

钇离子钙位掺杂对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷材料压敏性能的调控

陈镇平¹, 项会雯^{1,2}, 李涛¹, 张雨¹, 陈鑫¹, 孙新科²

(1. 郑州轻工业学院 物理与电子工程学院, 河南 郑州 450002;

2. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 采用传统固相反应法制备了 $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020, 0.030, 0.040$) 陶瓷样品. 利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜及高压数字源表等测试手段, 对所得样品的微观结构和压敏性能进行了表征, 并分析讨论了晶界势垒变化影响体系压敏性能的原因. 结果表明, 不等价的钇离子(Y^{3+}) 钙位掺杂未引起体系结构相变; 体系晶粒生长与掺杂量有明显的关联, 掺杂改变了样品的致密度及晶界处的化学环境; Y^{3+} 掺杂对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷材料压敏性能有明显的调控作用, 适量掺杂 Y^{3+} ($x = 0.010 \sim 0.020$) 可显著提高样品的非线性系数和压敏电压.

关键词: 钇离子钙位掺杂; $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷材料; 压敏性能; 势垒高度

中图分类号: O482.4 文献标志码: A DOI: 10.3969/j.issn.2095-476X.2015.02.002

Regulation on the non-ohmic properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics material by yttrium ion doping on calcium

CHEN Zhen-ping¹, XIANG Hui-wen^{1,2}, LI Tao¹, ZHANG Yu¹, CHEN Xin¹, SUN Xin-ke²

(1. College of Physics and Electronic Engineering Zhengzhou University of Light Industry Zhengzhou 450002, China;

2. College of Material and Chemical Engineering Zhengzhou University of Light Industry Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The polycrystalline $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020, 0.030, 0.040$) ceramics samples were prepared by traditional solid-state reaction method. The microstructure and non-ohmic properties were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope and the high-voltage digital source-meter. The effect mechanism of the variation in grain boundary barrier on the non-ohmic properties was also discussed. The results presented that there was no phase transition in Y^{3+} -doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ samples, while the grain growth was related to the doping content. Both the density and chemical environment in grain boundary of samples were influenced by doping. The non-ohmic properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics material were modified by Y^{3+} doping, and both non-linear coefficient and breakdown voltage were apparently enhanced by doping with the appropriate content ($x = 0.010 \sim 0.020$).

Key words: yttrium ion doping on calcium; $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics material; non-ohmic property; barrier height

收稿日期: 2015-01-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(11175159); 郑州轻工业学院研究生科技创新项目(01015)

作者简介: 陈镇平(1958—), 女, 安徽省宿州市人, 郑州轻工业学院教授, 主要研究方向为凝聚态物理.

0 引言

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) 是一种具有 ABO_3 型体心立方类钙钛矿结构的化合物, 其中 Ca 原子和 Cu 原子以 1:3 物质的量之比共同占据 A 位, Ti 原子占据 B 位^[1]. CCTO 陶瓷具有电容-压敏双功能特性, 其在较宽温区范围内具有较高的介电常数(约 10^4) 及电流-电压 ($I-V$) 非线性特征^[2-4]. CCTO 因其优良的电性能有望成为应用于电容性信息存储和压敏电阻元器件等微电子领域的功能材料之一, 受到众多研究者的关注. 就其压敏性能而言, CCTO 陶瓷材料的宏观非线性系数并不高, 约为 3^[5]. 然而有研究表明, CCTO 内部两个晶粒之间的非线性系数 (α) 高达 912^[4], 不仅远高于其宏观非线性系数, 也远高于 ZnO ($\alpha > 50$) 等传统压敏电阻材料的非线性系数. 这一奇特的物理现象吸引研究者采用多种技术手段, 调控 CCTO 体系的压敏性能, 如掺杂改性、制备工艺改进等, 同时探究影响 CCTO 压敏性能的微观机理. 根据阻抗分析理论和大量研究结果, CCTO 陶瓷材料内部存在电导不均匀性, 即晶粒半导化和晶界绝缘化, 其中高阻态晶界处形成的静电势垒是影响 CCTO 陶瓷材料压敏性能的主要因素^[4, 6].

掺杂改性是提高材料性能的常用手段之一, 也是研究影响材料物理性能的重要手段. 众多研究者采用离子在不同晶位替代掺杂以期对 CCTO 压敏性能进行调控, J. Jumpatam 等^[7-8] 作了 Mg^{2+} 替代 Cu^{2+} 及 Sr^{2+} 替代 Ca^{2+} 的研究, 发现一些同等价态的离子替代掺杂可以不同程度地提高 CCTO 陶瓷材料的压敏性能. 利用氧化物作为第二相在 CCTO 中掺杂的研究也有报道, L. J. Liu 等^[9] 利用 Y_2O_3 , La_2O_3 等少量稀土氧化物掺杂改变了 CCTO 晶粒和晶界的电输运性能, 从而减小了体系的非线性系数, 提高了其压敏电压. 本文拟选取与 Ca^{2+} 半径接近且不等价的 Y^{3+} 对 CCTO 中的 Ca 位进行离子替代, 以制备出不同掺杂浓度的 $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x = 0 \sim 0.040$) 陶瓷样品, 通过物相、微观形貌表征及压敏性能测试, 研究不同 Y^{3+} 掺杂量对 CCTO 陶瓷材料的微观结构及压敏性能的影响, 并探究其影响机理, 为 CCTO 陶瓷材料的压敏性能研究提供实验例证.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂: CaCO_3 (>99.00%), 天津市大茂化学试

剂厂产; CuO (>99.00%), 北京华腾化工有限公司产; TiO_2 (>99.99%), 天津市风船化学试剂科技有限公司产; Y_2O_3 (99.99%), 国药集团化学试剂有限公司产.

仪器: 769YP-15A 型粉末压片机, 天津市科器高新技术公司产; XS105DU 型电子天平, 上海梅特勒-托利多仪器有限公司产; SJG-16B 型管式电炉, 洛阳神佳窑业有限公司产; XRD-7000S/L 型 X 射线粉末衍射 (XRD) 仪, 津岛国际贸易 (上海) 有限公司产; JSM-7000F 型扫描电子显微镜 (SEM), 捷欧迪拓姆 (上海) 贸易有限公司产; Keithley2410 型高压数字源表, 美国 Keithley 仪器公司产; Agilent4294A 型精密阻抗分析仪, 美国 Agilent 科技公司产.

1.2 制备及表征

样品制备: 将各原料按照化学式 $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x = 0.000, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020, 0.030, 0.040$) 名义计量比进行称量, 将称量好的各组样品在玛瑙研钵中充分研磨 3 h, 使其混合均匀. 然后将以上样品粉末在 950 °C 条件下预烧 12 h, 得到的样品再次进行研磨, 并添加适量聚乙烯醇 (PVA) 作为粉料粘结剂, 然后在约 11 MPa 的压力条件下压制直径约 10 mm, 厚度约 2 mm 的圆形薄片. 将得到的各组圆形薄片在空气中以 1 080 °C 温度烧结 12 h, 并随炉自然冷却至室温. 选取烧结好的样品用细砂纸打磨其表面, 以去除表面氧化层, 使其具有平整均匀的表面, 然后涂上银浆制成电极, 以备测试电流强度-电场强度 ($J-E$) 关系曲线和进行阻抗分析.

结构及性能表征: 用 XRD 对样品的物相结构进行表征, 扫描角度为 20° ~ 70°; 用 SEM 对样品断面的微观形貌进行表征, 放大倍数为 5 000 倍; 用高压数字源表测试样品的 $J-E$ 非线性关系, 电压范围 0 ~ 1 000 V; 用阻抗分析仪检测样品的交流电阻率, 测试频率范围为 40 Hz ~ 5 MHz.

2 结果与讨论

2.1 XRD 图谱分析

图 1 为 $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x = 0.000 \sim 0.040$) 陶瓷样品的 XRD 图谱. 由图 1 可知, 所有样品的主衍射峰均与体心立方结构的 CCTO 标准衍射峰 (PDF No. 21-0140) 吻合, 表明在本实验掺杂浓度

范围内($x=0.005 \sim 0.040$), Y^{3+} 掺杂并未使 CCTO 体系发生明显的结构相变, 除 $x=0.015$ 样品的衍射图谱中存在少量杂峰(如图 1 中* 标示处)外, 其他样品中未发现明显的第二相存在. XRD 结果表明, 大部分掺杂的 Y^{3+} 已进入 CCTO 晶格内部, 与之形成固溶体结构, 少量存在于晶界处的杂相因其含量低于本实验仪器检测精度而未被观察到.

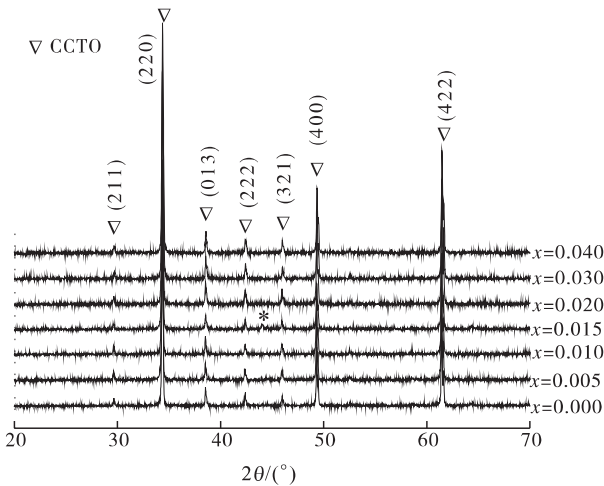


图 1 $Ca_{(1-x)}Y_xCu_3Ti_4O_{12}$ 陶瓷样品的 XRD 图谱

2.2 SEM 形貌分析

图 2 为 $Ca_{(1-x)}Y_xCu_3Ti_4O_{12}$ 陶瓷样品断面的 SEM 图(放大倍数为 5 000 倍). 由图 2 可见, Y^{3+} 掺杂对 CCTO 样品的晶粒生长有较大影响. 未掺杂的 CCTO 样品晶粒生长饱满, 晶界分布清晰, 晶粒大小不均, 尺寸分布在 $3 \sim 7 \mu m$ 范围内(如图 2a)所示. 小掺杂量($x=0.005$)样品晶粒饱满, 平均晶粒尺寸较纯 CCTO 无明显变化, 但粒径分布更均匀(如图 2b)所示; $x=0.010$ 样品部分晶粒间开始出现“粘连”现象(如图 2c)箭头处); 当掺杂量继续增加($x=0.015 \sim 0.020$), 更多的晶粒之间发生“粘连”, 因晶粒间空隙减少, 样品致密度增强(如图 2d) — e)所示). 当掺杂量 $x \geq 0.030$ 时, 样品中出现大量未生长完全的小晶粒, 且晶粒分布疏松, 孔洞增多, 样品致密度下降(如图 2f) — g)所示). 其原因是, 在烧结过程中, 这些大掺杂量样品中因掺杂引起的存在于晶界处的杂质阻碍了晶界的移动, 抑制了晶粒的有效生长.

2.3 压敏性能分析

图 3 为 $Ca_{1-x}Y_xCu_3Ti_4O_{12}$ 陶瓷样品的 $J - E$ 非线性特征关系曲线. 由图 3 可以看出, Y^{3+} 掺杂对于体系压敏性能有明显的调制作用. 对于压敏电阻陶

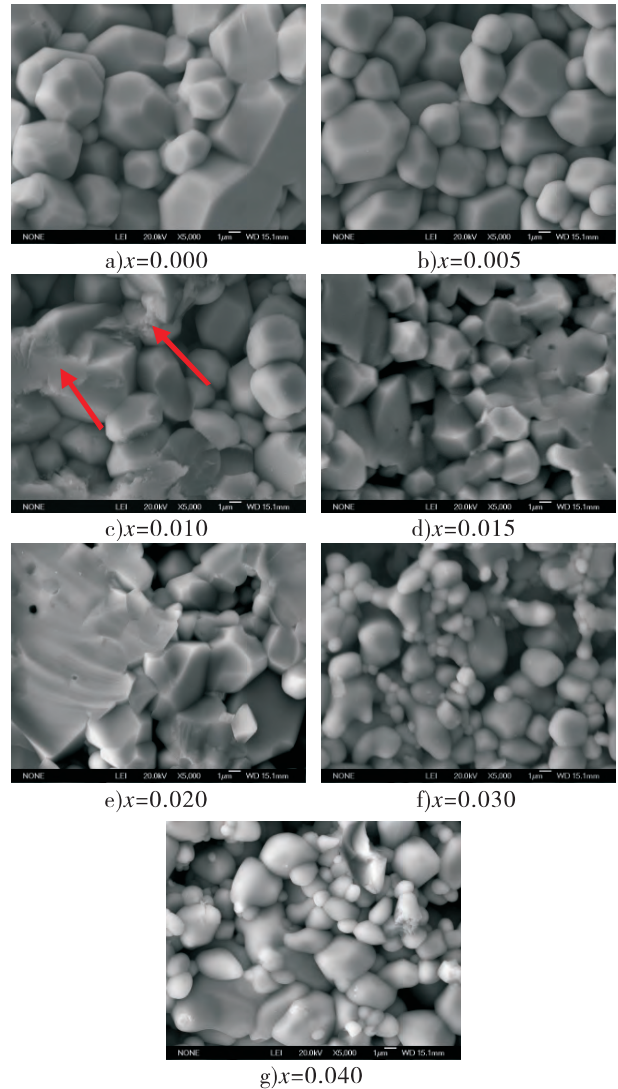


图 2 $Ca_{(1-x)}Y_xCu_3Ti_4O_{12}$ 陶瓷样品断面 SEM 图

瓷材料, 其压敏性能通常由非线性系数 α 和压敏电压 E_b 两个参量来表征, 其中 α 由如下经验公式得到^[10]:

$$I = KV^\alpha \tag{1}$$

$$\alpha = \frac{\lg(I_2/I_1)}{\lg(V_2/V_1)} \tag{2}$$

式①中 I 和 V 分别为测试电流和电压值, K 为常量; 式②中 V_1 和 V_2 分别为电流 I_1 和 I_2 下的电压. 本实验中取 $I_1=0.1 \text{ mA}$, $I_2=1 \text{ mA}$. E_b 定义为电流密度为 1 mA/cm^2 时的电场强度值. 根据 $J - E$ 实验结果和公式②, 计算得到 α 值和 E_b 值见表 1. 由表 1 可知, 掺杂后陶瓷样品的 α 值及 E_b 值较未掺杂样品均有明显提高, 前者的 E_b 值提高了一个数量级, 其中掺杂量 $x=0.010$ 时样品具有最大的 α 值和 E_b 值, 表现出良好的非线性特征. 随着掺杂量的继

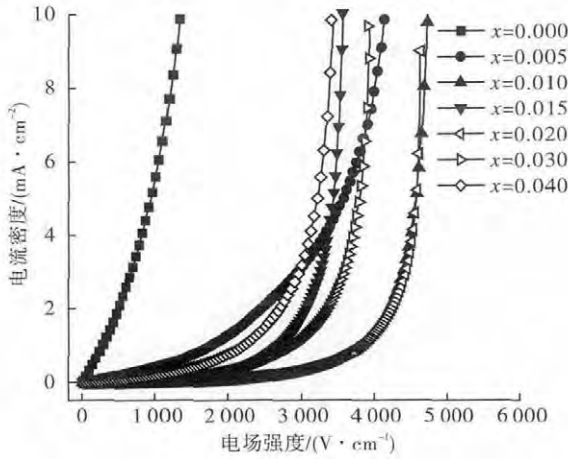


图 3 $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷样品 $J-E$ 非线性特征关系曲线

表 1 $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷样品的非线性系数 α , 压敏电压 E_b 及势垒高度 Φ_B

x	α	$E_b / (\text{V} \cdot \text{cm}^{-1})$	Φ_B / eV
0.000	1.04	268	0.65
0.005	1.24	1 760	0.70
0.010	4.20	3 820	0.82
0.015	3.46	2 690	0.80
0.020	4.05	3 795	0.83
0.030	2.89	2 885	0.78
0.040	1.85	2 202	0.74

续增加 ($x > 0.010$) 样品的 α 值和 E_b 值增幅减小, 但仍高于未掺杂样品。

根据半导体理论, CCTO 陶瓷材料表现出的这种 $J-E$ 非线性响应与样品内部晶界处的肖特基势垒有关, 其关系为^[11]

$$\ln\left(\frac{J}{AT^2}\right) = \left(\frac{\beta}{k_B T}\right) E^{1/2} - \frac{\Phi_B}{k_B T} \quad (3)$$

其中, 理查森常数 $A = 1\,200 \text{ mA} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$, 玻尔兹曼常数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, β 为与势垒宽度有关的常数, Φ_B 为势垒高度, T 为测试温度 (300 K)。

由 $J-E$ 实验结果和公式 (3) 得到各样品的 $\ln\left(\frac{J}{AT^2}\right)$ 与 $E^{1/2}$ 关系曲线如图 4 所示, 通过对图 4 中曲线拟合计算得到势垒高度 Φ_B 值见表 1。对比表 1 中 3 个参数的变化趋势可以看出, 掺杂引起的 Φ_B 值的变化与 α 值的变化具有相似的趋势, 其中 $x = 0.010 \sim 0.020$ 样品具有较大的 Φ_B 值。掺杂样品中 Φ_B 值的变化是由于不等价离子掺杂改变了晶界处的缺陷分布和晶界电阻所致。

Y^{3+} 作为施主离子替代 Ca^{2+} 缺陷方程如下:

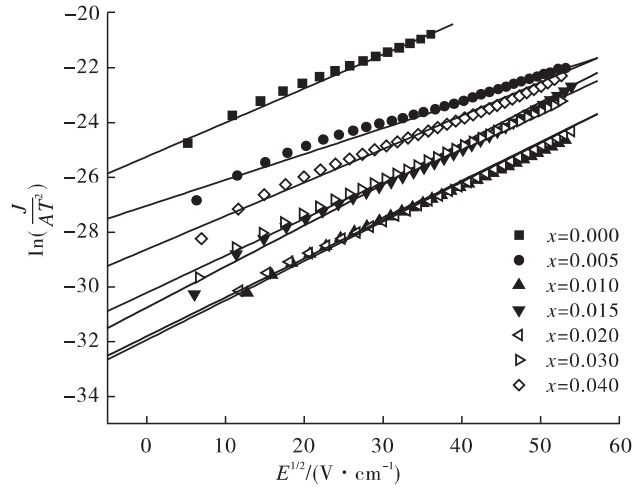
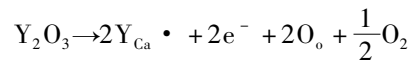


图 4 $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷样品的 $\ln\left(\frac{J}{AT^2}\right)$ 与 $E^{1/2}$ 的关系曲线



在掺杂样品烧结过程中, 施主掺杂形成的多余电子被正常格点上的阳离子俘获成为弱束缚电子, 在一定条件下可作为载流子, 提高晶粒的半导化; 另一方面, 杂质离子 Y^{3+} 在烧结冷却时易在晶界处偏析, 导致晶粒边界与晶界间耗尽层的形成, 这是掺杂后样品晶界势垒高度提高的原因。但过量的 Y^{3+} 积聚会阻碍电子和缺陷离子的形成和输运, 限制晶界势垒的形成, 这是高掺杂量 $x = 0.030 \sim 0.040$ 样品势垒高度低于 $x = 0.020$ 样品、非线性特性减弱的原因。

样品晶界电阻的变化也是影响体系晶界势垒的一个因素。对于晶粒半导化的 CCTO 陶瓷样品, 其在低频下的电阻率主要来自样品内部晶界电阻的贡献, 高频电阻率主要来自晶粒的贡献^[12]。表 2 给出了利用交流阻抗分析得到的样品在 40 Hz 和 5 MHz 下的交流电阻率。由此可知, 掺杂后样品在低频 40 Hz 处的交流电阻率均明显升高, 表明 Y^{3+} 掺杂引起晶界电阻增大, 这也是掺杂引起样品晶界势垒高度增加的一个因素。但掺杂量较大的 $x = 0.030 \sim 0.040$ 样品在低频处具有最大的交流电阻率 (高达 $1\,272 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$), 这是因为掺杂量过多造成样品内部产生了一些大的缺陷空隙, 平均晶粒尺寸减小 (如图 2 所示), 阻碍了晶粒间载流子的传输。在 5 MHz 高频条件下, $x < 0.015$ 样品电阻率变化不明显; $x = 0.015 \sim 0.020$ 样品的电阻率较未掺杂样品降低了约 $30 \Omega \cdot \text{cm}$, 表明该掺杂量能够有效促进晶粒的半导化; 而 $x = 0.030 \sim 0.040$ 样品的交流电

表 2 $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷样品
在特定频率下的交流电阻率

x	40 Hz 下交流 电阻率/($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$)	5 MHz 下交流 电阻率/($\Omega \cdot \text{cm}$)
0.000	377	117
0.005	470	116
0.010	582	122
0.015	809	87
0.020	592	84
0.030	1 272	219
0.040	988	196

阻率明显高于其他样品 , 这与此掺杂范围样品的晶粒生长不完全、平均晶粒尺寸和致密度减小有关。

3 结论

本文采用传统固相反应法制备了 $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0.000, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020, 0.030, 0.040$) 陶瓷样品 , 通过 XRD , SEM 及压敏性能测试 , 研究了 Y^{3+} 掺杂对 CCTO 陶瓷材料物相结构、微观形貌和压敏性能的影响 , 结果如下。

1) 在选取掺杂浓度范围内 , Y^{3+} 掺杂未引起 CCTO 的结构相变 ; 但微观形貌与掺杂量之间存在关联 : 少量掺杂 $x=0.005$ 时 , 对晶粒生长影响不明显 ; $x=0.010 \sim 0.020$ 时 , 样品致密度增强 ; $x=0.030 \sim 0.040$ 时 , 晶粒尺寸减小 , 晶粒间空隙增多。

2) 压敏性能测试结果表明 , 掺杂样品的 α 值和 E_b 值较未掺杂样品有明显提高 , 掺杂量 $x=0.010$ 时样品的 α 值及 E_b 值达到最大值 , 分别为 4.20 和 3 820 V/m , 表明适量的 Y^{3+} 掺杂可有效改善 CCTO 陶瓷材料的压敏性能。

3) 利用不等价离子掺杂引起的结构缺陷和晶界势垒变化分析了影响体系压敏性能的原因 : 掺杂样品压敏性能的提高是由于 Y^{3+} 不等价掺杂改变了 CCTO 陶瓷样品晶界处的缺陷分布 , 使晶界电阻增大 , 有效提高了晶界势垒高度 , 宏观上表现为压敏性能的提高。

参考文献:

[1] Bochu B , Deschizeaux M N , Joubert J C , et al. Synthèse et

caractérisation d' une série de titanates pérovskites iso-types de $[\text{CaCu}_3](\text{Mn}_4)\text{O}_{12}$ [J]. Journal of Solid State Chemistry , 1979 , 29(2) : 291.

[2] 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]. Journal of Solid State Chemistry , 2000 , 151(2) : 323.

[3] Homes C C , Vogt T , Shapiro S M , et al. Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide [J]. Science Magazine , 2001 , 293(5530) : 673.

[4] Chung S Y , Kim I D , Kang S J L. Strong nonlinear current-voltage behavior in perovskite-derivative calcium copper titanite [J]. Nature Materials , 2004 , 3(11) : 774.

[5] 曹蕾 , 刘鹏 , 周剑平 , 等. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}\text{-MgTiO}_3$ 陶瓷的介电性能与 $I-V$ 非线性特征 [J]. 物理学报 , 2011 , 60(3) : 689.

[6] Ponce M A , Ramirez M A , Schipani F , et al. Electrical behavior analysis of n -type $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thick films exposed to different atmospheres [J]. Journal of the European Ceramic Society , 2015 , 35(1) : 153.

[7] Jumpatam J , Putasaeng B , Yamwongn T , et al. A novel strategy to enhance dielectric performance and non-ohmic properties in $\text{Ca}_2\text{Cu}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [J]. Journal of the European Ceramic Society , 2014 , 34(12) : 2941.

[8] Li T , Liu D W , Dai H Y , et al. Effect of defect on the nonlinear and dielectric property of $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics synthesized by sol-gel process [J]. Journal of Alloys and Compounds , 2014 , 599: 145.

[9] Liu L J , Fang L , Huang Y M , et al. Dielectric and nonlinear current-voltage characteristics of rare-earth doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics [J]. Journal of Applied Physics , 2011 , 110(9) : 094101.

[10] 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]. Physical Review B , 2004 , 70(17) : 172102.

[11] Zang G Z , Zhang J L , Zheng P , et al. Grain boundary effect on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics [J]. Journal of Physics D: Applied Physics , 2005 , 38(11) : 1824.

[12] Adams T B , Sinclair D C , West A R. Characterization of grain boundary impedances in fine- and coarse-grained $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics [J]. Physical Review B , 2006 , 73(9) : 094124.