. Non-stoichiometry in “ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ” (CCTO) ceramics[J]. RSC Adv, 2013, 3(34): 14580.
- [8] ZHANG J L, ZHENG P, WANG C L, et al. Dielectric dispersion of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics at high temperatures[J]. Appl Phys Lett, 2005, 87(14): 142901.
- [9] HOMES C C, VOGT T, SHAPIRO S M, et al. Charge transfer in the high dielectric constant materials $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [J]. Phys Rev B, 2003, 67(9): 092106.
- [10] JUMPATAM J, MOOLTANG A, PUTASAENG B, et al. Effects of Mg^{2+} doping ions on giant dielectric properties and electrical responses of $\text{Na}_{1/2}\text{Y}_{1/2}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics[J]. Ceram Int, 2016, 42(14): 16287–16295.
- [11] MAO P, LU G, YAN Q, et al. Electrodes influence on the characterization of the electrical properties of colossal permittivity $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics[J]. Ceram Int, 2022, 48(21): 32156–32163.
- [12] SUBRAMANIAN M A, LI D, DUAN N, et al. High dielectric constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ phases[J]. J Solid State Chem, 2000, 151(2): 323–325.
- [13] YANG Z, ZHANG Y, LU Z, et al. Electrical conduction and dielectric properties of the Rb-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [J]. J Am Ceram Soc, 2013, 96(3): 806–811.
- [14] DITTL A, KROHNS S, SEBALD J, et al. On the magnetism of $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{lanthanide}$)[J]. Eur Phys J. B, 2011, 79(4): 391–400.
- [15] LUO F, HE J, HU J, et al. Electric and dielectric properties of Bi-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics[J]. J Appl Phys, 2009, 105(7): 076104.
- [16] ZHAO J, CHEN M, TAN Q. Embedding nanostructure and colossal permittivity of TiO_2 -covered CCTO perovskite materials by a hydrothermal route[J]. J Alloys Compd, 2021, 885: 160948.
- [17] ZHANG J, LU W, HAO R, et al. Microstructure and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics with high breakdown field strength prepared via polymer pyrolysis[J]. Mater Res Bull, 2022, 155: 111946.
- [18] SCHMIDT R, STENNETT M C, HYATT N C, et al. Effects of sintering temperature on the internal barrier layer capacitor (IBLC) structure in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2012, 32(12): 3313–3323.
- [19] LI M, SHEN Z, NYGREN M, et al. Origin(s) of the apparent high permittivity in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics: clarification on the contributions from internal barrier layer capacitor and sample-electrode contact effects[J]. J Appl Phys, 2009, 106(10): 104106.
- [20] LUNKENHEIMER P, FICHTL R, EBBINGHAUS S G, et al. Nonintrinsic origin of the colossal dielectric constants in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [J]. Phys Rev B, 2004, 70(17): 172102.
- [21] RIBEIRO W C, JOANNI E, SAVU R, et al. Nanoscale effects and polaronic relaxation in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ compounds[J]. Solid State Commun, 2011, 151(2): 173–176.
- [22] ADAMS T B, SINCLAIR D C, WEST A R. Influence of processing conditions on the electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(10): 3129–3135.
- [23] LIANG P, CHAO X, YANG Z. Low dielectric loss, dielectric response, and conduction behavior in Na-doped $\text{Y}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics[J]. J Appl Phys, 2014, 116(4): 044101.
- [24] KUM-ONSA P, THONGBAI P, PUTASAENG B, et al. $\text{Na}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Bi}_{1/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: a new giant dielectric perovskite ceramic in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ compounds[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(5): 1441–1447.
- [25] JUMPATAM J, SOMPHAN W, BOONLAKHORN J, et al. Non-ohmic properties and electrical responses of grains and grain boundaries of $\text{Na}_{1/2}\text{Y}_{1/2}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2017, 100(1): 157–166.
- [26] BOONLAKHORN J, SUKSANGRAT P, CHANLEK N, et al. Dielectric properties with high dielectric permittivity and low loss tangent and nonlinear electrical response of sol-gel synthesized $\text{Na}_{1/2}\text{Sm}_{1/2}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ perovskite ceramic[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(13): 5659–5668.
- [27] KOTB H M, AHMAD M M, ANSARI S A, et al. Dielectric properties of colossal-dielectric-constant $\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by spark plasma sintering[J]. Molecules, 2022, 27(3): 779.
- [28] SAENGVONG P, BOONLAKHORN J, CHANLEK N, et al. Effects of sintering conditions on giant dielectric and nonlinear current-voltage properties of TiO_2 -excessive $\text{Na}_{1/2}\text{Y}_{1/2}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4.1}\text{O}_{12}$ ceramics[J]. Molecules, 2022, 27(16): 5311.
- [29] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. Acta Cryst, 1976, A32: 751–767.
- [30] SHAO S F, ZHANG J L, ZHENG P, et al. Microstructure and electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics[J]. J Appl Phys, 2006, 99(8): 08410.
- [31] KOLEV N, BONTCHEV R P, JACOBSON A J, et al. Raman spectroscopy of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [J]. Phys Rev B, 2002, 66(13): 132102.
- [32] YUAN L, HU W, FANG S, et al. CdO-CuO-TiO_2 ternary dielectric systems: subsolidus phase diagram and the effects of Cu segregation[J].

- J Eur Ceram Soc, 2018, 38(15): 4978–4985.
- [33] CAPSONI D, BINI M, MASSAROTTI V, et al. Role of doping and CuO segregation in improving the giant permittivity of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [J]. J Solid State Chem, 2004, 177(12): 4494–4500.
- [34] LU D Y, YUAN L F, LIANG W N, et al. Characterization of oxygen vacancy defects in $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ insulating ceramics using electron paramagnetic resonance technique[J]. Jpn J Appl Phys, 2016, 55(1): 011501.
- [35] GHOSH S, GARCIA V, SINGEWALD K, et al. Cu(II) EPR reveals two distinct binding sites and oligomerization of innate immune protein calgranulin C[J]. Appl Magn Reson, 2018, 49(11): 1299–1311.
- [36] ZHANG H M, XIAO W B. Investigations on the EPR parameters and defect structures due to Jahn–Teller effect for the Cu^{2+} and Ni^{2+} centers in LiNbO_3 [J]. J Alloys Compd, 2018, 745: 586–591.
- [37] 徐源, 付蕾, 张开拓, 等. 晶粒尺寸对 $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 陶瓷介电性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(6): 771–775.
- XU Yuan, FU Lei, ZHANG Kaituo, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(6): 771–775.
- [38] LIU Z, CHAO X, LIANG P, et al. Differentiated electric behaviors of $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by different methods[J]. J Am Ceram Soc, 2014, 97(7): 2154–2163.
- [39] MU C, SONG Y, WANG H, et al. Room temperature magnetic and dielectric properties of cobalt doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics[J]. J Appl Phys, 2015, 117(17): 17B723.
- [40] HU W, LAU K, LIU Y, et al. Colossal dielectric permittivity in (Nb+Al) codoped rutile TiO_2 ceramics: compositional gradient and local structure[J]. Chem Mater, 2015, 27(14): 4934–4942.
- [41] BOONLAKHORN J, KIDKHUNTHOD P, CHANLEK N, et al. Effects of DC bias on dielectric and electrical responses in (Y+Zn) co-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ perovskite oxides[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2016, 28(6): 4695–4701.
- [42] YUAN L, LI L, LI G, et al. An insight into the polarization mechanism of rutile based oxides with a wide doping levels in the $\text{TiO}_2\text{--CuO--TaO}_{2.5}$ ternary system[J]. J Alloys Compd, 2019, 780: 8–16.
- [43] LIU J, DUAN C G, YIN W G, et al. Large dielectric constant and Maxwell–Wagner relaxation in $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [J]. Phys Rev B, 2004, 70(14): 144106.
- [44] OUYANG Y, DENG Y, LI D, et al. Electrical and thermal properties of surface passivated carbon nanotube/polyvinylidene fluoride composites[J]. IET Nanodielectr, 2018, 1(3): 122–126.