氧气退火对(In+Nb)共掺杂 TiO₂ 陶瓷的介电性能的影响

赵小刚, 刘鹏*

陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062

* 联系人, E-mail: liupeng@snnu.edu.cn

2016-12-13 收稿, 2017-02-26 修回, 2017-02-27 接受, 2017-04-28 网络版发表

国家自然科学基金(51572162)和陕西师范大学优秀博士学位论文(S2012YB05)资助

摘要 以固相法制备的(In_{1/2}Nb_{1/2})_{0.05}Ti_{0.95}O₂陶瓷为研究对象, 研究了氧气退火对晶体结构、显微组织以及介电性能等的影响, 探讨了产生高介电常数的起源. 结果表明氧气退火降低了(In_{1/2}Nb_{1/2})_{0.05}Ti_{0.95}O₂陶瓷的介电损耗. 在介电温、频谱上观察到3种介电弛豫过程. 采用普适弛豫定律, 分析了局域化电子与缺陷团簇的偶极极化、极化子跳跃极化和界面极化对介电弛豫的贡献, 提出了在(In+Nb)掺杂TiO₂的高介电陶瓷材料中极化子跳跃极化对高介电有贡献.

关键词 TiO₂, 巨介电常数, 介电弛豫

高速发展的信息时代给电子产业带来了日新月异的新局面, 而新一代便携式移动通讯设备和微型可穿戴设备的异军突起更是为电子元器件带来了新的挑战 and 机遇^[1,2]. 快速的传输速率、更快的对接模式、更小的体积和宽的适用范围, 都对电子元器件材料的设计研发提出了越来越多的要求.

2013年6月, 澳大利亚国立大学刘芸课题组^[3]在TiO₂金红石结构中通过Nb⁵⁺和In³⁺共掺杂发现, (Nb_{0.5}In_{0.5})_xTi_{1-x}O₂ ($x \leq 0.1$) 固溶体在射频范围内介电常数可高达 4×10^4 , 且具有非常低的介质损耗($\tan \delta < 0.05$), 同时介电性能在80~450 K温度范围内稳定, 具有优异的频率和温度稳定性. 由于TiO₂中的电子和离子位移极化对相对介电常数的贡献不会大于250, 这一巨介电现象的发现被认为是无机电介质材料领域的一个重大进展^[4], 有可能发展出一大类与局域化电子相关的巨介电介质材料, 具有重大的学术和应用前景.

四川大学吴家刚课题组^[5]将In³⁺换为其他ⅢA元素(A=Bi, Sm, Gd, Yb等三价离子), 合成出的材料均

展现出 10^4 数量级的高介电常数, 且用局域化电子与缺陷团簇的偶极极化机制解释了材料的巨介电性. 另一方面, 从高介电起源的非本征角度, 关于Nb, In共掺TiO₂材料的巨介电物理机制, 西安交通大学Li等人^[6,7]提出了另外一种截然不同的观点, 即内部阻挡层模型(IBLC). 深圳大学的崔斯敏^[8]实验观察到(In_{1/2}Nb_{1/2})_{0.1}Ti_{0.9}O₂存在着两个典型的介电弛豫行为, 并且将高频观察到的介电弛豫归结为电子式热激活的过程, 而低频观察到的介电弛豫则为电子跳跃过程. 通过阻抗分析, 他们的研究表明其高频介电弛豫是局域化电子与缺陷团簇内的偶极效应; 而低频介电弛豫, 其产生的主要原因为界面极化引起. Wu等人^[9]则提出制备工艺对其高介电性能的影响, 该课题组通过等静压成型陶瓷和将烧结后的陶瓷进行不同退火条件热处理后, 发现(In_{1/2}Nb_{1/2})_{0.1}Ti_{0.9}O₂介电常数改善了1个数量级, 再次退火介电常数又降低到较低的数值, 通过这些退火条件的对比, 得到陶瓷的介电常数与陶瓷表面形成的氧化层的氧化程度有关.

由于(In, Nb)共掺的TiO₂材料具有高介电常数和低

引用格式: 赵小刚, 刘鹏. 氧气退火对(In+Nb)共掺杂 TiO₂ 陶瓷的介电性能的影响. 科学通报, 2017, 62: 2967–2976

Zhao X G, Liu P. Effect of oxygen annealing on dielectric properties of (In+Nb) doped TiO₂ ceramics (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 2967–2976, doi: 10.1360/N972016-01396

损耗的特性, 在高能量密度存储及器件小型化、微型化等方面显示出独特的优势, 有望解决传统高介电材料存在的制备工艺复杂、稳定性差、高损耗等问题. 然而, 目前关于该体系材料的研究和相关报道仍然稀少, 其高介电特性仍然缺乏足够的解释. 并且对于退火对其高介电性能影响研究不足, 因此探索退火对介电性能的影响, 会更加有利于阐述其巨介电性能起源问题.

1 试样制备与测试

采用固相反应制备 $(\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_2$ 陶瓷, 实验原料为高纯 In_2O_3 , Nb_2O_5 和 TiO_2 , 预烧条件为 1273 K/(3 h), 烧结条件为 1673 K/(10 h). 固相反应方程式: $\text{TiO}_2 + \text{In}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow (\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{TiO}_2$. 为深入分析陶瓷的介电性能, 部分烧结后的陶瓷样品在温度 1273 K 下, 高纯氧气氛中进行保温 5 h 的退火处理. 采用 X 射线衍射仪 (Rigaku D/max-2550PC, Rigaku Co., Tokyo, Japan) 在 2θ 角度范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$ 内进行测试, 其中入射线源为 $\text{Cu-K}\alpha$, 衍射射线波长 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, 用玛瑙研钵将测试前陶瓷块体磨成粉末. 采用的扫描模式为步进式扫描, 步长为 0.006, 在每个点上停留时间为 2 s. 测试所得衍射数据使用软件 Jade 6.5 进行峰位确定, Findit 和 Fullprof_Suite 软件进行相组成分析和晶胞参数的计算. 为进一步确定样品为金红石结构, 采用激光拉曼光谱仪 T64000 Raman spectrometer (Horiba JobinYvon S.A.S., France) 在 532 nm 的激光器下进行拉曼测试, 其中激光功率为 50 mW. 利用扫描电子显微镜 (FEI Nova Nano-SEM 450) 二次电子成像法观察陶瓷试样烧结表面的形貌. 计算出陶瓷试样的实验密度, 并通过分析软件 fullprof 计算出陶瓷的理论密度, 实验密度与理论密度的比值为相对致密度. 本文采用 Agilent E4980A 阻抗分析仪测试样品的介电频谱和阻抗谱, 测试频率范围为 20 Hz~1 MHz, 测试温度为室温或者变温条件. 介电分析仪 CFM-9T-H3-IVTI-25 (Cryogenic Ltd, London) 在较宽测试温度 5~300 K 和较宽测试频率 20 Hz~1 MHz 下测试样品的介电和阻抗性能.

2 结果和讨论

图 1(a) 为烧结后 $(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_2$ (简记为 IN-T) 陶瓷粉末的 X 射线衍射图谱和扫描电子显微镜图. 通过 XRD 分析可知, 测试样品中未发现锐钛矿或者板钛矿结构的第二相物相. 从图 1(a) 插图的 IN-T

陶瓷试样表面扫描电子显微镜图可知, 晶粒尺寸达到 10 μm 左右. 图 1(b) 为在 1273 K 温度下退火 PA-IN-T 和未退火试样 IN-T 的陶瓷粉末 XRD 对比图, 从 IN-T 和 PA-IN-T 的陶瓷粉末衍射可见, 退火并未引起试样中产生第二相. 图 1(b) 内插图 of PA-IN-T 试样表面扫描电子显微镜图, 晶粒尺寸未随气氛退火发生明显变大, 晶粒尺寸在 10 μm 左右.

图 1(c) 给出利用 Findit 和 Fullprof_Suite 软件对试样 IN-T 结构精修结果. 实验中采用具有金红石结构的 $\text{Ti}_{0.8}(\text{Al}_{0.1}\text{Nb}_{0.1})\text{O}_2$ (ICSD: 40716-7) 作为标准卡片, 其空间群为 P42/mnm (136), 精修后得到其晶胞参数 $a=b=4.5936(7) \text{ \AA}$, $c=2.9622(37) \text{ \AA}$ ^[10]. 测得 IN-T 和 PA-IN-T 陶瓷的体密度和 XRD 精修后所获得理论密度相比, 得到其相对密度可达 95%. 图 1(d) 给出试样 IN-T 和纯相金红石结构 TiO_2 的拉曼光谱, 金红石型 TiO_2 为四方晶系, 属于 P42/mnm 空间群^[9~11], 它主要具有 4 个振动模式: B_{1g} (143 cm^{-1}), E_g (447 cm^{-1}), A_{1g} (612 cm^{-1}) 和 B_{2g} (826 cm^{-1}), 其中 A_{1g} 和 B_{1g} 分别代表 Ti-O 和 O-Ti-O 的振动模式, E_g 代表体内氧原子在 c 轴上做偏离 ab 平面的振动模式, 图 1(d) 中 IN-T 陶瓷试样的拉曼谱 3 个振动峰与金红石的 TiO_2 特征峰相吻合, 但是强度有所减小, 这是掺杂元素对各种振动模式造成的影响^[7~12].

图 2 为不同频率下试样 IN-T 介电温谱图. 陶瓷试样在室温处具有高介电常数 (大于 10^3) 和低损耗 $\tan\delta \approx 0.05$. 介电常数虚部 ϵ'' 存在 3 个具有明显频率色散的介电异常, 由于其出现的温度不同, 分别记作介电弛豫 DR1 (温度区间为 10~80 K)、介电弛豫 DR2 (温度区间为 90~180 K) 和介电弛豫 DR3 (温度区间为 190~270 K). 随着测试温度的升高, 当温度高于 20 K 时, 介电常数迅速增大, 由 10^2 增加至 10^3 数量级, 并且随着频率的增加, ϵ''_{max} 对应温度向高温方向移动, 表现出热激活的特征.

图 3~5 给出不同温度下 IN-T 陶瓷的介电频谱图. 图 3 为 10~110 K 不同温度下, IN-T 材料的介电频谱图. 由图 3 可以明显地看到, 在介电弛豫 DR1 温度范围 10~80 K 内, 介电常数 $\epsilon'(a)$ 和介电常数虚部 $\epsilon''(b)$ 随着测试温度的升高表现出明显的介电弛豫特性, 该变化同图 2 中介电温谱图的变化相一致. 这样的变化表明该介电弛豫过程是某种热激活过程^[13~16].

图 4 给出 90~180 K 不同温度下 IN-T 材料的介电频谱图. 从图中可知在整个频率范围内样品 IN-T 都具

图 1 (网络版彩色)试样的微观结构和显微组织变化图。IN-T(a)和PA-IN-T(b)陶瓷粉末X射线衍射图和扫描电子显微镜图; (c) IN-T试样的X射线衍射图谱结构精修结果, 其中圆圈为衍射数据, 虚线为试样的微观结构和显微组织变化图采用Rietveld法拟合结果, 最下端实线为测量值和计算值的差值, 短竖线表示计算的衍射峰位置; (d) IN-T试样和纯相金红石结构TiO₂拉曼光谱

Figure 1 (Color online) The structure and microstructure of all samples. X-ray powder diffraction pattern and SEM images for sintered IN-T (a) and PA-IN-T (b); (c) the results of Rietveld refinement for IN-T, circles are experimental data, dash lines are calculated data. Differences of experimental and calculated data are shown in the bottom. Vertical marks indicate calculated Bragg positions; (d) Raman spectra for IN-T ceramics compared with that of pure TiO₂

图 2 (网络版彩色)IN-T陶瓷介电常数 $\epsilon'(T)$ (a)和 $\epsilon''(T)$ (b)的介电温谱图
Figure 2 (Color online) Temperature dependence of dielectric constants ϵ' (a) and ϵ'' (b) for IN-T ceramics

图 3 在 10~110 K 不同温度下 IN-T 陶瓷 ϵ' (a) 和 ϵ'' (b) 的介电频谱图
Figure 3 Frequency dependence ϵ' (a) and ϵ'' (b) of dielectric constant for IN-T at temperatures 10–110 K

有很高的介电常数($\epsilon' \sim 1400$ 以上), ϵ'' 随着测试温度的升高表现出明显的弛豫特性。

图5是180~270 K温度下IN-T的材料介电频谱

图4 在90~170 K不同温度下IN-T陶瓷 ϵ' (a)和 ϵ'' (b)的介电频谱图
Figure 4 Frequency dependence ϵ' (a) and ϵ'' (b) of dielectric constant for IN-T at selected temperatures 90–170 K

图5 180~270 K不同温度下IN-T陶瓷 ϵ' (a)和 ϵ'' (b)介电频谱图
Figure 5 Frequency dependence ϵ' (a) and ϵ'' (b) of dielectric constant for IN-T at selected temperatures 180–270 K

图. 由图5(a)可见, 样品IN-T在整个频率范围内都具有很高的介电常数($\epsilon' \sim 1800$ 以上). 在图5(a)中发现在频率低于1 kHz以下时, ϵ' 出现了很高的峰值, 同时 ϵ'' 也出现了明显的增大, 呈现出由于电导背景的作用而导致的 ϵ'' 增大, 说明在高温低频下的介电响应主要由系统内部的电导贡献^[14]. 而在测试频率高于1 kHz的频率下, ϵ' 下降到2000附近.

通过Arrhenius定律建立起 $\epsilon''_{\max}$ 对应频率与测试温度的关系

$$f = f_0 \exp(-E_a/k_B T), \quad (1)$$

其中 E_a 为介电弛豫所需激活能, k_B 为玻尔兹曼常数, T

为测试温度, f 为 $\epsilon''_{\max}$ 对应频率, f_0 为指前因子. 图6为试样IN-T介电损耗因子峰值频率 f 和对应温度 T 的关系, 实线为Arrhenius拟合结果, 直线斜率代表不同的热激活过程, 分别为介电弛豫DR1, DR2和DR3 3种不同的极化机制^[9,12,17~19]. 通过计算可得IN-T陶瓷介电弛豫峰DR1的弛豫激活能 $E_a=21$ meV和指前因子 $f_0=1.07 \times 10^7$ Hz; 介电弛豫峰DR2的弛豫激活能 $E_a=100$ meV和指前因子 $f_0=2.3 \times 10^7$ Hz; 第3个介电弛豫峰DR3的弛豫激活能 $E_a=155$ meV和指前因子 $f_0=1.07 \times 10^9$ Hz.

图6(a)中, 介电弛豫DR1所计算得到的激活能 $E_a=21$ meV和指前因子为 $f_0=1.07 \times 10^7$ Hz, 这与刘芸课题组^[3]所报道的IN-T陶瓷内电子在缺陷团簇之间跳跃的偶极极化的激活能15 meV相近, 说明所制备的IN-T陶瓷内, DR1介电弛豫与电子被局域化于缺陷团簇内的偶极效应相关. 从图6中可以得到DR2的跃迁激活能 $E_a=100$ meV, 这与局域化电子在缺陷团簇

图6 (网络版彩色)IN-T陶瓷弛豫频率和温度的关系. (a) 10~170 K; (b) 180~270 K, 实线为采用Arrhenius定律拟合结果

Figure 6 (Color online) Relaxation frequency f as function of $1/T$ for IN-T where solid line is the Arrhenius fitting. (a) 10–170 K; (b) 180–270 K

之间跳跃所需要的激活能100 meV接近^[14]。这种由于跨越载流子对热激活贡献的过程称为极化子弛豫过程,即载流子在晶格间的跃迁导致的极化子偶极效应,表明介电弛豫DR2与极化子跳跃存在紧密联系^[14,20]。介电弛豫DR3在室温附近内的跃迁激活能有155 meV,这与介电弛豫DR1和DR2所需要的热激活能相差很大,可能与高温烧结下出现的氧空位点缺陷相关^[17,18,21]。综上所述,在我们所制备的IN-T陶瓷中与刘芸课题组所报道的不同的是新增了介电弛豫DR2和DR3两种热激活弛豫过程,这两个过程与介电弛豫DR1存在明显的不同,因此,陶瓷IN-T在不同的测试温度范围内存在不同的极化机制。

一般来说,当TiO₂体系内掺杂In³⁺离子取代Ti⁴⁺后,系统需要正电荷去保证电中性;另一方面,由于体系内掺杂了Nb⁵⁺离子取代Ti⁴⁺后,系统需要负电荷来保持电中性^[3,20]。结果氧空位和系统内游离电子就会由于掺杂了In³⁺和Nb⁵⁺离子后而产生,具体的过程用下式表示:

Ti⁴⁺可通过式(4)来获得电子。系统内掺杂Nb⁵⁺离子后可以相应地增加体系内的Ti⁴⁺,可以有利于系统内Ti⁴⁺获得电子,从而产生Ti³⁺来保持电中性。另外,用In³⁺取代部分的Ti⁴⁺,体系内必须产生一个氧空位来保持电中性。结果,Ti⁴⁺仍然保持其价态,这个过程可以用下式来阐述:

众所周知,在固相反应条件下,长时间的高温烧结会导致体系内产生大量的电子和氧空位,这个过程可以用下式来表示:

产生的氧空位和电子,在外加交流电场下,可以被局域化于晶粒内部或者晶界边缘。在金红石相的TiO₂基材料体系,其巨介电特性的起源也可被解释为游离于晶界边缘的氧空位的界面极化和晶粒内部束缚的电子极化^[8~10]。同时,由于局域化的电荷可以在材料体系内部缺陷团簇间产生极化子跳跃极化,那么极化子的跳跃极化一样对材料的介电响应产生贡献^[21,22]。由于DR2的热激活能为100 meV,与电子

在缺陷团簇之间跳跃所需要的能量相当,因此DR2对应的极化起源可归因于晶格内的极化子跳跃。到此为止,陶瓷IN-T的巨介电起源可以归结于电子在像In_{Ti}'、Nb_{Ti}'、Ti_{Ti}'、V_O''以及In_{Ti}'-Nb_{Ti}', In_{Ti}'-V_O''-In_{Ti}', In_{Ti}'-V_O''-Ti_{Ti}', Nb_{Ti}'-Ti_{Ti}', Ti_{Ti}'-V_O''-Ti_{Ti}'等缺陷团簇内被局域化后所形成的偶极极化、极化子跳跃极化,还有由于这些局域化电子被热激活后聚集于晶界处产生的界面效应而导致的界面极化,3种极化机制共同作用对高介电贡献。

以上定性地从缺陷化学角度分析了体系内可能存在的几种点缺陷,同时陶瓷中存在的点缺陷浓度很大程度上受其制备和退火工艺所影响^[1,10,22~26]。为进一步理解IN-T陶瓷的介电弛豫是由哪几种点缺陷所作用的,通过氧气气氛退火来对这些点缺陷进行调控,分析其介电性能变化规律,进而研究其高介电起源。

图7为对比氧气气氛处理后PA-IN-T和未经过处理的IN-T陶瓷试样介电频谱图。

从图7(a)介电常数实部ε'来看,对于PA-IN-T的试样低频下ε'的峰值被消除了或者说向着更低频率偏移了,相应的在ε''图线上,低频下IN-T试样出现的电导损耗背景也被氧气退火处理削弱了。在其他氧化物陶瓷中,经常有关于通过退火改善陶瓷试样介电性能的报道^[25,26],而且经过氧气退火可以明显抑制由于缺陷团簇中与氧空位相关的点缺陷造成的电

图7 (网络版彩色)室温下IN-T试样和PA-IN-T试样ε'(a)和ε''(b)介电频谱图

Figure 7 (Color online) Frequency dependence of ε' (a) and ε'' (b) for IN-T and PA-IN-T at room temperature

导损耗. 因此, 利用氧气气氛退火对于消除陶瓷IN-T烧结过程中产生的氧空位点缺陷具有明显作用, 可以有效地降低其电导损耗.

图8给出了PA-IN-T的试样不同频率下介电温谱图. 由图可以看出, 试样PA-IN-T的介电温谱图同图2中IN-T的变化不同. 在图8(a)中 ε' 的变化曲线上, 明显观察到在温度高于30 K以后 ε' 的弥散减弱, 并且其数值也不随测试温度的升高而增加, 而是呈现下降趋势. 同时, 在图8(b)中 ε'' 的变化曲线也与图2中的变化不同: 不仅介电弛豫DR1和DR2仍存在, 而且介电弛豫DR2过程更加明显, 此外介电弛豫DR3应该是向更高温移动.

图9给出在频率100 kHz下, IN-T和PA-IN-T试样的介电温谱对比图. 从图中可知, 氧气退火对介电性能能起到很大的改善. 首先, 对于陶瓷PA-IN-T, 明显地, 其介电损耗 $\tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$, 在30~270 K温度范围内始终保持在0.05以下; 其次, 对于陶瓷PA-IN-T, 介电弛豫DR2表现的更明显; 最后, 对于陶瓷PA-IN-T, 介电弛豫DR3峰也明显地被抑制.

由式(6)可知, 高温烧结不可避免地出现氧空位

图8 (网络版彩色)不同测试频率下氧气气氛处理后的PA-IN-T陶瓷 ε' (a)和 ε'' (b)介电温谱图

Figure 8 (Color online) Temperature dependence of ε' (a) and ε'' (b) for O_2 -annealed PA-IN-T ceramics

图9 (网络版彩色)在频率100 kHz下, IN-T和PA-IN-T的陶瓷试样介电温谱图

Figure 9 (Color online) Temperature dependence in the sample IN-T and PA-IN-T at 100 kHz

点缺陷, 而氧气退火可明显改善陶瓷试样内部和表面的氧空位, 因此会影响其介电性能^[7,8,22]. 图9中发现在测试温度高于150 K后, 试样退火后介电常数开始出现下降, 可以把这个结果归因于氧气退火使得体系内缺陷团簇中与氧空位相关的点缺陷明显减少, 然而像 In_{Ti}' , Nb_{Ti} , Ti_{Ti} 以及 $In_{Ti}'-Nb_{Ti}$, $Nb_{Ti}-Ti_{Ti}$ 等缺陷团簇, 属于晶格内的本征缺陷, 经过退火后, 并不会引起改变. 因此, 由缺陷团簇引起的本征缺陷对介电弛豫DR1的影响会表现的更明显, 并且对60~150 K温度范围内极化子跳跃造成的介电弛豫DR2也会表现的更明显. 在图9中, 试样PA-IN-T的介电弛豫DR3得到抑制, 使得高温区的 $\varepsilon''(T)$ 图线上的介电弛豫推高到更高的温度, 说明介电弛豫DR3是由于缺陷团簇中与氧空位相关的点缺陷造成的介电弛豫. 由于缺陷团簇中与氧空位相关的点缺陷造成的介电弛豫被氧气气氛退火所减少, 因此在试样PA-IN-T的介电温谱曲线上, 介电弛豫DR3并没有表现出来.

图10~12给出陶瓷PA-IN-T不同温度下的介电频谱图. 图10(a)中, 在介电弛豫DR1温度范围10~80 K内, 随着测试温度的升高, ε' 由100左右(温度10 K, 频率100 kHz), 快速地增加到1500(温度80 K, 频率100 kHz), 表现出高介电特性. 在图10(b)中 ε'' 频谱随温度的变化同图3(b)中一致.

图11给出PA-IN-T试样在90~180 K不同温度下的介电频谱图. 在整个频率范围内, 陶瓷试样都具有很高的介电常数 $\varepsilon' \sim 1300$ 以上, 与图4相比 ε' 出现明显的下降. 图11中随着测试频率的升高 ε' 和 ε'' 变化曲线

图 10 低温区 10~80 K 不同测试温度下 PA-IN-T 陶瓷材料 ϵ' (a) 和 ϵ'' (b) 介电频谱图

Figure 10 Frequency dependence of ϵ' (a) and ϵ'' (b) for PA-IN-T ceramics at selected temperature range 10–80 K

图 11 在 90~170 K 不同温度下 PA-IN-T 陶瓷材料 ϵ' (a) 和 ϵ'' (b) 介电频谱图

Figure 11 Frequency dependence of ϵ' (a) and ϵ'' (b) for PA-IN-T at selected temperature range 90–170 K

上出现了随着温度变化向着高频移动更加弥散的 $\epsilon''_{\max}$ 。另外,在低频范围 1 kHz 以下没有出现由于电导原因所引起的 $\epsilon''_{\max}$,这说明氧气退火明显抑制低频下电导背景的出现。

图 12 给出 PA-IN-T 试样 180~270 K 不同温度下的介电频谱图。试样 PA-IN-T 在整个频率范围内都具有很高的介电常数,相比较图 5 中试样 IN-T 的介电常数有所下降,并且介电损耗因子也明显改善, DR3 可能向更高温度和更低频率移动,这也说明了介电弛豫 DR3 是由于缺陷团簇中与氧空位相关的点缺陷所引起。

图 12 在 180~270 K 不同温度下 PA-IN-T 陶瓷材料 ϵ' (a) 和 ϵ'' (b) 介电频谱图

Figure 12 Frequency dependence of ϵ' (a) and ϵ'' (b) for PA-IN-T ceramics at selected temperature range 180–270 K

图 13 样品 PA-IN-T 中,介电弛豫 DR1 和 DR2 所得的温度 $1/T$ 与 $\epsilon''_{\max}$ 对应频率 f 对数之间的 Arrhenius 关系图。根据线性关系拟合确定出 30~80 K 温区介电弛豫 DR1 过程的指数前因子(本征频率) f_0 和激活能 E_a 分别是 2.4×10^7 Hz 和 20 meV, 温度区间 90~170 K 介电弛豫 DR2 过程的指数前因子(本征频率) f_0 和激活能 E_a 分别是 2.88×10^8 Hz 和 99 meV。与 IN-T 的试样介电弛豫 DR1 和 DR2 的弛豫参数对比后,发现对于介电弛豫 DR1 其激活能在 20 meV 附近,而介电弛豫 DR2 的激活能在 100 meV 附近,退火并不能消除该介电弛豫。利用退火对其介电性能的影响,可说明介电弛豫

图 13 (网络版彩色) PA-IN-T 陶瓷的弛豫频率和温度的关系,实线为采用 Arrhenius 定律拟合结果

Figure 13 (Color online) Relaxation frequency f as function of $1/T$ for IN-T where solid line is the Arrhenius fitting

DR3是由于陶瓷内部氧空位相关的点缺陷所造成的。因此,在我们所制备的IN-T和PA-IN-T试样中介电弛豫DR1与刘芸课题组^[3]所报道相同,都是局域化电子与缺陷团簇的偶极极化,但新增了极化子跳跃极化介电弛豫DR2和界面极化DR3两种热激活弛豫过程。

图14是体系中局域化电子与缺陷团簇的偶极极化、极化子极化和界面极化模型的简单示意图。说明在该体系内3种极化机制共同对其巨介电性能起作用,只不过在不同温度范围内,对材料介电响应起主要贡献的极化方式不相同。

3 结论

通过固相烧结法制备了金红石相的 $(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_2$ 陶瓷,其晶胞参数为 $a=b=4.5936(7)$ Å, $c=2.9622(37)$ Å。在30~300 K温度范围和20 Hz~1 MHz频率范围内 $(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_2$ 陶瓷表现出了优异的介电性能:介电常数保持 10^3 以上,介电损耗低于0.05。利用介电温谱和频谱手段,深入研究了 $(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_2$ 陶瓷存在的多种介电弛豫过程,通过普适弛豫定律,发现系统内部存在多种极化机制,第1种是局域化电子与 $\text{In}_{\text{Ti}}'-\text{Nb}_{\text{Ti}}'$, $\text{In}_{\text{Ti}}'-\text{V}_{\text{O}}''-\text{In}_{\text{Ti}}'$, $\text{In}_{\text{Ti}}'-\text{V}_{\text{O}}''-\text{Ti}_{\text{Ti}}'$, $\text{Nb}_{\text{Ti}}'-\text{Ti}_{\text{Ti}}'$, $\text{Ti}_{\text{Ti}}'-\text{V}_{\text{O}}''-\text{Ti}_{\text{Ti}}'$ 缺陷团簇之间产生类偶极极化,其激活能 $E_a=21$ meV;第2种是局域化的电子热激活后可在缺陷团簇间进行跳跃,产生

极化子的跳跃极化,其激活能 E_a 在100 meV附近;第3种是由于缺陷团簇中与氧空位相关的点缺陷由于在高温下被热激活,随着测试温度的升高,这些热激活的缺陷团簇会集聚于系统内部的界面处,产生界面极化,其激活能 E_a 为155 meV;利用氧气气氛对高温烧结的 $(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_2$ 陶瓷进行退火,可降低材料的介电损耗,抑制和减少由缺陷团簇中与氧空位相关的点缺陷对电导的贡献。

图14 (网络版彩色) $(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_2$ 陶瓷中的局域化电子偶极、极化子和界面极化模型简单示意图

Figure 14 (Color online) The gathering of the electron-pinned defect-dipoles polarization, interfacial and hopping polarization model for the colossal permittivity of $(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_2$ ceramics

参考文献

- Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. State Key Laboratory of New Ceramics & Fine Processing of Tsinghua University, trans. Introduction to Ceramics (in Chinese). Beijing: Higher Education Press, 2010 [Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 译. 陶瓷导论. 北京: 高等教育出版社, 2010]
- Li H R. Introduction to Dielectric Physics (in Chinese). Chengdu: Chengdu University of Science and Technology Press, 1990 [李翰如. 电介质物理导论. 成都: 成都科技大学出版社, 1990]
- Hu W B, Liu Y, Withers R L, et al. Electron-pinned defect-dipoles for high-performance colossal permittivity materials. Nat Mater, 2013, 12: 821–826
- Homes C C, Thomas V. Colossal permittivity materials: Doping for superior dielectrics. Nat Mater, 2013, 12: 782–783
- Cheng X J, Li Z W, Wu J G. Colossal permittivity in ceramics of TiO_2 Co-doped with niobium and trivalent cation. J Mater Chem A, 2015, 3: 5805–5810
- Li J L, Li F, Zhang S J, et al. Microstructure and dielectric properties of (Nb+In) co-doped rutile TiO_2 ceramics. J Appl Phys, 2014, 116: 074105
- Li J L, Li F, Zhang S J, et al. Evidences of grain boundary capacitance effect on the colossal dielectric permittivity in (Nb+In) co-doped TiO_2 ceramics. Sci Rep, 2015, 5: 8295
- Cui S M. The Electrical Properties and Polarization Mechanism of Co-Doped TiO_2 Ceramics with Colossal Permittivity (in Chinese). Dissertation for Master Degree. Shenzhen: Shenzhen University, 2015 [崔斯敏. TiO_2 基巨介电陶瓷的电学性能及其极化机制研究. 硕士学位论文. 深圳: 深圳大学, 2015]

- 9 Wu Y Q, Zhao X, Zhang J L, et al. Huge low-frequency dielectric response of (Nb,In)-doped TiO₂ ceramics. *Appl Phys Lett*, 2015, 107: 242904
- 10 Hu W B, Lau K, Liu Y, et al. Colossal dielectric permittivity in (Nb+Al) co-doped rutile TiO₂ ceramics: Compositional gradient and local structure. *Chem Mater*, 2015, 27: 4934–4942
- 11 Song Y L, Wang X J, Sui Y, et al. Origin of colossal dielectric permittivity of rutile Ti_{0.9}In_{0.05}Nb_{0.05}O₂: Single crystal and polycrystalline. *Sci Rep*, 2016, 6: 21478
- 12 Liu Y, Withers R L, Wei X Y. Structurally frustrated relaxor ferroelectric behavior in CaCu₃Ti₄O₁₂. *Phys Rev B*, 2005, 72: 134104
- 13 Wang C C, Zhang L W. Polaron relaxation related to localized charge carriers in CaCu₃Ti₄O₁₂. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 142905
- 14 Ferrarelli M C, Sinclair D C, West A R, et al. Comment on the origin(s) of the giant permittivity effect in CaCu₃Ti₄O₁₂ single crystals and ceramics. *J Mater Chem*, 2009, 19: 5916–5919
- 15 Cohen M H, Neaton J B, He L, et al. Extrinsic models for the dielectric response of CaCu₃Ti₄O₁₂. *J Appl Phys*, 2003, 94: 3299–3306
- 16 Withers S R, Li M. Maxwell-Wagner relaxations and their contributions to the high permittivity of calcium copper titanate ceramics. *Phys Rev B*, 2007, 75: 33–36
- 17 Shao S F, Zhang J L, Zheng P, et al. Microstructure and electrical properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. *J Appl Phys*, 2006, 99: 084106
- 18 Lin X Q, Jia B W, Yang Z, et al. Dielectric relaxation and Polaron hopping in Al-substituted Sm_{1.5}Sr_{0.5}NiO₄ ceramics. *J Phys D-Appl Phys*, 2010, 43: 495402
- 19 Zhang L, Tang Z J. Polaron relaxation and variable-range-hopping conductivity in the giant constant materials CaCu₃Ti₄O₁₂. *Phys Rev B*, 2004, 70: 174306
- 20 Zhang L. Electrode and grain-boundary effects on the conductivity of CaCu₃Ti₄O₁₂. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 22907
- 21 Wang C C, Zhang L W. Polaron relaxation related to localized charge carriers in Pr_{1-x}Ca_xMnO₃. *New J Phys*, 2007, 9: 210
- 22 Rafiq M A, Tkach A, Costa M E, et al. Defects and charge transport in Mn-doped K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ ceramics. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 24403
- 23 Prakash B S, Varma K B R. Influence of sintering conditions and doping on the dielectric relaxation originating from the surface layer effects in CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. *J Phys Chem Solids*, 2007, 68: 490–502
- 24 Yang Z, Liang P F, Yang Z P, et al. Synthesis, dielectric properties of Bi_{2/3}Cu₃Ti₄O₁₂ ceramics by the sol-gel method. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2015, 26: 1959–1968
- 25 Maier J. Space-charge regions in solid 2-phase systems and their conduction contribution. 1. Conductance enhancement in the system ionic conductor-inert phase and application on AgCl-Al₂O₃ and AgCl-SiO₂. *J Phys Chem Solids*, 1985, 46: 309–320
- 26 Maier J. Nanoionics: Ion transport and electrochemical storage in confined systems. *Nat Mater*, 2005, 4: 805–815

Summary for “氧气退火对(In+Nb)共掺杂 TiO₂ 陶瓷的介电性能的影响”

Effect of oxygen annealing on dielectric properties of (In+Nb) doped TiO₂ ceramics

ZHAO XiaoGang & LIU Peng*

College of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China

* Corresponding author, E-mail: liupeng@snnu.edu.cn

Colossal dielectric constant materials have been attracting great attention for their applications in myriad types of miniaturized devices and high-energy-density storage fields. With the demand of size miniaturization in many microelectronic devices, colossal dielectric constant oxides have become essential for modern microelectronic devices, such as dynamic random access memory (DRAM) devices and on-chip capacitors. Recently, in order to obtain the high dielectric permittivity, but with acceptable dielectric loss and less frequency/temperature dependence, the introduction of localized lattice defect states is proposed. Using Nb⁵⁺ as electron-donors and In³⁺ as electron-acceptors is doped into rutile TiO₂. And the reduction of Ti⁴⁺ ions is affected by the electron-acceptors in the local lattice defect clusters. Thus, the extraordinary colossal permittivity with low dielectric loss over a wide range of frequency and temperature is attributed to the electron-pinned defect-dipoles. There may be complex effects on the origin of novel colossal permittivity properties. In this work, (In_{1/2}Nb_{1/2})TiO₂ ceramics are prepared by the solid state reaction method, and the dielectric properties are studied. Starting materials (TiO₂, In₂O₃, and Nb₂O₅ 99.99%) are weighed as the composition (In_{1/2}Nb_{1/2})_{0.05}Ti_{0.95}O₂. The weighed batches are mixed, calcined, and pressed into disks. Finally, the samples are sintered at 1673 K for 10 h in air, and then some samples are annealed at 1273 K for 5 h in O₂ atmosphere (purity 99.99%). The density of the sintered ceramics is initially measured using the geometrical method and then the Archimedes method. The microstructure of the sintered ceramics is investigated with a field electron gun scanning electron microscope (FEI Nova Nano-SEM 450). X-ray diffraction is performed on a Rigaku D/max 2250 diffractometer (Japan) with Cu K α radiation (40 kV and 50 mA). The data for all the samples are measured with a slow scanning speed 0.01°/s. The crystalline structures are confirmed by using a T64000 Raman spectrometer (Horiba JobinYvon S.A.S., France) with an Ar laser (514.5 nm) operated at 50 mW. The closed cycle cryonic workstation (CFM-9T-H3-IVTI-25 Cryogenic Ltd, London) can provide the temperature range (10–270 K), and dielectric properties are measured at the different frequencies (20 Hz–1 MHz) through an Agilent 4980a LCR meter. The effect of the oxygen annealing on the microstructure, crystal structures and dielectric properties of (In+Nb) co-doped TiO₂ ceramics is investigated. The results show that the crystal structure and microstructure are not changed with annealing processing. The annealing process has great effect on the dielectric properties above temperature 60 K. The activation energy changes prove that there possesses at least three different relaxation polarization mechanisms. Both hopping polarization and interfacial polarization are becoming inactive at low temperatures due to insufficient energy to overcome energy barrier for polarization. Complexes polarization associated with In_{Ti}['], Nb_{Ti}['], Ti_{Ti}['], V_O^{••} as well as In_{Ti}[']-Nb_{Ti}['], In_{Ti}[']-V_O^{••}-In_{Ti}['], In_{Ti}[']-V_O^{••}-Ti_{Ti}['], Nb_{Ti}[']-Ti_{Ti}['], Ti_{Ti}[']-V_O^{••}-Ti_{Ti}['] are still active as a polarization mechanism. Except for the gathering of the complexes polarization, the interfacial polarization at insulating grain boundary, and polaron polarization due to hopping electron is as co-existing polarization mechanisms in the (In_{1/2}Nb_{1/2})TiO₂ ceramics. The present work identifies the correlation between the colossal permittivity and polaron hopping process in the titled compound.

rutile TiO₂, colossal permittivity, dielectric relaxations

doi: 10.1360/N972016-01396