

Study of the Dielectric Properties of $Ti_{1-2x}Al_xNb_xO_2$ Ceramics

Xingbo Wu, Kai Liu, Yalong Sun, Juan Xie, Shoulin Gu

College of Physics, Optoelectronics and Energy, Soochow University, Suzhou Jiangsu
Email: 20134208070@stu.suda.edu.cn

Received: Nov. 1st, 2016; accepted: Nov. 14th, 2016; published: Nov. 22nd, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

In this work, the (Al + Nb) co-doped anatase TiO_2 ceramics were prepared by conventional solid phase sintering, and the concentrations were 0.5%, 1%, 2% and 5%, respectively. The optimized annealing conditions for (Al + Nb) co-doped TiO_2 ceramics were 1500°C for 10 h under air atmosphere and the concentration was 2%. According to the sample's analysis of the microstructure, element, valence, different temperature of dielectric properties, we find that the structure of ceramics transforms from anatase phase structure into rutile phase structure, and all the ceramics have very high density. Their dielectric properties have a very good frequency and temperature stability. The primary origin of the observed colossal dielectric permittivities apparent in our ceramics is not fundamentally related to surface barrier layer capacitor (SBLC) effect and grain boundary effect. Electron-pinned defect-dipoles effect is responsible for the excellent CP properties observed in (Al + Nb) co-doped TiO_2 .

Keywords

Doped TiO_2 Ceramic, Thin Film, Dielectric Properties

$Ti_{1-2x}Al_xNb_xO_2$ 陶瓷介电性质的研究

吴星波, 刘 凯, 孙亚龙, 谢 娟, 古寿林

苏州大学物理与光电·能源学部, 江苏 苏州
Email: 20134208070@stu.suda.edu.cn

收稿日期: 2016年11月1日; 录用日期: 2016年11月14日; 发布日期: 2016年11月22日

摘要

本文通过传统的固相烧结法制备了一系列(AI+NB)共掺杂锐钛矿TiO₂陶瓷,浓度分别为0.5%,1%,2%和5%,摸索出了拥有优异介电性能的掺杂TiO₂陶瓷最佳制备条件:掺杂量 $x = 0.02$ 时,在1500℃温度下空气气氛中烧结10 h。通过对样品的微观结构、元素以及价态分析、介电温度谱等方面的研究,实验发现Ti_{1-2x}Al_xNb_xO₂陶瓷由锐钛矿型结构转变为金红石相结构;具有很高的致密性;陶瓷的介电性能有很好的频率稳定性以及温度稳定性;表面势垒层电容效应与晶界效应引起的界面极化效应均不是引起巨介电的主要原因,优异介电性能的主要因素来自于电子钉扎缺陷偶极子效应。

关键词

掺杂TiO₂陶瓷,薄膜,介电性质

1. 引言

随着微电子技术和产业的发展,小型化和集成化成为微电子器件的特征[1] [2]。于是高介电常数材料在微电子器件中,特别是在动态随机存储器(DRAM)中有着广泛的应用前景。高介电常数材料一般具有大于1000的介电常数,近年来,人们找到了几种具有高介电常数的材料,如掺杂有钙钛矿的BaTiO₃ [3] [4] [5],它有高于5000的介电常数,但是这么高的介电常数只能在其很窄的相变温度附近才可以得到;CaCu₃Ti₄O₁₂(CCTO) [6] [7] [8]被研究的比较多,它的介电常数高于10,000,主要来源于其本身的晶界效应(IBLC)和电极接触效应,但其有比较高的介电损耗;Li-doped NiO [9]也有高于10,000的介电常数,但是也具有比较高的损耗。最近,一种新的高介电常数低介电损耗陶瓷材料被Hu [10]等人发现,金红石TiO₂(R)共掺杂有In₂O₃与Nb₂O₅时,具有10,000以上的介电常数的同时具有5%左右的损耗,并且具有很好的频率(100 Hz~1 MHz)、温度(25 K~450 K)稳定性,此研究非常有利于DRAM的发展与应用。作者提出的电子钉扎缺陷偶极子效应理论,合理地解释了Ti_{1-2x}In_xNb_xO₂陶瓷的优异介电性能机制。Li [11]等人通过对(In₂O₃ + Nb₂O₅)共掺TiO₂陶瓷的I-V曲线研究发现,陶瓷由导电的晶粒与绝缘的晶界共同组成,晶界电容效应也在Ti_{1-2x}In_xNb_xO₂巨介电陶瓷中起着重要的作用。Ti_{1-2x}In_xNb_xO₂巨介电材料的出现,有望解决传统高介电材料的许多缺点,如稳定性差、损耗高等问题,因此,在高储能电容器、高密度存储设备等领域显现出极大的应用优势。基于Al₂O₃相较于In₂O₃比较便宜,并且都处于第三主族,离子半径与Ti⁴⁺很相近,因此我们用Al₂O₃和Nb₂O₅共掺杂于锐钛矿TiO₂(A)中,探索制备工艺,通过一系列仪器(X射线衍射仪,扫描电子显微镜,拉曼光谱仪,HP4294A阻抗分析仪,HP4284LCR电桥和美国JANIS低温制冷系统等)的测试研究其是否也具有优异的介电性能,并探究其机制。

2. 实验方法

本实验采用传统固相烧结法制备Ti_{1-2x}Al_xNb_xO₂陶瓷。主要步骤有:配料-混合球磨-预烧-成型-烧结[12]等5个环节,具体方法如下:

1) 配料

配料是将需要原料按一定比例称量的过程。配方确定后,必须按配方称量各种原料和进行必要计算。按照计算结果,便可进行称料。本工作中,Mettler Toledo公司生产的PB230-N型电子称作为原料的称量仪器,称量精确度为0.001克。将高纯度的锐钛矿TiO₂(A相99.8%)、Al₂O₃(99.99%)与Nb₂O₅(99.99%)粉末按化学计量计算后称量配料。分别配置 $x = 0.5\%$ 、 1% 、 2% 与 5% 摩尔质量的Ti_{1-2x}Al_xNb_xO₂粉末。

2) 混合球磨

混合球磨的机械有：球磨机、气流机、砂磨机和粉碎机等，球磨机和砂磨机是使用最多的。在本实验中，球磨机完成原料的混合。为了减少杂质的混入，我们采用尼龙球磨罐、玛瑙球。将适量的无水乙醇加入到称量原料中，然后在球磨机上球磨 24 小时。最后，将球磨好的原料、无水乙醇倒入烧杯，放进烘箱使其烘干，温度设定为 80 度，保温 8 小时，取出烘箱中的烧杯，把烘干的粉料取出待用。

3) 预烧

预烧的过程是化学合成过程。进行预烧有三个目的：第一，除去挥发性杂质和水分；第二，可以降低烧结时体积的缩小；第三，使氧化物反应形成所需要的固溶体。从理论上说，较高的温度是有益的，因为它会使原料更充分的反应，但如果温度太高，它会使粉料太硬，难以研磨。所以，选取的预烧温度要适中。本实验中，我们将经球磨后烘干的原料放在烧结炉中在 1100 度的温度下预烧 4 个小时。

4) 成型

成型是将造粒好的粉末倒入模具，在直接压力的作用下形成一定的形状的方法。成型前首先需要造粒，将一定量的粘合剂(如浓度为 7% 的聚乙烯醇水溶液)加入陶瓷原料细粉中，制成成较粗粒度(约 60 目左右)、含一定水分、具有良好流动性的团粒，便于陶瓷坯料的压制成型。陶瓷粉料的大小，应尽可能小，但太细不利于成型。因为粉粒越细，就越易团聚，流动性越差，成型时填充模型不均匀，空洞易形成，导致致密度不高的坯体。成形坯体和烧结体的质量受造粒过程的影响很大，因此成形过程的关键是造粒过程。本实验中采用的单向加压成型法。为保证坯体质量，需要控制好成形压力、保压时间与加压速度等工艺参数。本实验中我们是在 40 MPa 的压力下干压成 20 mm 的圆片，保压时间为 10 min。

5) 烧结

将圆片坯体加热至略低于反应熔化温度并保温一段时间，再自然冷却至室温热处理的工艺称之为烧结。样品放在高温烧结炉中，在空气气氛下烧结。烧结过程有升温、保温和降温等几个阶段，其中有两个重要参数：烧结温度和保温时间。烧结温度和烧结时间对烧结陶瓷的性能有很大的影响。本实验中，我们将圆片在 1500 度下焙烧 10 个小时，即可得到我们需要的陶瓷样品。

3. 结果分析

从图 1 可以看出，所有样品均为多晶结构，并且都有很好的结晶度。TiO₂ 烧结前所有的晶相均为锐钛矿相(A 相)，与典型的四方结构 TiO₂(A)PDF 卡(PDF: 21-1272)相匹配。在 1500 度烧结后，即使掺杂 5% 的高掺杂样品，也由锐钛矿相(A 相)转变为纯净的金红石相(R 相)，四方结构 TiO₂(R)与 PDF 卡(PDF: 21-1276)相匹配。所有的样品中均没有发现其它的二次项多晶物或杂相(Al₂O₃、Nb₂O₅ 相等)，由此可见低于 5% 的 Al、Nb 掺杂量对于我们的陶瓷的物相组成基本没有影响。Al³⁺离子的半径为 67.5 pm，Nb⁵⁺离子的半径为 78 pm，Ti⁴⁺离子的半径为 74.5 pm，所有样品中的部分 Ti⁴⁺离子被 Al³⁺和 Nb⁵⁺很好的替代。

拉曼光谱也可以很好的证实陶瓷的晶体结构，金红石 TiO₂ 中有四种拉曼特征峰：分别为 B_{1g}(143 cm⁻¹)，E_g(447 cm⁻¹)，A_{1g}(612 cm⁻¹)和 B_{2g}(826 cm⁻¹) [13]。B_{1g}(143 cm⁻¹)拉曼峰是 O-Ti-O 键的变角振动峰，A_{1g}(612 cm⁻¹)是 Ti-O 的伸展方式。而 E_g(447 cm⁻¹)特征峰和氧空位有关[14]。如图 2 所示，我们的样品中出现了金红石 TiO₂ 所有的拉曼特征峰[15]，再一次证明了用传统的固相烧结的方法合成的所有 TiO₂ 样品均是纯金红石相，这与之前我们用 XRD 测试的结论一致。

从图 3 我们可以清楚的看到，各组分的陶瓷晶粒都已经完全生长，晶界清晰可见，它们的晶粒大小均在 10 um~50 um 之间，晶粒大小差别不大，在所有的样品中无气孔和孔洞，说明我们的样品陶瓷有良好的致密性。

为了进一步了解 Ti_{0.96}Al_{0.02}Nb_{0.02}O₂ 陶瓷的化学元素的价态以及可能存在的极化机制，我们对样品进

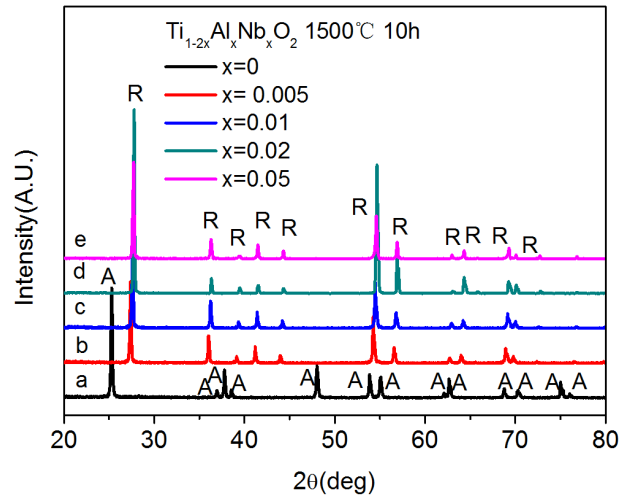


Figure 1. The XRD patterns for (a) the $\text{TiO}_2(\text{A})$ powder and (b-e) the sintered (1500°C) $\text{Ti}_{1-2x}\text{Al}_x\text{Nb}_x\text{O}_2$ ($x = 0.005, 0.01, 0.02, 0.05$) ceramics

图 1. (a) 为 $\text{TiO}_2(\text{A})$ 粉末的 XRD 图, (b)-(e) 分别为 $\text{Ti}_{1-2x}\text{Al}_x\text{Nb}_x\text{O}_2$ ($x = 0.005, 0.01, 0.02, 0.05$) 1500 度烧结后陶瓷的 XRD 图

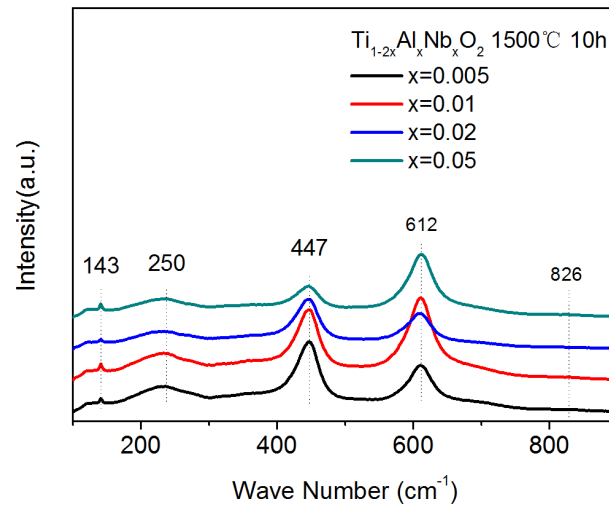


Figure 2. Raman spectra of the different $\text{Ti}_{1-2x}\text{Al}_x\text{Nb}_x\text{O}_2$ ($x = 0.005, 0.01, 0.02, 0.05$) ceramics. The dotted lines (143 cm^{-1} , 250 cm^{-1} , 447 cm^{-1} , 612 cm^{-1} and 826 cm^{-1}) indicate the Raman mode of rutile phase

图 2. 不同浓度 $\text{Ti}_{1-2x}\text{Al}_x\text{Nb}_x\text{O}_2$ ($x = 0.005, 0.01, 0.02, 0.05$) 烧结陶瓷的拉曼光谱。虚线(143 cm^{-1} , 250 cm^{-1} , 447 cm^{-1} , 612 cm^{-1} , 826 cm^{-1})代表代表金红石相的拉曼活性模图

行抛光后做了 XPS 分析测试。图 4 为 $\text{Ti}_{0.96}\text{Al}_{0.02}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ 烧结陶瓷的 XPS 结果。Al 2p 的电子束缚能是 73.8 eV , 如图 4(a)所示, 表明 Al^{3+} 离子存在于样品中。人们普遍认为, Al^{3+} 作为受主杂质, 取代 Ti^{4+} 离子以后, 晶格的电荷分布将会受到破坏, 为了保持电荷平衡, 需要氧空位的补偿, 如以下方程:



此外, 较高的烧结温度(在此为 1500 度)也容易造成氧缺失, 对于产生氧空位也有一定的贡献作用[16]。

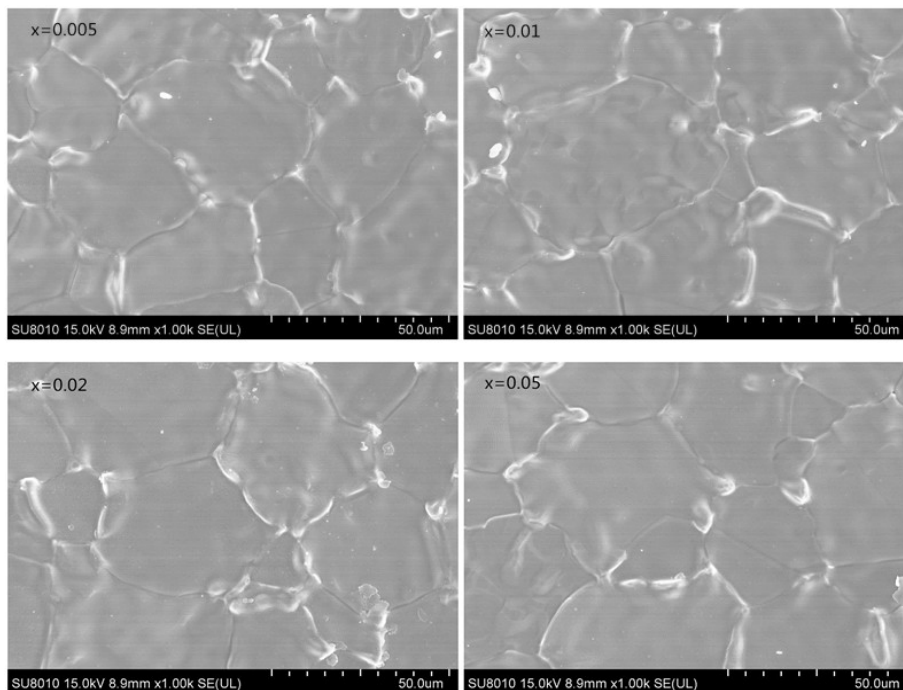


Figure 3. SEM images for the different $Ti_{1-2x}Al_xNb_xO_2$ ($x = 0.005, 0.01, 0.02, 0.05$) ceramics after sintering

图 3. 不同浓度 $Ti_{1-2x}Al_xNb_xO_2$ ($x = 0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05$) 烧结陶瓷表面的 SEM 图

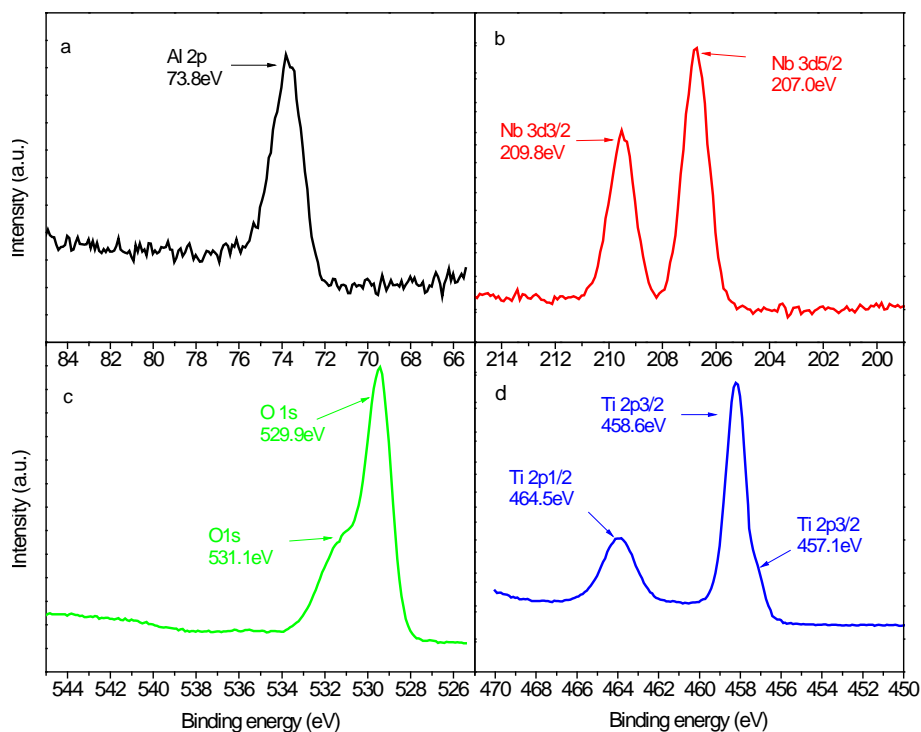
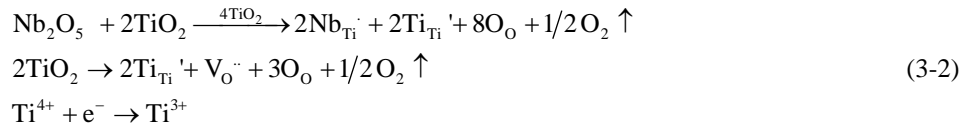


Figure 4. The valence state for the $Ti_{0.96}Al_{0.02}Nb_{0.02}O_2$ ceramic after sintering. (a) Al 2p, (b) Nb 3d, (c) O 1s, and (d) Ti 2p. The peak positions and their splitting values are also labeled in each image

图 4. $Ti_{0.96}Al_{0.02}Nb_{0.02}O_2$ 烧结陶瓷的价态图(a) Al 2p, (b) Nb 3d, (c) O 1s 和(d) Ti 2p。峰的位置以及数值在图中已经标出

图 4(b)是 Nb 3d 电子的束缚能, 3d5/2 和 3d3/2 分别为 207.0 eV 和 209.8 eV。自旋轨道分裂差为 2.8 eV, 与 Nb⁵⁺单独掺杂 TiO₂ 陶瓷的分裂差相吻合[17] [18] [19]。由此可见, Nb 以+5 价态存在于我们的样品中。图 4(c)为 (Al + Nb)共掺 TiO₂ 陶瓷的 O 1s 的 XPS 曲线, 由图可见, 该峰呈现非对称结构, 529.9 eV 主峰位置对应于八面体金红石相 TiO₆ 的 Ti-O 键[19], 同时我们可以看到, 在高峰(531.1 eV)处还有一个很强的肩峰, 因为我们的样品中不存在杂相, 所以我们认为有可能是由氧空位引起的[20]。图 4(d)为 Ti 2p 轨道的电子能谱, 我们可以清楚的看到有 3 个峰, 主峰 Ti 2p3/2 和 Ti 2p 1/2 的电子束缚能分别是 458.6 eV 和 464.5 eV, Ti 2p3/2 结合能与金红石 TiO₂(2p3/2 458.5 eV)一致, 另外自旋轨道分裂差为 5.9 eV 与金红石 TiO₂(5.7 eV)相一致[19], 这个值有细微的差别是因为 Al、Nb 元素的引入。除此之外, 我们还看到在低端能(457.1 eV)处还存在一个 Ti 2p3/2 的伴峰, 因此, 图 4(d)的结果表明 Ti 离子以 Ti⁴⁺与 Ti³⁺的混合价态存在。在 (Al + Nb)共掺 TiO₂ 样品中 Ti⁴⁺转化为 Ti³⁺的原因归因于引进的 Nb⁵⁺破坏了原始晶格的电荷平衡或者氧空位, 使 Ti⁴⁺离子诱导成为 Ti³⁺离子, 方程如下:



Nb⁵⁺代替 Ti⁴⁺带一个正电荷, 为了保持电荷平衡, 周围的 Ti⁴⁺得到一个电子变成 Ti³⁺离子。Al³⁺代替 Ti⁴⁺离子带一个负电荷需要相应的正电荷补充来使 Ti⁴⁺去保持+4 价态, 为了保持电荷平衡就需要一些氧空位的存在。带正电荷的氧空位和 (Nb⁵⁺)_{Ti} 都可以与带负电荷的 (Al³⁺)_{Ti}' 和 (Ti³⁺)_{Ti}' 形成复杂的电偶极子, 这些电子电偶极子缺陷是大量的, 并且均匀的分布于陶瓷中, 所以样品具有如此大的介电常数; 额外的束缚电子被这些缺陷电偶极子簇紧紧的限制着, 而不能做远距离的跳跃传导, 这导致了在外部电场的作用下在很宽的频率范围内仍然保持着较低的介电损耗。

由图 5(a)可知, 随着温度的升高, 陶瓷的介电常数也随之增大, 损耗却随着减少。当烧结温度到达 1500℃后, 介电常数不再增大, 此时, 损耗也降至最低, 基本维持在 5%左右。介电常数增大的原因可能因为[21]随着温度的升高, 缺陷偶极子簇与电荷增多; 但这些电荷受到缺陷偶极子簇的限制不能自由移动, 所以损耗才不会升高, 反而降低一些。从图 5(b)中可以看到, 随着烧结时间的增加, 介电常数也会随之增大, 而损耗变化不大。当烧结时间延长到 10 h 时, 介电常数基本不再增大。延长烧结时间会产生更多的缺陷偶极子簇和空间电荷, 这可能是介电常数增加的原因[21]。进一步延长烧结时间, 介电常数和损耗都不再有明显的变化。由图 5(c)可知, 在没有掺杂杂质时, 介电常数是最小的, 1 MHz 时有 354, 其值略大于未烧结的纯 TiO₂(~120)介电值, 可能是因为高温烧结(在此为 1500 度)会产生一定的氧空位[16], 使其介电常数稍微增大。当掺杂 Al、Nb 时, 即使是掺杂很少的浓度, 其介电常数也会大大的增加, 同时介电损耗得到有效的抑制。例如 Al、Nb 各掺杂 0.5%时, 其介电常数达到 10,000, 损耗基本在 5%左右, 在 100 KHz 时介电损耗最小为 3.7%。随着 Al、Nb 掺杂浓度的不断提高, 其介电常数也会不断的增大, 当掺杂的浓度达到 2%时, 介电常数在 1MHz 达到 20,000 以上, 介电损耗基本不变, 基本维持在 5%上下。继续增加掺杂的浓度, 我们可以清楚的看到, 其介电性能基本保持不变, 这有可能是因为当掺杂浓度超过 2%时, Al³⁺、Nb⁵⁺等替代离子已经基本饱和, 不再取代 Ti⁴⁺离子。综上所述, 在 1500℃的高温下烧结 10 h 的 Ti_{0.96}Al_{0.02}Nb_{0.02}O₂ 陶瓷为最佳样品。

由表面势垒层电容或者晶界效应引起的界面极化可以很大程度上影响介电常数, 这是广为大家所接受的[21]。实际上, 这样一种解释已经很好地解释了 CCTO [6] [7] [8]和 LSNO 的巨介电常数。同时, 众所周知, 厚度和物质的表面粗糙度也对界面极化效应做出贡献从而影响介电性能[21]。因此, 所有用来测量介电性能的样品在测试前都用 1200 目砂纸抛光, 使厚度为 3 mm。因此, 介电性能的任何差异应该是由样品的不同制备条件所决定的, 而不是外部因素例如厚度、表面粗糙度等因素造成的。为了探索表面

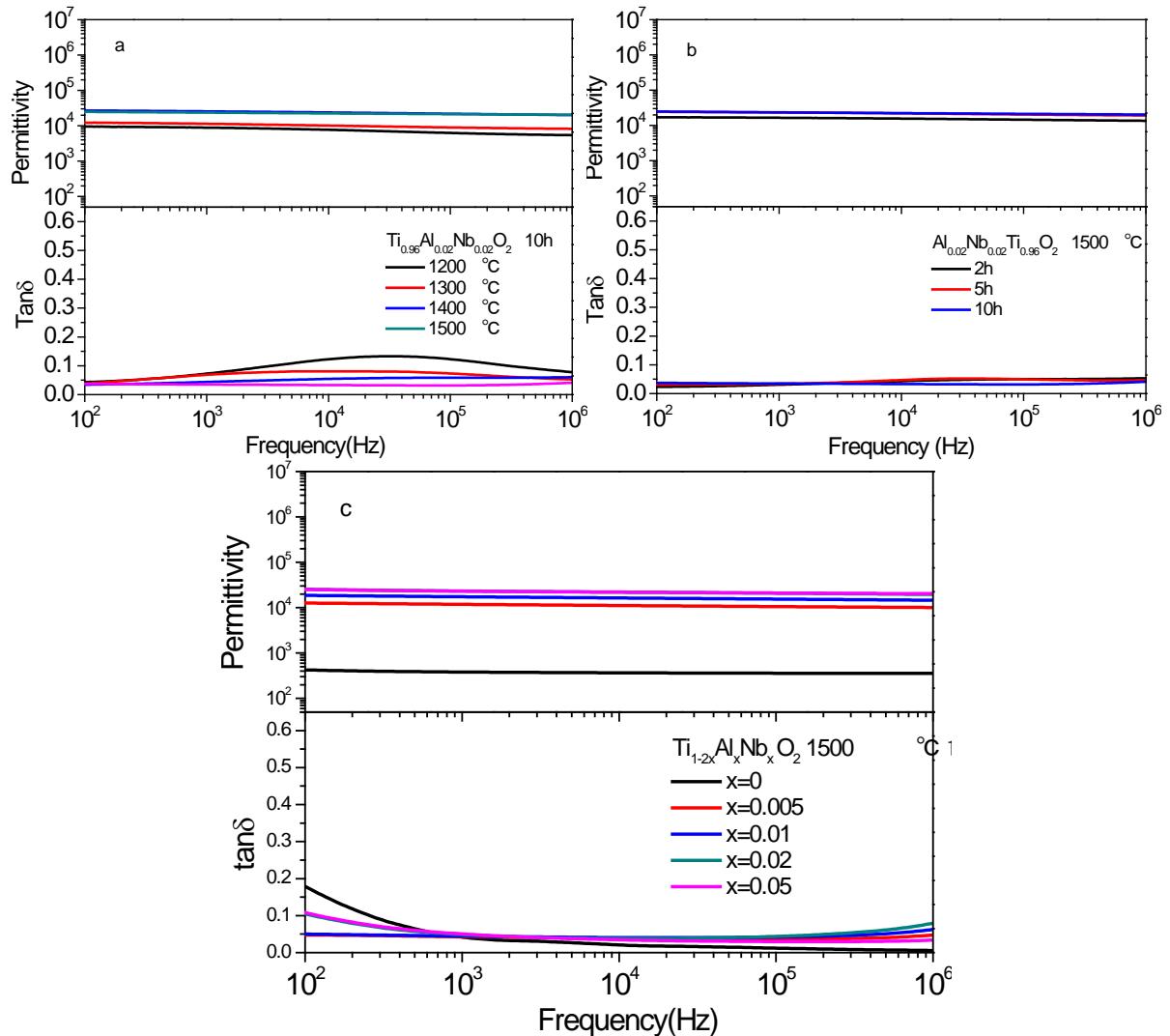


Figure 5. Dielectric properties of (a) $\text{Ti}_{0.96}\text{Al}_{0.02}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ ceramic sintered for 10 h at different temperatures (b) $\text{Ti}_{0.96}\text{Al}_{0.02}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ ceramic sintered for different sintering time at 1500 °C and (c) $\text{Ti}_{1-2x}\text{Al}_x\text{Nb}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05$) ceramics sintered for 10 h at 1500 °C

图 5. (a) $\text{Ti}_{0.96}\text{Al}_{0.02}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ 在不同温度下烧结 10 h 的介电性能图, (b) $\text{Ti}_{0.96}\text{Al}_{0.02}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ 在 1500 °C 下烧结不同时间陶瓷的介电性能图, (c) 不同掺杂浓度的 $\text{Ti}_{1-2x}\text{Al}_x\text{Nb}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05$) 在 1500 °C 烧结 10 h 的陶瓷的介电性能图

势垒层电容效应在巨大介电中的影响, 样品表面分别做了金电极和银电极作为测试。如图 6 为 $\text{Ti}_{0.96}\text{Al}_{0.02}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ 在 1500 度烧结陶瓷表面涂有不同电极随频率变化的介电性能。从图中我们可以清楚的看到, 当电极由 Au 电极变为银浆电极时, 介电减少了 25% 左右, 在 100 Hz (1 MHz) 从 33,245 (25,552) 降到 25,118 (19,547)。实验数据表明: 当采用不同电极时, 介电常数的变化可以证明表面势垒层电容效应确实存在, 但是, 我们观察到的介电常数的变化, 与在 CCTO 和 LSNO 样品中的情况不是同一个数量级, 在上述两种材料中, 分别采用银电极和金电极的样品, 介电常数的改变是 10 倍到 20 倍[22] [23] 的变化。对于 CCTO 和 LSNO, 大量的移动电荷例如空间电荷、长程电子、或者弛豫极化子存在于陶瓷内, 引起了表面势垒层电容效应[24]。在我们的 $\text{Ti}_{0.96}\text{Al}_{0.02}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ 样品中观察到的 SBLC 效应尽管存在, 但并不是引起陶瓷具有如此巨大介电常数的主要因素。

为了更进一步探索由晶界效应引起的界面极化的可能性, 我们在直流偏压下测试了介电性能。测试

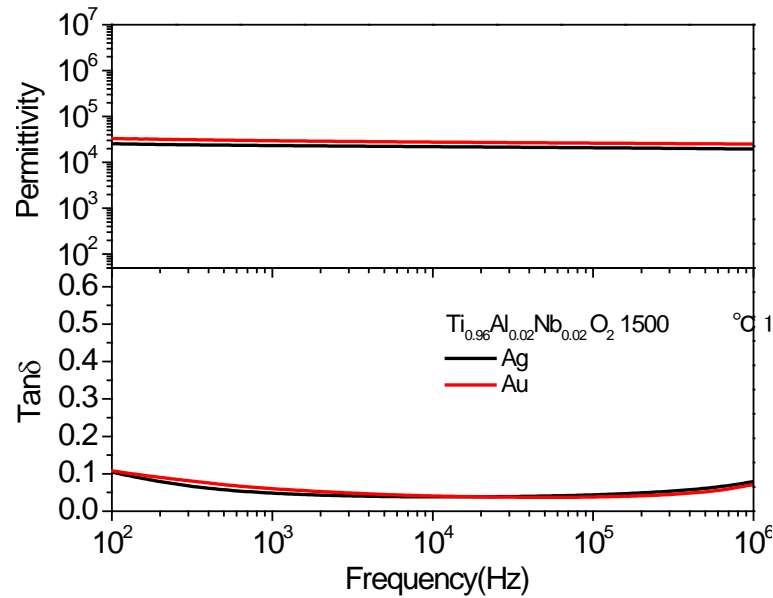


Figure 6. Frequency-dependent dielectric properties of $\text{Ti}_{0.96}\text{Al}_{0.02}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ ceramic when Ag and Au electrodes were used for the dielectric measurements
图 6. $\text{Ti}_{0.96}\text{Al}_{0.02}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ 烧结陶瓷表面涂有不同电极(Ag 和 Au)时随频率变化的介电性能

的样品是 $\text{Ti}_{0.96}\text{Al}_{0.02}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ 在 1500 度烧结 10 h 的陶瓷, 电极为银浆电极。图 7 为在 1 KHz 和 1 MHz 时直流偏压(-10 V~+10 V)对介电性能的影响。从结果来看, 在两种测试频率下介电与损耗都没有明显的随偏压而变化。在 1 KHz 时, 当直流偏压施加时, 损耗轻微的增加, 但是增幅低于 10%。这种增加可能来源于受限制的空间电荷。它和晶界、界面极化主宰的系统不同, 那里大量的空间电荷集中在晶界, 当提供一个很小的直流偏压时引起了介电和损耗的显著增加。 $\text{Ti}_{0.96}\text{Al}_{0.02}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ 样品中, 由晶界效应引起的界面极化是很微弱的。因此我们认为, $\text{Ti}_{0.96}\text{Al}_{0.02}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ 样品中的高介电常数的主要起源不是由晶界引起的界面极化效应所主导的。

介电温度谱, 即介电常数对温度的函数关系是十分重要的实验研究, 往往在介电相变或其他结构的微变化时, 介电常数往往出现异常。从图 8 中我们可以清楚的看到, $\text{Ti}_{0.96}\text{Al}_{0.02}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ 样品在很宽的温度范围内(25 K~450 K)都保持稳定的高介电常数和很小的介电损耗, 即介电性能很少受温度的影响, 样品有很好的温度稳定性, 这有利于器件的稳定。当温度低于 25 K, 我们可以看到, 介电损耗有明显的介电弛豫, 相应的介电常数减小, 并随着测试频率的增加, 损耗峰往高温区域移动。这与之前 CCTO、 $\text{Ti}_{1-2x}\text{In}_x\text{Nb}_x\text{O}_2$ 的温度介电行为相似[7] [10]。我们认为有可能是当温度降到超低温区域(小于 25 K)时, 偶极子缺陷簇和束缚电荷被低温环境所冻结, 因此引起了介电常数的减小和损耗峰的出现[10]。当温度高于 450 K 时, 我们可以明显的看到高温介电弛豫, 可以单单归因于 Maxwell-Wagner 界面极化[10]。在 450 K 以上, 热激活占主导作用, 引起了界面弛豫, 导致介电常数和介电损耗的增大。

4. 结论

本工作中, 我们通过传统的固相烧结法制备了一系列锐钛矿 TiO_2 共掺杂的 $\text{Ti}_{1-2x}\text{Al}_x\text{Nb}_x\text{O}_2$ ($x = 0.005, 0.01, 0.02, 0.05$) 陶瓷, 摸索出了拥有优异介电性能的掺杂 TiO_2 陶瓷最佳制备条件: 发现当掺杂量 $x = 0.02$ 时, 在 1500°C 温度下空气气氛中烧结 10 h 时 $\text{Ti}_{1-2x}\text{Al}_x\text{Nb}_x\text{O}_2$ 陶瓷具有最佳的介电性能, 介电常数达到 20,000, 介电损耗在 5% 左右。通过对样品的物相及晶体结构分析、微观结构、陶瓷的元素以及价态分

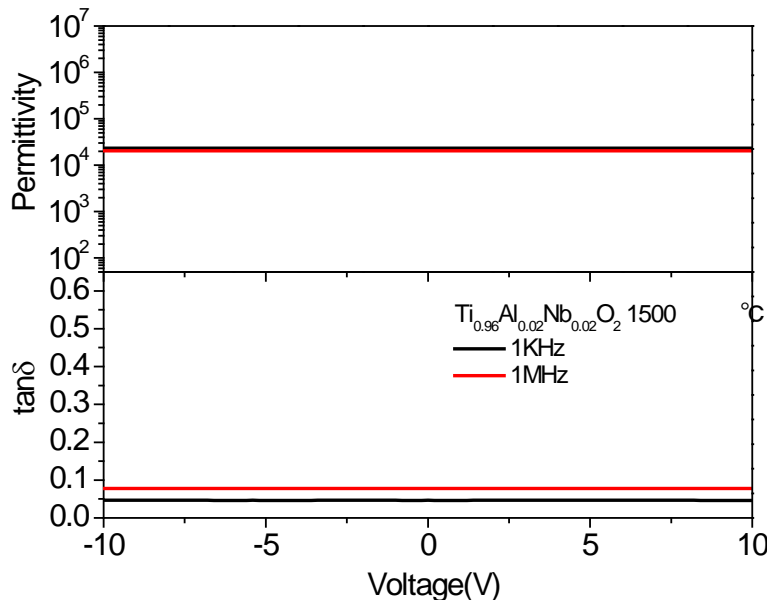


Figure 7. The relationship between the applied DC voltages (-10 V~+10 V) and the dielectric properties of $\text{Ti}_{0.96}\text{Al}_{0.02}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ ceramic measured at 1 kHz and 1 MHz, respectively

图 7. 在 1 KHz 和 1 MHz 处 $\text{Ti}_{0.96}\text{Al}_{0.02}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ 陶瓷的介电性能与所加直流偏压(-10 V~+10 V)之间的关系图

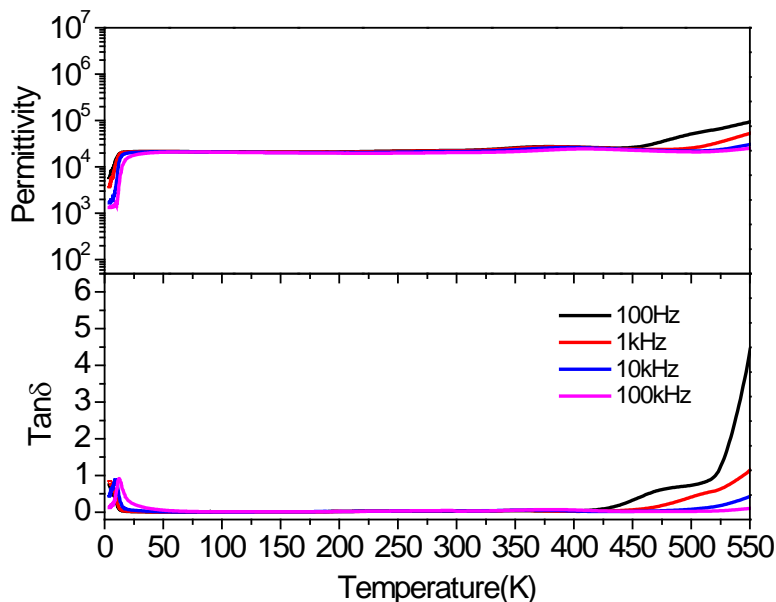


Figure 8. Dielectric properties of $\text{Ti}_{0.96}\text{Al}_{0.02}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ ceramic as a function of temperature (5 K to 550 K).

图 8. $\text{Ti}_{0.96}\text{Al}_{0.02}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ 样品在不同温度下(5 K~550 K)的介电性能图

析、介电温度谱等多方面的分析,发现 $\text{Ti}_{1-2x}\text{Al}_x\text{Nb}_x\text{O}_2$ 陶瓷由锐钛矿型结构转变为金红石相结构;具有很高的致密性;陶瓷在很长的频率(100 Hz~1 MHz)范围内以及很宽的温度(25 K~450 K)范围内有很高的稳定性;表面势垒层电容效应与晶界效应引起的界面极化效应均不是引起巨介电的主要原因,优异介电性能的主要原因源于电子钉扎缺陷偶极子效应。 $\text{Ti}_{1-2x}\text{Al}_x\text{Nb}_x\text{O}_2$ 巨介电低损耗陶瓷的合成有望解决传统高介电

材料的许多缺点,如稳定性差、损耗高等问题,因此在高储能电容器、高密度存储设备等领域显现出极大的应用优势,非常有利于电子技术和产业的发展。

基金项目

本论文感谢国家自然科学基金(51272166)的资助;感谢苏州大学的资助。

参考文献 (References)

- [1] Krohns, S., *et al.* (2011) The Route to Resource-Efficient Novel Materials. *Nature Materials*, **10**, 899-901. <http://www.nature.com/nmat/journal/v10/n12/abs/nmat3180.html> <https://doi.org/10.1038/nmat3180>
- [2] Homes, C.C. and Vogt, T. (2013) Colossal Permittivity Materials: Doping for Superior Dielectrics. *Nature Materials*, **12**, 782-783. <http://infrared.phy.bnl.gov/pdf/homes/2013/nmat3744.pdf> <https://doi.org/10.1038/nmat3744>
- [3] Choi, B.S., Lin, S.T., Duh, J.G. and Chang, R.P.H. (1989) Equivalent Circuit Model in Grain-Boundary Barrier Layer Capacitors. *Journal of the American Ceramic Society*, **72**, 1967-1975. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06008.x/abstract> <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06008.x>
- [4] Heywang, W. (1971) Semiconducting Barium Titanate. *Journal of Materials Science*, **6**, 1214-1224. <http://link.springer.com/article/10.1007/BF00550094> <https://doi.org/10.1007/BF00550094>
- [5] Fujimoto, M. and Kingery, W.D. (1987) Potassium Grain Boundary Segregation and Site Occupancy in SrTiO₃ Ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, **68**, 169. <http://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.26.L2065>
- [6] Li, J., Subramanian, M.A., Rosenfeld, H.D., Jones, C.Y., Toby, B.H. and Sleight, A.W. (2004) Clues to the Giant Dielectric Constant of CaCu₃Ti₄O₁₂ in the Defect Structure of "SrCu₃Ti₄O₁₂". *Chemistry of Materials*, **16**, 5223-5225. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm048345u> <https://doi.org/10.1021/cm048345u>
- [7] Ramirez, A.P., Subramanian, M.A., Gardel, M., Blumberg, G., Li, D., Vogt, T. and Shapiro, S.M. (2000) Giant Dielectric Constant Response in a Copper-Titanate. *Solid State Communications*, **115**, 217-220. https://www.researchgate.net/publication/223480623_Giant_Dielectric_Constant_Response_a_Copper-Titanate [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(00\)00182-4](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(00)00182-4)
- [8] Homes, C.C., Vogt, T., Shapiro, S.M., Wakimoto, S. and Ramirez, A.P. (2001) Optical Response of High-Dielectric-Constant Perovskite Related Oxide. *Science*, **293**, 673-676. <http://science.sciencemag.org/content/293/5530/673> <https://doi.org/10.1126/science.1061655>
- [9] Wu, J., Nan, C.W., Lin, Y. and Deng, Y. (2002) Giant Dielectric Permittivity Observed in Li and Ti Doped NiO. *Physical Review Letters*, **89**, 217601. <http://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.89.217601> <https://doi.org/10.1103/physrevlett.89.217601>
- [10] Hu, W.B., Liu, Y., Withers, R.L., Frankcombe, T.J., Noren, L., Snashall, A., Kitchin, M., Smith, P., Gong, B., Chen, H., Schiemer, J., Brink, F. and Wong-Leung, J. (2013) Electron-Pinned Defect-Dipoles for High-Performance Colossal Permittivity Materials. *Nature Materials*, **12**, 821-826. <http://www.nature.com/nmat/journal/v12/n9/abs/nmat3691.html>
- [11] Li, J.L., Li, C., Yang, G., Xu, Z. and Zhang, S.J. (2015) Evidences of Grain Boundary Capacitance Effect on the Colossal Dielectric Permittivity in (Nb + In) Co-Doped TiO₂ Ceramics. *Scientific Reports*, **5**, Article No. 8295. <http://www.nature.com/articles/srep08295> <https://doi.org/10.1038/srep08295>
- [12] 山东大学物理系, 主编. 压电陶瓷生产工艺. 济南: 山东大学出版社, 1974.
- [13] Swamy, V., Muddle, B.C. and Dai, Q. (2006) Size-Dependent Modifications of the Raman Spectrum of Rutile TiO₂. *Applied Physics Letters*, **89**, Article ID: 163118. <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/89/16/10.1063/1.2364123>
- [14] Gajović, A., Stubičar, M., Ivanda, M. and Furić, K. (2001) Raman Spectroscopy of Ball-Milled TiO₂. *Journal of Molecular Structure*, **563-564**, 315-320. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286000007900> [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(00\)00790-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(00)00790-0)
- [15] Porto, S.P.S., Fleury, P.A. and Damen, T.C. (1967) Raman Spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂, FeF₂, and MnF₂. *Physical Review*, **154**, 522-526. <http://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.154.522> <https://doi.org/10.1103/PhysRev.154.522>
- [16] Li, J.L., Li, F., Zhuang, Y.Y., Jin, L., Wang, L.H., Wei, X.Y., Xu, Z. and Zhang, S.J. (2014) Microstructure and Dielectric Properties of (Nb + In) Co-Doped Rutile TiO₂ Ceramics. *Journal of Applied Physics*, **116**, Article ID: 074105. <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/116/7/10.1063/1.4893316> <https://doi.org/10.1063/1.4893316>
- [17] Dacca, A., Gemme, G., Mattera, L. and Parodi, R. (1998) XPS Analysis of the Surface Composition of Niobium for

- Superconducting RF Cavities. *Applied Surface Science*, **126**, 219-230.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433297007903>
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00790-3](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00790-3)
- [18] Morris, D., Dou, Y., Rebane, J., Mitchell, C.E.J., Egdell, R.G., Law, D.S.L., Vittadini, A. and Casarin, M. (2000) Photoemission and STM Study of the Electronic Structure of Nb-Doped TiO₂. *Physical Review B*, **61**, Article ID: 13445.
<http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.61.13445>
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.13445>
- [19] Erdem, B., Hunsicker, R.A., Simmons, G.W., Sudol, E.D., Dimonie, V.L. and El-Aasser, M.S. (2001) XPS and FTIR Surface Characterization of TiO₂ Particles Used in Polymer Encapsulation. *Langmuir*, **17**, 2664-2669.
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la0015213>
- [20] Harvey, S.P., Mason, T.O., Gassenbauer, Y., Schafrank, R. and Klein, A. (2006) Surface versus Bulk Electronic/Defect Structures of Transparent Conducting Oxides: I. Indium Oxide and ITO. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **39**, 3959-3968.
<https://www.scholars.northwestern.edu/en/publications/surface-versus-bulk-electronicdefect-structures-of-transparent-co>
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/18/006>
- [21] Hu, W.B., Lau, K., Liu, Y., Withers, R.L., *et al.* (2015) Colossal Dielectric Permittivity in (Nb + Al) Codoped Rutile TiO₂ Ceramics: Compositional Gradient and Local Structure. *Chemistry of Materials*, **27**, 4934-4942.
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.chemmater.5b01351>
- [22] Zhu, Y., Zheng, J.C., Wu, L., *et al.* (2007) Nanoscale Disorder in CaCu₃Ti₄O₁₂: A New Route to the Enhanced Dielectric Response. *Physical Review Letters*, **99**, Article ID: 037602.
<http://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.99.037602>
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.037602>
- [23] Ferrarelli, M.C., Sinclair, D.C., West, A.R., *et al.* (2009) Comment on the Origin(s) of the Giant Permittivity Effect in CaCu₃Ti₄O₁₂ Single Crystals and Ceramics. *Journal of Materials Chemistry*, **19**, 5916-5919.
<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2009/jm/b910871h#!divAbstract>
<https://doi.org/10.1039/b910871h>
- [24] Deshpande, S.K., Achary, S.N., Mani, R., Gopalakrishnan, J. and Tyagi, A.K. (2011) Low-Temperature Polaronic Relaxations with Variable Range Hopping Conductivity in FeTiMO₆ (M = Ta, Nb, Sb). *Physical Review B*, **84**, Article ID: 064301. <http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.84.064301>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: app@hanspub.org