

学校编码: 10384

学号: 20720070153463

分类号__密级__

UDC__

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

湿化学合成法制备 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 及其介电机理研究

Preparation of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ by Wet Chemical Synthesis
Method and its Dielectric Mechanism

喻 荣

指导教师姓名: 熊兆贤教授

专业名称: 材 料 学

论文提交日期: 2012 年 6 月

论文答辩时间: 2012 年 6 月

学位授予日期: 2012 年 6 月

答辩委员会主席: __

评 阅 人: __

2012 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为()课题(组)的研究成果，获得()课题(组)经费或实验室的资助，在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。)

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

由于电子线路呈现微型化、高频化的发展趋势,因而要求电子元件的尺寸越来越小,同时要求可靠性高、集成度高且价格低廉。近年来一种新的具有巨介电常数的体心立方钙钛矿结构的材料 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)引起了研究人员的关注。这种材料的研究不仅具有理论上的意义,还在于实际应用方面。搞清 CCTO 巨介电常数的产生机理就显得尤为重要,本文从湿化学合成方法的角度出发,研究了 CCTO 的介电性能方面的问题。与同类研究相比,本文旨在突出研讨 CCTO 中的主要缺陷结构及其分布对其介电性能的影响的重要性。

首先采用 Sol-Gel 方法合成 CCTO 粉体,并分别在空气气氛和纯氧气氛中进行烧结合制备 CCTO 陶瓷样品。实验结果表明纯氧气氛中烧结合 CCTO 陶瓷具有较低的介电常数,较高的晶界电阻率以及线性电流-电压特性。但同时也证实了 CCTO 晶粒具有半导体特性,对气氛不敏感。结合 XPS 分析的结果,铜和钛元素的离子价态及氧空位等缺陷在 CCTO 陶瓷晶界扮演了关键性的角色并对 CCTO 粉体的烧结合性能以及陶瓷的电学性能产生显著影响。说明理解 CCTO 的巨介电常数特性的关键因素与它的缺陷结构及其分布特征有关。

此外,为获得高纯度单相 CCTO 原料,我们还详细讨论了草酸盐共沉淀工艺路线合成 CCTO 粉体方面的问题。并对比研究了不同烧结合制度对 CCTO 陶瓷介电性能的影响。研究发现烧结合过程中,当温度高于一定温度时,CCTO 材料内将产生大量氧空位缺陷和低价态阳离子缺陷。较高的氧空位缺陷浓度使样品具有较高的电导率。并且相对晶粒体相更多的氧空位缺陷被冻结在晶界,使得晶界电导率增加,低频范围的介电常数增大的同时漏导损耗也增大。

在共沉淀合成 CCTO 粉体及气氛烧结合结果的基础上,研究了 B 位改性掺杂 CCTO 陶瓷。分别研究了 Al^{3+} 和 Zr^{4+} 置换 Ti^{4+} 后,CCTO 的结构与介电性能。发现异价离子 Al^{3+} 的置换易导致 CCTO 中的 Cu 组分偏析于晶界,并且在高温液相辅助和高氧空位浓度的作用下迅速烧结合成晶粒粗大的致密陶瓷。与此相反,同价离子 Zr^{4+} 的置换,则降低了粉体颗粒的烧结合活性,降低了晶粒尺寸。当选取适当的取代量,通过补偿或抑制 CCTO 中的氧空位,可以在一定的工艺条件下获得具有良好介电性能的 CCTO 基陶瓷材料。除了

掺杂，本文还研究了熔盐包覆法制备 CCTO/ZT 复合陶瓷及其结构与介电性能。通过调整 CCTO 晶界的化学组成，在一定的工艺条件下也获得了具有较好介电性能的 CCTO 基陶瓷复合材料。

最后，通过分析 CCTO 的缺陷化学过程和结构特征，认为晶粒体相和晶界的相对缺陷化学成分不同。其中，晶粒体相的缺陷结构以 Ca/Cu 反位缺陷为主，而晶界以氧空位缺陷和低价态阳离子为主。从低频范围的弛豫过程与氧空位缺陷的密切关系可以推断跨晶界的导电机理与肖特基型的势垒关联。

关键词：钛酸铜钙；介电性能；湿化学合成法；氧空位缺陷。

Abstract

Due to the development trend of high-frequency of electronic circuits in recent years, the small size, high reliability, high integration of electronic components and low price is required. A new unusual giant dielectric constant of cubic perovskite structure of materials $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) attracted the attention of researchers. Understanding the high dielectric constant mechanism of CCTO is particularly important, not only for theoretical importance but also for practical application. We investigate the dielectric property of the CCTO from a wet chemical synthesis perspective. Different from previous research, this paper wants to emphasize the importance of defects and its distribution in the dielectric property study of CCTO.

This paper first synthesized CCTO powder by Sol-Gel method, and then samples were respectively sintered in air atmosphere and pure oxygen atmosphere. The results demonstrated that the sample sintered in a pure oxygen atmosphere have low dielectric constant, high resistivity and linear current-voltage characteristics. It is confirmed that the semi-conductance of the CCTO grain does not have to rely on losing oxygen and conducting electrons were essentially provided by the cationic defects, such as Cu/Ca anti-site defects. With the results of XPS analysis, elements valence of copper and titanium ion and oxygen vacancies in CCTO ceramic grain boundary played a key role on the sintering process of CCTO powders and on the electrical properties of ceramics samples. In addition, the experiment illustrated that the giant dielectric constant of CCTO characteristics factors related to the characteristics of its defects structure and distribution.

In order to prepare high purity single-phase CCTO materials, the oxalate coprecipitation synthesis route of CCTO powder was detailed studied. The sintering and densification of powder was also discussed. In the sintering process, when the temperature was above a certain temperature, there is larger amount of oxygen vacancies and more low valence state cationic defects in CCTO materials. It can be inferred that the dielectric properties and the dielectric loss in the low frequency is

closely related to the content of the oxygen vacancies. Its concentration changes with the external conditions. Samples with higher concentration of oxygen vacancies have higher conductivity, increasing the conductivity of grain boundaries. So the dielectric constant of CCTO ceramics increases along with the leakage loss.

Based on the experiment results of sintering atmosphere and CCTO powder coprecipitation synthesis, B site doped CCTO ceramics were studied. CCTO ceramics of Al^{3+} or Zr^{4+} substitute on the Ti sites were prepared. The dielectric properties of different samples were studied. We found that the Al doped samples were easily to cause Cu components to segregate. And with the liquid secondary phase of CuO and higher oxygen vacancy concentration, uniform large grains were formed during the densification. On the contrary, the grain size of CCTO decreased with increasing ZrO_2 content. But both of the results illustrated that when doped with the appropriate amount, by compensating or inhibiting the oxygen vacancies in CCTO, We have been able to obtain materials of better dielectric properties. To improve the dielectric properties of CCTO ceramic effectively, this paper also studied the CCTO/ZT composite ceramic by fused salt coating method. Materials of better dielectric properties were also obtained by adjusting the chemical composition of CCTO grain boundaries.

Finally, based on a brief summary of the structure of defects in CCTO, we propose a hypothesis that the chemical compositions of defects in the grain and in the grain boundary are relatively different. Among them, the defects in the grain give priority to the Cu/Ca anti site defects, but in the grain boundary were relatively with oxygen vacancies and low valence state cationic defects.

Keywords: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$; Dielectric property; Wet chemical synthesis; oxygen vacancies.

目 录

摘 要	I
Abstract	III
目 录	V
第一章 绪论	1
1.1 电介质材料物理基础	1
1.1.1 电介质的极化与损耗	1
1.1.2 晶界层电容和压敏电阻介绍	3
1.2 钛酸铜钙的基本特性及其研究现状	6
1.2.1 钛酸铜钙 CCTO 晶体结构特征	6
1.2.2 CCTO 陶瓷的介电特性及其研究现状	8
1.2.3 CCTO 陶瓷的非线性导电特性及其研究现状	12
1.2.4 巨介电常数陶瓷的研究现状	16
1.3 存在的问题与本文研究目的	16
第二章 实验技术与仪器	19
2.1 材料的表征技术	19
2.1.1 X 射线衍射谱	19
2.1.2 扫描电镜	19
2.1.3 EDS 能谱	19
2.1.4 X 射线光电子能谱	19
2.1.5 热分析	20
2.1.6 红外光谱分析	20
2.1.7 瓷体密度的测量	20
2.2 材料的性能测试	21
2.2.1 CCTO 陶瓷的介电性能测试	21
2.2.2 CCTO 陶瓷的 I-V 性能测试	21

第三章 溶胶-凝胶法及氧气氛烧结制备 CCTO 陶瓷的电学性能研究	23
3.1 引言	23
3.2 实验过程	24
3.2.1 实验原料	24
3.2.2 制备工艺	24
3.3 实验结果与讨论	26
3.3.1 陶瓷晶体结构与显微结构	26
3.3.2 CCTO 陶瓷的电学性能	27
3.4 小结	32
第四章 草酸盐共沉淀工艺制备 CCTO 及其介电性能	35
4.1 引言	35
4.2 实验过程	36
4.2.1 实验原料	36
4.2.2 制备工艺	36
4.3 实验结果与讨论	38
4.3.1 制备 CCTO 粉体的影响因素	38
4.3.2 前驱体的预烧温度及相结构分析	42
4.3.3 粉体的烧结行为	46
4.3.4 烧结温度对 CCTO 陶瓷性能的影响	48
4.3.5 两步烧结对 CCTO 陶瓷性能的影响	50
4.3.6 冷却速率对 CCTO 陶瓷性能的影响	56
4.4 小结	61
第五章 B 位掺杂 CCTO 体系的性能研究	63
5.1 引言	63
5.2 实验过程	63
5.3 实验结果与讨论	65
5.3.1 Al 掺杂 $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{O}_{12-8}$ 陶瓷的结构与性能	65

5.3.2 Zr 掺杂 $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的结构与性能	70
5.4 小结	74
第六章 熔融盐包覆法制备 CCTO/ZT 复相陶瓷	75
6.1 引言	75
6.2 实验过程	75
6.2.1 实验原料	75
6.2.2 制备工艺	76
6.3 实验结果与讨论	77
6.3.1 复合粉体合成与表征分析	77
6.3.2 复合陶瓷结构与性能	79
6.4 小结	83
第七章 CCTO 介电性能与氧空位浓度和分布关系探讨	85
7.1 引言	85
7.2 CCTO 晶体的缺陷化学	85
7.3 介电性能与氧空位浓度的关系	86
7.4 介电性能与氧空位分布的关系	93
7.5 小结	93
第八章 总结与展望	95
8.1 总结	97
8.2 展望	98
参考文献	101
已发表和待发表文章	109
致谢	111

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Contents	V
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Dielectric materials physics	1
1.1.1 Dielectric polarization and loss	1
1.1.2 Introduction to grain boundary-layer capacitors and Varistors	3
1.2 Basic characteristics and research status of copper calcium titanate	6
1.2.1 CCTO copper calcium titanate crystal structure	6
1.2.2 CCTO dielectric properties of ceramics and its research status	8
1.2.3 CCTO nonlinear conductivity and its research status of ceramic	12
1.2.4 Research status of giant permittivity ceramic	16
1.3 Problem with this research purposes	16
Chapter 2 Experimental techniques and instruments	19
2.1 Characterization techniques	19
2.1.1 X-ray diffraction spectrum	19
2.1.2 Scanning electron microscopy	19
2.1.3 EDS analysis	19
2.1.4 X-ray photoelectron spectroscopy	19
2.1.5 Thermo analysis	20
2.1.6 FTIR analysis	20
2.1.7 Density measurement of ceramics	20
2.2 The measurement of electric properties	21
2.2.1 The measurement of CCTO ceramic dielectric property	21
2.2.2 The measurement of I-V performance CCTO of ceramics	21
Chapter 3 Electrical properties study of oxygen atmosphere sintering	

CCTO ceramic prepared by sol-gel method	23
3.1 Introduction	23
3.2 Experiment	24
3.2.1 Raw materials	24
3.2.2 Preperation	24
3.2.2.1 Process of powder preparation	24
3.2.2.2 Process of ceramic preperation	25
3.3 Experimental results and discussion	26
3.3.1 Crystal structure and microstructure of ceramic	26
3.3.2 The electric properties of CCTO ceramic	27
3.4 Brief summary	32
Chapter 4 Oxalate coprecipitation preparation of CCTO	35
4.1 Introduction	35
4.2 Experiment	36
4.2.1 Raw materials	36
4.2.2 Preperation	36
4.3 Experimental results and discussion	38
4.3.1 Effect factors for the preparation of CCTO powder	38
4.3.2 Calcination temperature of Precursors and phase structure analysis	42
4.3.3 Sintering behaviors of CCTO powder	46
4.3.4 Effect of sintering temperature on the properties of CCTO ceramics	48
4.3.5 Effect of two step sintering on the properties of CCTO ceramics	50
4.3.6 Effect of cooling rate on the properties of CCTO ceramics	56
4.4 Brief summary	61
Chapter 5 Effect of B-site doping on the properties of CCTO ceramics	63
5.1 Introduction	63
5.2 Experiment	63
5.3 Experimental results and discussion	65

5.3.1 Al doping effect on the structure and properties of $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{O}_{12-8}$ ceramic	65
5.3.2 Zr doping effect on the structure and properties of $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)_4\text{O}_{12}$ ceramic	70
5.4 Brief summary	74
Chapter 6 ZnTiO_3 doping effect on the properties of CCTO/ZT composite ceramics	75
6.1 Introduction	75
6.2 Experiment	75
6.2.1 Raw material	75
6.2.2 The preparation process	76
6.3 Experimental results and discussion	77
6.3.1 Synthesis and characterization of composite powder	77
6.3.2 Structure and property of composite ceramic	79
6.4 Brief summary	83
Chapter 7 The relation between dielectric properties and oxygen vacancies in CCTO	85
7.1 Introduction	85
7.2 Defects chemistry of CCTO	85
7.3 The relation of dielectric properties and oxygen vacancies concentration	86
7.4 The relation of dielectric properties and oxygen vacancies distribution	90
7.5 Brief summary	93
Chapter 8 Conclusions and prospects	95
8.1 Conclusions	93
8.2 Prospects	94
References	99
Publications	109
Acknowledgements	111

第一章 绪论

自 2000 年以来, 一些新的具有巨介电常数的非铁电过渡金属氧化物材料引起科学界的极大关注^[1-3]。这类材料的研究不仅具有理论上的意义, 还在于实际应用方面^[4-9]。由于近年来电子线路呈现微型化、高频化的发展趋势, 因而相关研究在现代微电子技术方面有巨大的应用潜力, 并且这类具有巨介电常数的材料甚至还可能发展为新的以电容为基础的储能装置。

1.1 电介质材料物理基础

1.1.1 电介质的极化与损耗

在电场作用下, 束缚电荷起主要作用的物质, 称为电介质^[10]。在外电场作用下, 电介质的极化是它的一个重要特性。而极化的建立需要经过一定的时间才能达到平衡状态。在交变电场中, 当极化的惯性来不及跟着电场变化, 则会产生介质极化的弛豫现象。电介质的极化和弛豫是电介质物理的基本研究课题, 与物质结构密切相关, 涉及电荷的分布、起伏、带电粒子间的相互作用等。

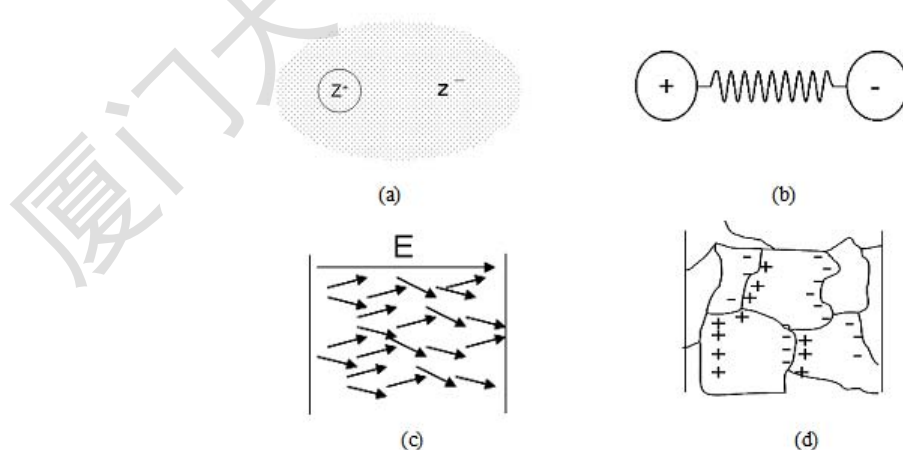


图 1-1 四种极化方式的示意图:

(a)电子位移极化; (b)离子位移极化; (c)偶极矩转向极化; (d)空间电荷极化

根据电介质的物质结构，电介质可以归结为以下四种基本结构(如图 1-1)：(1)原子核外电子云的畸变极化，即电子位移极化；(2)分子中正负离子的相对位移极化，即离子位移极化；(3)分子固有电矩的转向极化；(4)空间电荷极化。

典型固体电介质的极化和测量如图 1-2。在外场作用下，介质的相对介电常数 ϵ_r 是综合地反映这四种微观过程的宏观物理量，它是频率 ω 的函数 $\epsilon_r(\omega)$ 。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。随着交变电场频率的增加，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。首先是空间电荷退出极化机制，接着到 MHz 高频范围偶极子逐渐退出极化机制， ϵ_r 随 ω 迅速降低。电子位移极化、离子位移极化建立的时间都非常短，为 $10^{-14}\sim 10^{-15}\text{s}$ ，在微波频率下不会产生介质损耗而消耗能量，但当晶体中声子之间相互作用的非谐性对某个频率下的电磁波产生吸收时，则会导致固体电介质的谐振式损耗。

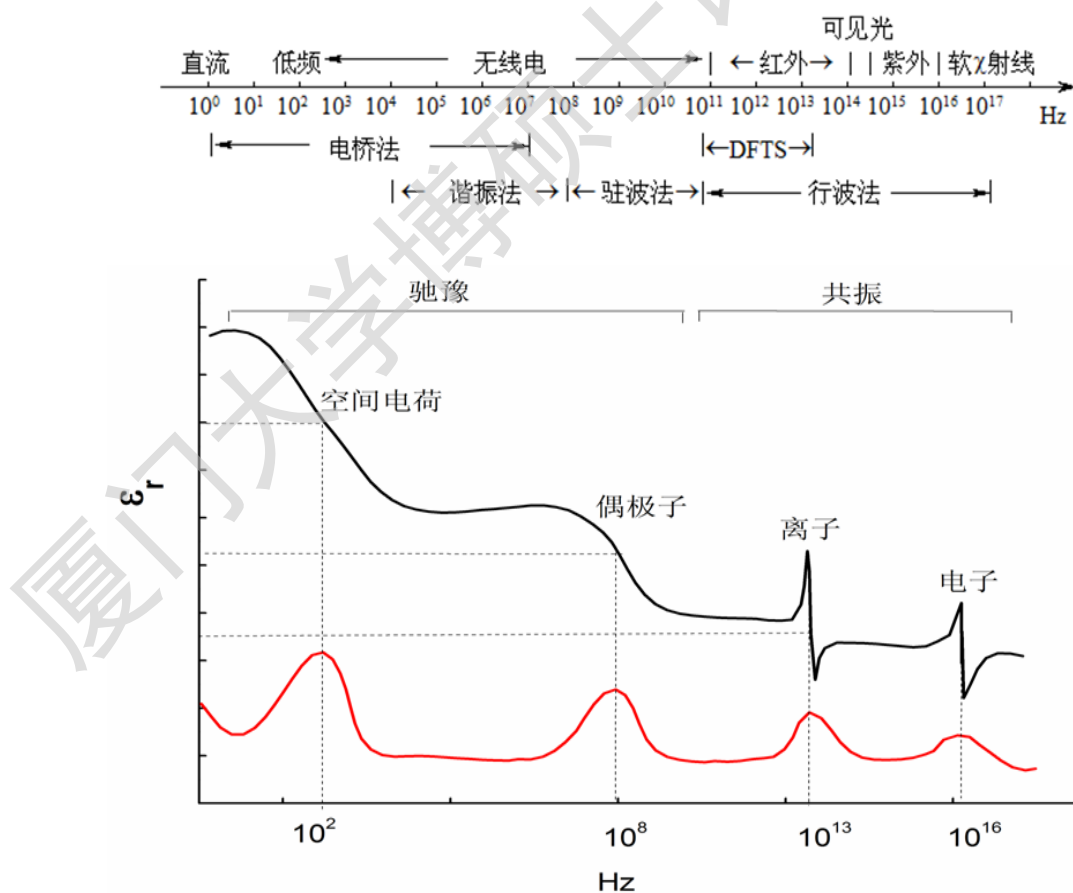


图 1-2 典型固体电介质的极化和测量

损耗宏观上表现为电位移落后于电场相位角，即极化不能及时响应电场的变化。外电场所做的功，只有一部分以电容的形式储存在电介质中，而另一部分则消耗于极化过程并以热的形式耗散。与此极化机制对应的交变电场下介质损耗的机制有三种：

1、漏导损耗，介质不是理想绝缘体，不可避免地存在漏电导(静电场)但漏导引起的介质损耗 $\text{tg}\delta$ 与频率 ω 成反比，产生漏导损耗在频率不太高时，介质中微弱导电产生的漏电流在损耗中占主要地位。

2、弛豫损耗，介质中发生慢极化如空间电荷极化、偶极子取向极化，由于建立时间较长($10^{-4}\sim 10^{-9}$ s)，当电场变化频率超过一定限度时，这些慢极化来不及建立而产生极化滞后现象，介质的极化强度 P 滞后于电场 E ，将消耗一部分能量，形成介质损耗，有慢极化产生的介质损耗是电介质在交变电场中产生的介质损耗的主要部分。

3、共振吸收损耗，离子、电子在振动或转动时产生的谐振式损耗。原子、离子或电子的振动所产生的共振效应，即晶体中晶体声子之间相互作用的非谐性导致对电磁波的吸收而产生的谐振式损耗，它是晶体中无法避免的、可能存在的最低损耗。

1.1.2 晶界层电容和压敏电阻介绍

(1) 晶界层电容

除了单晶材料的行为外，界面在确定功能材料的性能方面也能起到关键作用，甚至界面的结构和成分影响整个系统的性能。比如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，而使其具有很高的表观介电常数^[10-12]。

电容器是用来储存电荷或电能的元件，种类繁多。根据电容器陶瓷使用材料的特点，可以分为温度补偿型、温度稳定型、高介电常数型、半导体系^[13]。其中半导体陶瓷介质是适应电容器微型化的需要而发展起来的介质材料，主要分为表面层型和晶界层型两种结构形式^[14, 15]。

所谓表面型半导体陶瓷电容器是指陶瓷的晶相已半导化，然后使其表面重新氧化而形成很薄的介质层，之后再在瓷片两面烧渗电极而形成电容器。而晶界层型半导体陶瓷电容器则是沿着半导体化的陶瓷的晶粒边界处形成绝缘层，再在瓷片两面烧渗电极，从而构成很多微小电容器的串、并联。这些由 Maxwell-Wagner 界面极化概念发展起来的半导体陶瓷电容器，可以得到巨大的表观介电常数^[16]。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库