

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.12.007

巨介电材料的研究进展

孙春莲^{1*}, 张 靓², 张明顺², 郁 倩², 赵飞文³

(1. 新乡职业技术学院, 河南 新乡 453006; 2. 安徽工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243000; 3. 江苏星源电站冶金设备制造有限公司, 江苏 靖江 214500)

摘要: 随着电子工业的发展, 为了满足电容器、存储器、谐振器、滤波器等重要电子器件的高性能化和尺寸微型化的需求, 高介电常数材料越来越引起人们的重视。研制出新型的高介电常数材料, 在宽频、宽温范围内, 既具备高介电常数和低介质损耗, 又有良好的频率和温度稳定性, 是高容量电容器发展的需要。本文对现有的介电材料进行总结, 并揭示了其巨介电机理。

关键词: 巨介电材料; 高介电常数; 低介质损耗; 研究进展

中图分类号: TB34, TM283

文献标识码: A

Research Progress on Giant Dielectric Materials

SUN Chunlian^{1*}, ZHANG Liang², ZHANG Mingshui², YU Qian², ZHAO Feiwen³

(1. Xinxiang Vocational and Technical College, Xinxiang 453006, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243000, China; 3. Jiangsu Xingyuan Power Plant & Metallurgical Equipment Manufacturing Co Ltd., Jinjiang 214500, China)

Abstract: With the development of the electronics industry, in order to meet the high performance and size miniaturization of important electronic devices such as capacitors, memories, resonators, filters, etc., the high dielectric constant materials have attracted more and more attention. The development of a new high dielectric constant material, which has high dielectric constant, low dielectric loss, good frequency and temperature stability in the wide frequency range and wide temperature range, is necessary to the development of the high capacity condenser. This article summarizes the existing dielectric materials and reveals their giant dielectrics mechanism.

Keywords: giant dielectric materials; high dielectric constant; low dielectric loss; research progress

电介质材料作为微电子器件的基础材料, 其主要在电容器和存储器方面有所应用。随着微电子器件微型化和高度集成化的发展趋势, 对电介质材料要求更高的介电常数、更小的能量损耗以及频率和温度的稳定性。通常将介电常数大于 1000 的介质材料称为巨介电常数材料。Cheng^[1]等人大致比

较了几类巨介电材料的介电性能, 如图 1 所示, 其中纵坐标为介电常数, 横坐标为介电损耗。可以看出, 巨介电材料的发展追求更高的介电常数和更低的介电损耗, 但实际中的电介质材料通常不能同时满足两者, 越高的介电常数通常伴随着越高的介电损耗, 这是由于在外加电场作用下材料的极化强度

收稿日期: 2019-06-27

修回日期: 2019-11-17

通信作者: 孙春莲, email: suncl1972@163.com

越大,意味着材料内部阻碍其极化的行为也会变强,即损耗会随之变大。尽管如此,研究者们通过掺杂改性等方式对巨介电常数材料进行研究,以期得到巨介电的同时进一步的降低介电损耗。目前为止,人们已经发现了很多具有巨介电常数的电介质材料,本文将对这些巨介电材料进行简单分类介绍。

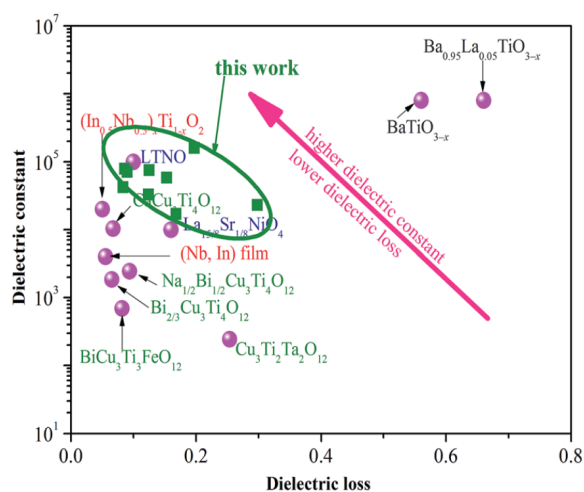


图1 不同介电材料的性能比较

1 Ba(Pb)TiO₃材料

钙钛矿结构的BaTiO₃、PbTiO₃是典型的铁电材料。1941年, Thurnauer^[2]首次观察到BaTiO₃在居里温度附近具有异常介电常数($\epsilon_r \sim 10^4$)。图2是BaTiO₃的结构及介电常数随温度的变化曲线^[3]。当温度高于居里温度 T_c 时, BaTiO₃为立方结构, Ba²⁺位于立方体的顶角, 而Ti⁴⁺位于中心, 其中6个氧离子位于各个面的中心, 与中心Ti⁴⁺形成TiO₆八面体; 当温度低于居里温度时, Ti⁴⁺和Ba²⁺离子向上移位, 而O²⁻向下移动, 形成四方结构。这种离子定向的移动使正负离子中心不再重合, 产生了一种永久偶极子, 进而表现出铁电性, 铁电体的自发极化使BaTiO₃具有巨介电性能。如图2(b)图所示, BaTiO₃在 T_c 附近具有约 10^4 的巨介电常数, 但是低于 T_c 时, 介电常数急剧减少, 温度对BaTiO₃的介电性能影响很大。其中掺杂是提高BaTiO₃温度稳定性最有效的方法。Yao等^[4]利用传统固相法制备了Nb₂O₅掺杂的0.9B-TiO₃-0.1(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃陶瓷, 结果表明, 陶瓷的介电

性能与Nb₂O₅的含量有关, 随Nb₂O₅掺杂量的增加, Nb元素在晶粒和晶界不均匀分布, 这导致微观结构的不均匀性, 使陶瓷的铁电性减弱, 增加了材料的温度稳定性, 但是介电常数有所下降。Li等^[5]把CoO掺入BaTiO₃陶瓷中, 发现Co进入晶格取代Ti原子, 抑制了铁电相的生成, 使BaTiO₃的自发极化减弱, 从而提高了BaTiO₃的温度稳定性。Lu等^[6]利用Ca和La共掺杂BaTiO₃陶瓷, 成功制备了(Ba_{1-x}La_x)(Ti_{1-x/2}Ca_{x/2})O₃陶瓷, 其中Ca取代A位Ti原子, La取代B位Ti原子, 从而使氧空位大量减少, 氧空位和电子被束缚在晶格中, 进而使BaTiO₃的介电常数得到提高, 降低介电损耗。虽然掺杂等方法有助于提高其稳定性, 但是BaTiO₃温度稳定性仍然不能满足实际应用的要求。之后人们在Pb基铁电体材料如Pb_{1-3x/2}La_xTiO₃、Pb(Zr, Ti)O₃等发现巨介电性能, 其巨介电主要发生在相变附近且温度稳定性非常差, 并且Pb元素对人体有毒。这两种材料对温度的依赖性极大限制了其在电子器件的应用。

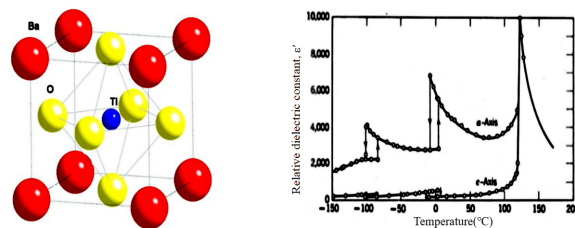


图2 BaTiO₃的结构及介电常数随温度的变化曲线

2 NiO基陶瓷

Nan等^[7]报道了Li、Ti共掺杂NiO陶瓷具有巨介电性能, 其室温介电常数高达 10^3 数量级。2005年, Lin等^[8-9]对NiO基陶瓷的巨介电性来源进行了探索, 研究表明该材料的巨介电来源于晶界层陶瓷电容效应(GBLC), 他们认为Li的掺入使Ni的化合价发生改变, 形成半导的晶粒, 而Ti包覆在Ni的周围会形成绝缘的核层。他们发现NiO基陶瓷介电性能的骤然下降, 应该归因于热激发的弛豫过程而非热驱动的晶体相变。同时, 在(Li、Al)、(Li、Zr)、(Li、Si)共掺NiO陶瓷中也发现了类似的介电现象^[10]。

3 类钙钛矿型材料

Subranmanian 等^[11]发现 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) 材料拥有超高介电常数, 其介电常数在室温下高达 1.2×10^4 , 且在温度 100~600 K 之间基本保持不变, 具有良好的温度和频率稳定性。但当温度低于 100 K 时, CCTO 的介电常数瞬间下降至 10 左右, 并且伴随较高的损耗峰。研究者最初认为是 CCTO 的结构相变引起的这种介电突变。Ramirez^[12]通过中子粉末衍射及拉曼散射技术对晶体进行分析, 数据表明 CCTO 在 $T=100$ K 和 35 K 时仍然保持立方结构, 晶体结构并没有发生变化。目前关于温度低于 100 K 时 CCTO 介电常数急剧下降还没有合理的解释。除了具有优异介电性能, CCTO 还具有显著的非线性特性, Chung 等^[13]发现 CCTO 的非线性系数高达 912, 远高于传统 ZnO 压敏材料 ($\alpha \sim 80$), 高的非线性系数有望用于电子开关及浪涌电压保护器件方面。虽然 CCTO 的介电常数及非线性系数都比较大, 但是 CCTO 的介电损耗相对较高, 较高的介电损耗限制了其在电子器件的实际应用。目前研究者主要从以下两个方面对 CCTO 进行研究: (1) 关于巨介电的起源; (2) 如何降低 CCTO 的介电损耗。

关于 CCTO 巨介电的起源一直存在争议, CCTO 的巨介电机理分为两类: 本征机制和非本征机制。研究者对本征机制研究得出的矛盾结论使研究者对本征机制产生怀疑, 后来人们开始从非本征机制来探索巨介电的起源。Sinclair 等^[14]采用交流阻抗谱对 CCTO 的介电性能进行分析, 发现 CCTO 中存在非均质结构, 即由半导体晶粒和绝缘晶界组成, 而且晶粒和晶界电导率相差很大, 在外加电场下, 绝缘晶界的静电势垒很高, 使电荷在晶粒边界大量聚集, 最后形成由晶粒-晶界-晶粒组成的无数多个小电容, 无数个小电容串联或并联在一起形成巨介电, 该效应称为内部阻挡层电容模型 (IBLC)。Li 等^[15]研究了电极对 CCTO 陶瓷介电性能的影响, 分别在陶瓷样品上镀制金、银不同的电极, 结果发现不同电极下陶瓷样品的介电性能差别很大, 他们认为电极与样品之间存在了界面势垒, 界面中的耗尽层是巨介电的来源。Prakash 等^[16]研究了厚度对陶

瓷试样介电性能的影响, 发现陶瓷表面层与内部不均质结构, 随着厚度的减少, 介电常数反而增加, 介电损耗不断减少, 他们认为表面阻挡层模型 (SBLC) 是其巨介电的来源。截止目前, 研究者普遍认可的是 IBLC 模型, 但是单晶 CCTO 的巨介电不适合用 IBLC 模型解释, 同时 IBLC 模型只是在一定频率范围内, 晶粒或晶界占主导地位时, 定性的分析 CCTO 的介电性能。

研究者从不同的角度分析了巨介电的来源, 不管是内部阻挡层模型还是表面层模型, 二者都属于空间电荷极化, 所以 CCTO 会存在较高的介电损耗。人们也通过各种方法降低 CCTO 的介电损耗, 目前广泛应用的方法是离子掺杂, 离子掺杂的目的是提高晶界势垒, 进而降低介电损耗。Sun 等^[17]利用溶胶-凝胶法成功制备 Zr 掺杂 CCTO 陶瓷, 结果表明 Zr 掺杂明显改善了其介电性能, 当掺杂量为 5% 时, 介电常数高达 2×10^4 , 介电损耗 0.026。Rani 等^[18]通过传统固相法制备了 (Zn, La) 共掺杂 CCTO, 发现 Zn 元素的富集可以提高晶粒的阻抗, 进而提高介电常数、降低介电损耗, 在 $10^2 \sim 10^6$ Hz, 介电损耗保持在 0.1 左右。同时研究者也改变制备工艺提高介电性能。杨昌辉等^[19]采用溶胶-凝胶法在 1100 °C 烧结 4 h 成功制备 CCTO 陶瓷, 1 kHz 下测得介电常数 2×10^5 , 介电损耗低至 0.1。然而介电损耗在较宽的频率范围内仍然很高, 这极大的限制了 CCTO 的实际应用。

4 共掺杂 TiO_2 基巨介电材料

TiO_2 半导体材料在自然界储量丰富, TiO_2 主要存在三种晶型: 金红石、锐钛矿及板钛矿型, 其中板钛矿型在自然界不稳定。传统 TiO_2 陶瓷属于金红石结构, 介电常数较低约 120 左右, 介电损耗约 0.09%, 同时具有较好的电导率及极高的耐击穿电场强度, 优良的性能使其得到广泛研究。

Hu 等^[20]发现 Nb 元素和 In 元素共掺杂 TiO_2 陶瓷具有巨介电常数, 在 100~400K 温度区间、频率为 $10^2 \sim 10^6$ Hz 范围内, 介电常数高达 10^4 , 且介电损耗低至 0.05, 且整个温度和频率区间内介电性能的温度和频率都具有良好的稳定性。图 3 是 (In, Nb) 共掺

杂TiO₂介电性能随频率和温度变化的曲线。单掺杂In的介电常数和纯TiO₂的介电常数相差不大,介电损耗在中高频有所下降,而单掺杂Nb的介电常数提高了大概4个数量级,但是介电损耗相对较高。(In, Nb)共掺杂TiO₂在较宽频率及温度范围内具有较高的介电常数、很低的介电损耗。

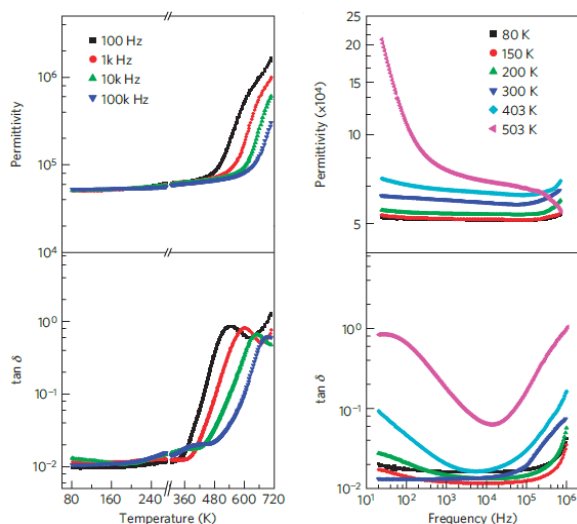


图3 (In, Nb)共掺杂TiO₂介电性能随频率和温度变化的曲线^[20]

(In, Nb)共掺杂TiO₂巨介电材料体系因具有良好的介电性能,一经发现,便引起了研究者的广泛关注。对共掺杂TiO₂材料的研究大致可以分为两个类:(1)不同掺杂离子组合来改善其介电性能,其中施主元素主要有Nb、Ta、Sb,受主元素主要包括二价元素(Zn、Mn、Ca、Ba)、三价元素(Al、In、Bi、Y)及一些稀土元素(Pr、La、Eu、Dy、Sm、Gd、Tl、Yb、Er、Sc、Ga等);(2)对共掺杂TiO₂巨介电的机理进行研究。

通过改变离子掺杂组合,可以有效的改变陶瓷材料的微观形貌、晶体结构,进而改善其电性能。Cheng等^[1]利用传统固相法成功制备了(A_{0.5}Nb_{0.5})_xTi_{1-x}O₂(A=Bi、Pr、Dy、Sm、Gd、Yb、Sc)陶瓷,结果表明实验中所制备的(A_{0.5}Nb_{0.5})_xTi_{1-x}O₂陶瓷均具有巨介电性能,其中(Bi, Nb)共掺杂TiO₂陶瓷的介电性能最优,介电常数和介电损耗分别为4.2×10⁴、3.8%,并且介电常数不随温度和频率的变化而变化;其后发现(La、Sm、Fe、Y、Sc)和Nb共掺杂TiO₂也

具有巨介电常数。Zhao等^[21]用二价离子如Zn、Ba、Ca替代三价离子与Nb共掺杂TiO₂,发现陶瓷的介电常数高达10⁵,但是介电损耗比较高,有些组分的介电损耗高于0.3。施主元素除了Nb离子外,该课题组还发现(Al、Sm、Bi、Fe、In、Dy、Ga、Gd、Yb、Sc)+(Ta、Sb)共掺杂TiO₂同样具有巨介电常数^[22]。Yang等^[23]研究了变价Mn元素和Nb元素共掺杂TiO₂,发现掺杂少量的Mn元素可以使Nb单掺杂表现出来的巨介电性能消失,但是经过氮气退火处理后,消失的介电性能又重新恢复。通过XPS测试发现,介电性能的消失主要由于Mn阻止了Ti⁴⁺的还原,经过氮气下,可以促进Ti⁴⁺的还原,所以又重新恢复巨介电性能。

通过改变掺杂离子组合的方改善介电性能的同时,制备工艺对材料的性能影响很大。Ke等^[24]通过传统固相法成功制备了(In, Nb)共掺杂TiO₂陶瓷,在较宽频率范围内,介电常数、介电损耗稳定在1.1×10⁴和0.02左右,介电损耗有所下降。Nachaiyong等^[25]又利用溶胶-凝胶法制备了(In, Nb)共掺杂TiO₂陶瓷,相比化学燃烧法,介电损耗有所降低,大约为0.035。相比各种方法,传统固相法能同时达到相对较好的介电性能,且制备工艺简单,目前国内外主要通过传统固相法制备共掺杂TiO₂。

5 结语

介电材料是一种利用材料的介电性质来制造电容型元器件的电子功能材料。介电材料是电容器中的核心材料,其介电特性决定了电容器的储能能。近年来大多数电子器件及设备不断走向微型化、高集成化以及高性能化,这使得电容器在实际应用中需要提供越来越高的电容密度,而高电容密度的获得则要求电容间填充的介电材料具有非常高的介电常数,这对巨介电材料的研究提供机遇与挑战。

参考文献

- [1] Cheng X, Li Z, Wu J. Colossal permittivity in ceramics of TiO₂ co-doped with niobium and trivalent cation [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3: 5805-5810.

- [2] Thurnauer H. Ferroelectric ceramics: History and technology [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, 82(4): 797-818.
- [3] Hosono Y, Harada K, Yamashita Y. Crystal growth and electrical properties of lead-free piezoelectric material ($\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}$) TiO_3 - BaTiO_3 [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2001, 40(9): 5722-5726.
- [4] Yao G, Wang X, Wu Y, et al. Nb doped 0.9 BaTiO_3 -0.1 ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) TiO_3 ceramics with stable dielectric properties at high temperature [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, 95(2): 614-618.
- [5] Li L, Zhang B. The effect of bimodal model on the ultra-broad temperature stable BaTiO_3 - $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - Nb_2O_5 system [J]. *Scripta Materialia*, 2016, 114: 170-174.
- [6] Lu D, Yue Y, Sun X. Novel X7R BaTiO_3 ceramics co-doped with La^{3+} and Ca^{2+} ions [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 586: 136-141.
- [7] Wu J, Nan C W, Lin Y, et al. Giant dielectric permittivity observed in Li and Ti doped NiO [J]. *Physical Review Letters*, 2002, 89(21): 217601.
- [8] Kim J H, Lee Y, Souchkov A, et al. Infrared study of giant dielectric constant in Li and Ti doped NiO [J]. *Physics*, 2004, 70(17): 3352-3359.
- [9] Lin Y, Jiang L, Zhao R, et al. High-permittivity core/shell structured NiO -based ceramics and their dielectric response mechanism [J]. *Physical Review B*, 2005, 72(1): 14-20.
- [10] Lin Y, Wang J, Jiang L, et al. High permittivity Li and Al doped NiO ceramics [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(23): 5664-5666.
- [11] Ramirez A P, Subramanian M A, Gardel M, et al. Giant dielectric constant response in a copper-titanate [J]. *Solid State Communications*, 2000, 115(5): 217-220.
- [12] Liu Y, Withers R L, Wei X Y. Structurally frustrated relaxor ferroelectric behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [J]. *Physical Review B*, 2005, 72(13): 134-140.
- [13] Chung S Y, Kim I D, Kang S J L. Strong nonlinear current-voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate [J]. *Nature Materials*, 2004, 3(11): 774-778.
- [14] Sinclair D C, Adams T B, Morrison F D, et al. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: One-step internal barrier layer capacitor [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(12): 2153-2155.
- [15] Li W, Schwartz R W. Maxwell-wagner relaxations and their contributions to the high permittivity of calcium copper titanate ceramics [J]. *Physical Review B*, 2007, 75(1): 33-36.
- [16] Prakash B S, Varma K B R. Influence of sintering conditions and doping on the dielectric relaxation originating from the surface layer effects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics [J]. *Journal of the Physics and Chemistry of Solids*, 2007, 68(4): 490-502.
- [17] Sun L, Wang Z, Hao W, et al. Influence of zirconium doping on microstructure and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ synthesized by the sol-gel method [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 651: 283-289.
- [18] Rani S, Ahlawat N, Punja R, et al. Dielectric and impedance studies of La and Zn co-doped complex perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(18): 23125-23136.
- [19] 杨昌辉, 周小莉, 徐刚, 等. 溶胶-凝胶法制备巨介电常数材料 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(6): 753-756.
- [20] Hu W, Liu Y, Withers R L, et al. Electron-pinned defect-dipoles for high-performance colossal permittivity materials [J]. *Nature Materials*, 2013, 12(9): 821-826.
- [21] Zhao X G, Liu P, Song Y C, et al. Retraction: Origin of colossal permittivity in $(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{TiO}_2$ via broadband dielectric spectroscopy [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(37): 24475-24475.
- [22] Li Z, Luo X, Wu W, et al. Niobium and divalent-modified titanium dioxide ceramics: Colossal permittivity and composition design [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, 100(12): 1-7.
- [23] Yang C, Wei X, Hao J. Disappearance and recovery of colossal permittivity in $(\text{Nb}+\text{Mn})$ co-doped TiO_2 [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(11): 12395-12400.
- [24] Ke S, Li T, Ye M, et al. Origin of colossal dielectric response in $(\text{In} + \text{Nb})$ co-doped TiO_2 rutile ceramics: a potential electrothermal material [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 10144-10153.
- [25] Nachaithong T, Thongbai P, Maensiri S. Colossal permittivity in $(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ceramics prepared by a glycine nitrate process [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(2): 655-660.