

CaCu₃Ti₄O₁₂陶瓷在太赫兹频段的介电特性研究

代秀松 赵振宇* 何晓勇 石旺舟

上海师范大学物理系, 上海 200234

摘要 针对太赫兹(1 THz=10¹² Hz)电容器件发展的需求,研究了呈现巨介电和不呈现巨介电两种状态 CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO)陶瓷在 THz 波段的介电响应特性。在微波波段,小颗粒($\Phi < 2 \mu\text{m}$)CCTO 的介电常数 $\epsilon_r < 700$, 无巨介电特征, 而大颗粒($\Phi > 10 \mu\text{m}$)CCTO 的 $\epsilon_r > 2000$, 呈现巨介电特征; 两组 CCTO 陶瓷的介电损耗值 $\tan \delta$ 在 0.1~0.6 之间。然而, 在 THz 波段, 两种颗粒度 CCTO 的介电常数几乎完全相等($\epsilon_r = 72 \pm 3$), 且损耗不超过 0.18。实验结果表明, CCTO 陶瓷组分的离子极化率主导了在 THz 波段的介电常数 ϵ_r , 而大颗粒 CCTO 对 THz 电磁波的散射超过小颗粒 CCTO, 导致介电损耗值 $\tan \delta$ 上升。因此, 在 THz 波段, 降低 CCTO 颗粒大小不会影响介电常数, 反而能够降低介电损耗。这一结果表明 CCTO 陶瓷是制备 THz 波段电容的理想介电材料。

关键词 材料; 太赫兹光谱学; 频谱特性; 散射

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0516005

Terahertz Dielectric Properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ Ceramics

Dai xiusong Zhao Zhenyu He xiaoyong Shi Wangzhou

Department of Physics, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China

Abstract Owing to the rapid development of capacitor for terahertz (1 THz=10¹² Hz) electronics, the THz dielectric properties of different granular CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) ceramics are investigated experimentally. It is found that the dielectric constant ϵ_r of CCTO of small particles ($\Phi < 2 \mu\text{m}$) is below 700, while exceeds 2000 for larger granular ($\Phi > 10 \mu\text{m}$) CCTO in the frequency range below 1 MHz. Correspondingly, the dielectric loss of CCTO is from 0.1 to 0.6. In THz frequency range, however, different granular CCTO ceramics exhibits the same value of ϵ_r ($\epsilon_r = 72 \pm 3$). The ionic polarizability dominates ϵ_r , so that it is insensitive to the grain-size of CCTO. However, the larger grain-size increases the scattering cross-section, which enlarges the total extinction ratio of transmission so as to increase the dielectric loss in THz frequency range. It is found that the small granular CCTO is a potential dielectric materials for the application of THz capacitors.

Key words materials; THz spectroscopy; spectral properties; scattering

OCIS codes 160.2900; 300.6495; 310.6188; 290.5850

1 引言

通讯技术和数字电子产品的迅猛发展,要求对大数据进行高速处理,这就要求中央处理单元以及配套电子元件具有更高的工作频率。针对上述发展的需求,以互补式金属氧化物半导体(CMOS)^[1-2]和高电子迁移率晶体管(HEMT)元件^[3]为代表的高频电子元件的开关频率已经从 GHz(10⁹Hz)向 THz(10¹²Hz)迈进。电容作为电荷存储释放的基本元件,也需要适应这一发展趋势,才能满足未来 THz 电子学的需求。电容的关键组成部分是电介质材料,其介电特性随工作频率的变化而不同。近年来, CaCu₃Ti₄O₁₂(CCTO)陶瓷在微波波段表现出极高的介电常数($\epsilon_r > 10^3$)和优异的温度稳定性^[4-5],从而使之成为未来高密度能量存储和大容量电容器等领域中潜在的关

收稿日期: 2015-01-23; 收到修改稿日期: 2015-02-13

基金项目: 国家自然科学基金(61307130)和上海市教育委员会创新项目(14YZ077)。

作者简介: 代秀松(1982—),男,硕士研究生,主要从事陶瓷材料介电特性方面的研究。E-mail: daixiusong@126.com

导师简介: 赵振宇(1980—),男,博士,副研究员,主要从事 THz 光电子材料与器件方面的研究。

E-mail: zyzhao@shnu.edu.cn。(通信联系人)

键材料之一,而获得广泛关注。然而,CCTO陶瓷在频率小于GHz的微波波段的巨介电特性的机制已经广泛研究,如第一性原理^[6],内部阻挡层电容模型^[7](IBLC),肖特基势垒模型^[8-11]等。当工作频率达到THz频段时,其介电特性与在微波波段明显不同^[12]。事实上,CCTO陶瓷的介电特性受制于其晶体颗粒度的大小^[13]。因此,对不同颗粒度CCTO陶瓷在THz波段电磁响应的物理机制的研究将有助于人们探究其作为THz波段电容元件的可行性。

本文利用固相反应法,通过改变粉体干压压强和烧结温度与时间,获得两组不同颗粒度的CCTO样品,并通过电容-电压法(C-V法)和THz时域光谱系统(THz-TDS)分别研究了其在微波波段和THz波段的复介电常数和介电损耗,结合结构和形貌表征,本文探讨了颗粒度与介电损耗的关系。

2 实 验

采用传统的固相反应烧结工艺制备出两组颗粒度大小不同的CCTO陶瓷。原料采用分析纯($\geq 99.0\%$)的 CaCO_3 , CuO 和 TiO_2 粉末,按照1:3:4的摩尔比精确称量并均匀混合后的粉末球磨12h使之均匀混合并减小粉末颗粒度。将研磨后的粉末置于刚玉坩埚中,在900℃温度中烧结10h后冷却到常温。对烧结后的粉末再次球磨8h后,向其中添加质量分数为5%的聚乙烯醇粘结剂(PVA)使粉末颗粒粘结成块。一组块体样品在6MPa压强下压成直径16mm,厚度3mm的块体,在1018℃空气气氛中烧结3h;另一组块体样品先在6MPa压强下模压成型,然后采用常温等静压200MPa压强压成致密度更高的块体,并在1060℃空气气氛中烧结20h。烧结过程中升温速度为300℃/h,然后在空气中自然冷却。烧结以后的两组块体经过研磨和抛光,最终成为0.5mm厚度薄片。

采用X射线衍射仪(XRD, D8Focus, Germany)对两组陶瓷样品晶体颗粒的结构进行分析,利用扫描电子显微镜(SEM, S-4800FEHitachi, Japan)分析陶瓷颗粒的表面形貌,样品在微波频段的介电性能通过C-V检测系统(Agilent 4294A, Germany)得到,运用THz-TDS(Tera K15, Menlosystem GmbH, Germany)探测样品在THz波段介电性能。THz测试过程中,发射与接收天线的偏置电压为 $\pm 15\text{ V}$ 的方波信号,测试的时间窗口为50ps;对应的THz频率分辨率(Δf)达到20GHz,带宽(f_{max})为4.8THz。因为大气中的水分子对THz波具有强烈的吸收,所以THz介电性能测试在 N_2 气氛中进行;为了避免THz回波对光谱的干扰,不同颗粒度CCTO样品的厚度通过机械抛光工艺减薄为0.5mm。

3 结果与讨论

3.1 晶粒结构与形貌

图1中的XRD分析结果表明,两组样品晶体颗粒的主晶向符合CCTO晶体结构^[4,11,13]。图1(a)中可以明显看出6MPa压强所压制的样品有未完全反应的 CuO , Cu_2O 和 CaTiO_3 等杂相,而图1(b)所对应的200MPa压强所压制的样品仅含有少量 CuO 和 Cu_2O 杂相^[13]。增大粉体干压压强,可以提高块体致密度。适当提高烧结温度和延长烧结时间,更有利于固相反应进行,明显减少杂相含量。

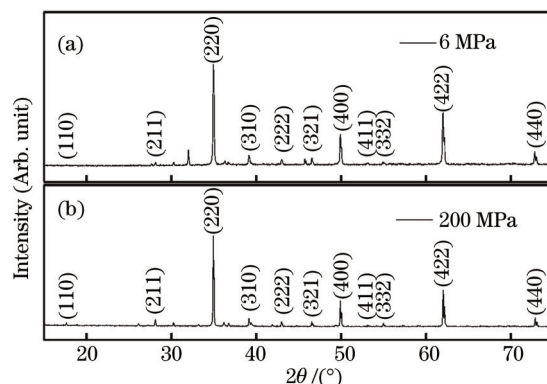


图1 两组 CCTO 样品的 XRD 测试图: (a) 6 MPa 压强所压制 CCTO; (b) 200 MPa 压强所压制 CCTO

Fig.1 XRD patterns of CCTO samples: (a) CCTO under pressure of 6 Mpa; (b) CCTO under pressure of 200 MPa

文中 Φ 表示颗粒直径,从图2中的SEM图像中可以看出,6MPa压强所压制的样品,其平均颗粒不超过 $2\ \mu\text{m}$ ($\Phi < 2\ \mu\text{m}$),以下简称小颗粒CCTO;而200MPa压强所压制的样品,其平均颗粒超过 $10\ \mu\text{m}$ ($\Phi > 10\ \mu\text{m}$),以下简称大

颗粒 CCTO。显然增加粉体干压压强、提高烧结温度、延长烧结时间,使得晶粒粒径增大,且大颗粒 CCTO 晶粒之间存在显著的晶界层,这是介电常数在微波频段得以提高的原因(IBLC 模型)^[7]。

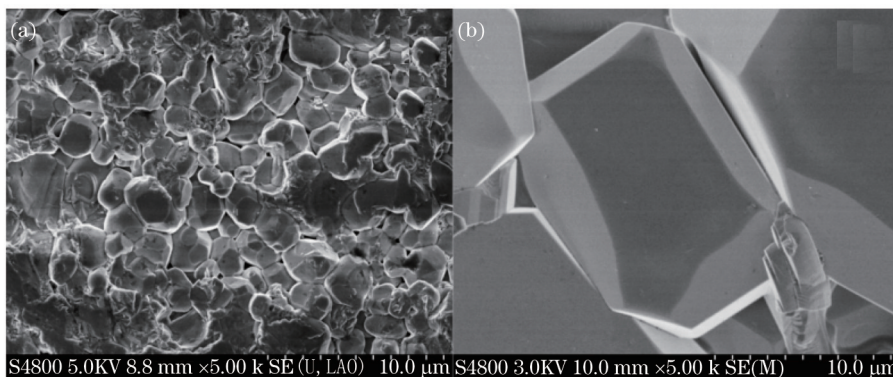


图 2 (a)小颗粒 CCTO 和(b)大颗粒 CCTO 样品的 SEM 形貌图

Fig.2 SEM micrographs of (a) small grain-size CCTO and (b) large grain-size CCTO samples

3.2 微波波段介电特性

如图 3 所示,常温下测试介电常数随频率的变化得出微波介电谱。图 3(a)表明,小颗粒 CCTO 的复介电常数实部 $\epsilon_r < 700$;图 3(b)表明,大颗粒 CCTO 的 $\epsilon_r > 2000$,呈现巨介电效应。由图 3(a)和(b)还可以得出,两组 CCTO 样品的 ϵ_r 都有随频率升高而降低的变化趋势,且降低幅度基本相同。然而它们的复介电常数虚部 ϵ_i 随频率变化差异很大,由图 3(c)和(d)可得出,小颗粒 CCTO 的 ϵ_i 总体上随频率升高而降低,大颗粒 CCTO 的 ϵ_i 却总体上随频率升高而升高。图 3(e)和(f)表明,两组 CCTO 的介电损耗值 $\text{Tan } \delta$ 变化幅度都在 0.1~0.6 之间。微波介电谱表明 CCTO 样品的微波介电特性与晶粒粒径的大小和晶界层的存在与否密切相关。早期的研究发现^[7],CCTO 晶粒呈现半导体特性,而晶界部分呈现绝缘体特性,这就等于在 CCTO 晶粒上包裹了一层阻挡层,正是由于该阻挡层电容的存在使大颗粒 CCTO 具有更高的介电常数,实验结果与早期的研究结果相一致。小颗粒 CCTO 的微波介电损耗 $\text{Tan } \delta$ 随微波频率上升而单调递减,在 10^5 Hz 附近达到最小值 0.1;大颗粒 CCTO

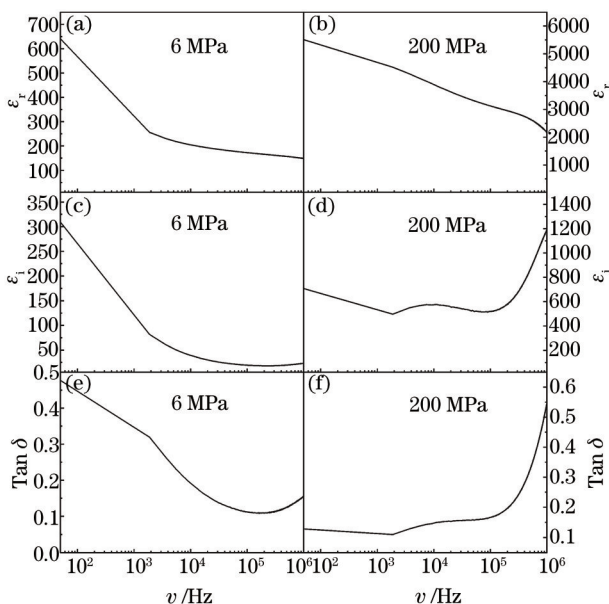


图 3 小颗粒 CCTO 和大颗粒 CCTO 样品的微波介电常数和介电损耗测试,其中(a)和(b)分别对应小颗粒和大颗粒 CCTO 的复介电常数实部 ϵ_r , (c)和(d)分别对应小颗粒和大颗粒 CCTO 的复介电常数虚部 ϵ_i , (e)和(f)分别对应小颗粒和大颗粒 CCTO 的介电损耗 $\text{Tan } \delta$ 。

Fig.3 Frequency dependency of the dielectric properties and dielectric loss of the small grain-size CCTO and large grain-size CCTO samples, (a) and (b) refers to the real part of complex permittivity ϵ_r of small and large granular CCTO correspondingly, (c) and (d) refers to the imaginary part of complex permittivity ϵ_i of small and large granular CCTO correspondingly, (e) and (f) refers to the dielectric loss $\text{Tan } \delta$ of small and large granular CCTO correspondingly.

的 $\text{Tan } \delta$ 值随微波频率上升变化不明显,都不超过 0.2,直到频率超过 10^5 Hz 以后, $\text{Tan } \delta$ 值才显著上升。介质的电导和弛豫极化引起 $\text{Tan } \delta$ 值的变化^[4,14],大颗粒 CCTO 外部阻挡层的存在影响了弛豫极化和整体电导特性,从而使得大颗粒 CCTO 的介电损耗比小颗粒 CCTO 在低频微波波段($f \leq 10^5$ Hz)更低。

3.3 THz 波段介电特性

如图 4 中(a)、(c)、(e)所示,当放入 CCTO 样品后,两组太赫兹脉冲幅度仅为参考信号的 1/10,主峰时间延迟 13 ps。该延迟是由于 CCTO 在 THz 波段的色散导致的。图 4 中(b)、(d)、(f)所示,参考信号带宽为 2.4 THz,放入 CCTO 样品后的信号带宽仅为 1 THz,表明 CCTO 样品对 1 THz 以上太赫兹波有极强烈的吸收。

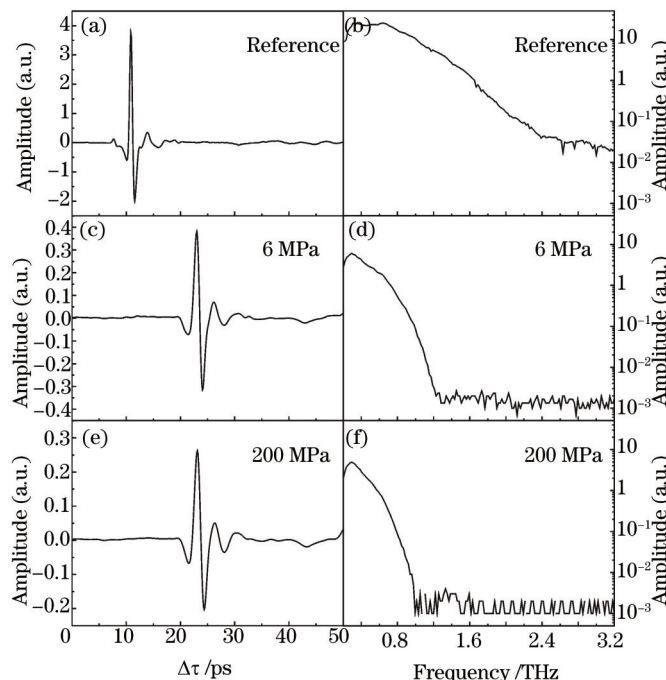


图 4 (a)参考信号(c)小颗粒 CCTO 和(e)大颗粒 CCTO 样品的脉冲图谱;(b),(d),(f)为经过快速傅里叶变换得到与(a),(c),(e)一一对应的频谱图

Fig.4 (a) Reference (c) small grain-size CCTO and (e) large grain-size CCTO samples pulses;

(b),(d),(f) corresponding fast Fourier-transformed spectra

如图 5 所示,THz-TDS 的实验结果表明两组 CCTO 样品在 THz 波段的折射率相同,而大颗粒样品的吸收系数随频率的上升而增强的幅度明显超过小颗粒样品。THz 波段的介电特性可以从上述折射率 n_r 和吸收系数 α 中获得^[15-17]:

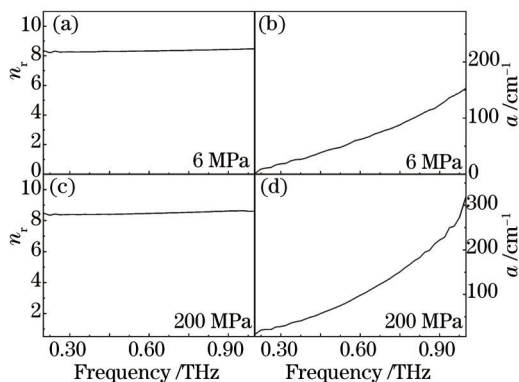


图 5 (a)小颗粒 CCTO 和(c)大颗粒 CCTO 样品的折射系数;(b)小颗粒 CCTO 和(d)大颗粒 CCTO 样品的吸收系数

Fig.5 (a) Refractive index of the small grain-size CCTO and (c) large grain-size CCTO samples; (b) Absorption coefficient of the small grain-size CCTO and (d) large grain-size CCTO samples

$$n_i = \alpha\lambda/4\pi, \quad (1)$$

$$\varepsilon_i = \alpha n_r \lambda/2\pi, \quad (2)$$

$$\varepsilon_r = n_r^2 - n_i^2, \quad (3)$$

$$\varepsilon(\omega) = (n_r + in_i)^2, \quad (4)$$

式中 α 表示吸收系数, n_r 表示实折射率, n_i 表示虚折射率, ε_r 表示复介电常数实部, ε_i 表示复介电常数虚部。

如图6所示,小颗粒 CCTO 和大颗粒 CCTO 样品的 ε_r 几乎完全相同, ε_r 都随频率的增加而升高,只是上升幅度不同。大颗粒 CCTO 样品 ε_r 随频率的增加上升幅度更大,相应的在太赫兹频段大颗粒 CCTO 样品具有更高的介电损耗值 Tan δ 。介电常数与电磁波频率密切相关^[18],在 GHz 以上频段,样品的介电性是由于分子中正负离子的相对位移极化所导致。两组 CCTO 样品都是由 Ca^{2+} 、 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ 和 O^{2-} 4 种离子组成,离子极化率和颗粒大小无关,因而在 THz 波段小颗粒 CCTO 和大颗粒 CCTO 样品的 ε_r 几乎完全相同。(2)式表明,样品对 THz 波的吸收系数 α 决定了样品的 ε_i , α 越小, ε_i 越小,Tan δ 也越小。CCTO 是由多晶颗粒组成的陶瓷材料,CCTO 的本征吸收和多晶颗粒对电磁波的散射都会影响所测量的吸收系数^[19]。从图 1XRD 数据中可以看出两组 CCTO 样品的元素组分完全相同,本征吸收完全相同;散射对损耗的影响取决于散射截面 σ_s 的大小。早期的研究认为陶瓷晶粒对 THz 波散射符合米氏散射(MS)的基本原理^[19],但是,当颗粒大小远小于电磁波波长($d \ll \lambda$)时,米氏散射截面可以用瑞利散射(RS)的截面近似计算得到^[20]:

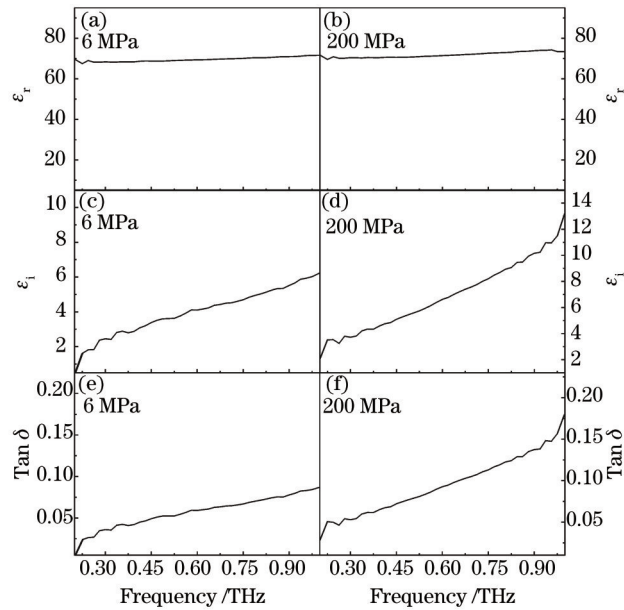


图6 太赫兹波段小颗粒 CCTO 和大颗粒 CCTO 样品的介电常数和介电损耗,其中(a)和(b)分别对应小颗粒和大颗粒 CCTO 的复介电常数实部 ε_r , (c)和(d) 分别对应小颗粒和大颗粒 CCTO 的复介电常数虚部 ε_i , (e)和(f) 分别对应小颗粒和大颗粒 CCTO 的介电损耗 Tan δ 。

Fig.6 Dielectric properties and dielectric loss of the small grain-size CCTO and large grain-size CCTO samples in THz frequency, (a) and (b) refers to the real part of complex permittivity ε_r of small and large granular CCTO correspondingly, (c) and (d) refers to the imaginary part of complex permittivity ε_i of small and large granular CCTO correspondingly, (e) and (f) refers to the dielectric loss Tan δ of small and large granular CCTO correspondingly.

$$\sigma_s = \frac{2\pi^5 d^6}{3 \lambda^4} \left(\frac{n_r^2 - 1}{n_r^2 + 2} \right)^2, \quad (5)$$

式中 σ_s 表示散射截面, d 表示平均颗粒直径, λ 表示电磁波波长, n_r 表示实折射率.小颗粒 CCTO 的平均粒径约为 2 μm ,大颗粒 CCTO 的平均粒径约为 10 μm 。在 0.5 THz 频率处,由(5)式可以分别计算出小颗粒 CCTO 的散射截面 σ_s 为 $9.245 \times 10^{-20} \text{ m}^2$,大颗粒 CCTO 的散射截面 σ_s 为 $1.44 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ 。计算结果表明:由于小颗粒 CCTO 颗粒直径小于大颗粒 CCTO,因此小颗粒 CCTO 的散射截面 σ_s 更小,导致吸收系数 α 和介电损耗值 Tan δ 更小。从上述结果可以判断,由于 CCTO 的组分元素的离子极化率主导了其在 THz 波段的 ε_r ,因此这一物理量不受颗粒度尺寸的影响。而颗粒度越大,其散射截面越大,CCTO 在 THz 波段的介电损耗也越大。由此推断,如果 CCTO 颗粒度位于 2 μm 和 10 μm 之间,其 ε_r 与测试样品相同,而介电损耗值 Tan δ 则介于两者之间。

4 结 论

采用固相反应法制备了两组不同颗粒度的 CCTO 陶瓷。C-V 法探测结果表明微波波段小颗粒($\Phi < 2 \mu\text{m}$) CCTO 没有巨介电特性,介电损耗随频率升高而降低;大颗粒($\Phi > 10 \mu\text{m}$) CCTO 呈现巨介电特性,介电损耗随频率升高而升高。THz-TDS 探测结果显示太赫兹波段 CCTO 介电常数 ϵ_r 与颗粒度大小无关,两者几乎完全相同;介电损耗值 $\tan \delta$ 都随频率升高而升高,大颗粒($\Phi > 10 \mu\text{m}$) CCTO 升高幅度更大,颗粒增大提高了 CCTO 对 THz 电磁波的散射截面,从而增加了其介电损耗值。因此小颗粒的 CCTO 陶瓷电容器,更接近于未来的太赫兹电子学应用需求。

参 考 文 献

- 1 Mehta K K, Eltony A M, Bruzewicz C D, *et al.*. Ion traps fabricated in a CMOS foundry[J]. Appl Phys Lett, 2014, 105(4): 044103.
- 2 Alan R M. CMOS diffusion pump monitor[J]. Review of Scientific Instruments, 1976, 47(9): 1218-1219.
- 3 Asmontas S, Shiktorov P, Starikov E, *et al.*. Plasma waves induced by the optical beating in HEMT channels as an expected source of Terahertz radiation generation[J]. AIP Conference Proceedings, 2010, 1199(1): 211-212.
- 4 Li J Y, Zhao X T, Li S T, *et al.*. Intrinsic and extrinsic relaxation of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics: Effect of sintering[J]. Journal of Applied Physics, 2010, 108(10): 104104.
- 5 Pandey R K, Stapleton W A, Tate J, *et al.*. Applications of CCTO supercapacitor in energy storage and electronics[J]. AIP Advances, 2013, 3(6): 062126.
- 6 He L X, Neaton J B, Morrel H C, *et al.*. First-principles study of the structure and lattice dielectric response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [J]. Physical Review B, 2002, 65(21): 214112.
- 7 Adams T B, Sinclair D C, West A R. Giant barrier layer capacitance effects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [J]. Advanced Materials, 2002, 14(18): 1321-1323.
- 8 Cohen M H, Neaton J B, He L X, *et al.*. Extrinsic models for the dielectric response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [J]. Journal of Applied Physics, 2003, 94(5): 3299-3305.
- 9 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.
- 10 Lunkenheimer P, Bobnar V, Proninet A V, *et al.*. Origin of apparent colossal dielectric constants[J]. Physical Review B, 2002, 66(5): 052105.
- 11 Yang J, Shen M R, Fang L. The electrode/sample contact effects on the dielectric properties of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic[J]. Materials Letters, 2005, 59(30): 3990-3993.
- 12 Wu L, Ling F R, Liu T, *et al.*. Dielectric behavior of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics in the terahertz range[J]. Optics Express, 2011, 19(6): 5118-5125.
- 13 Mohamad M A, Yamada K. Grain size effect on the giant dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nanoceramics prepared by mechanosynthesis and spark plasma sintering[J]. Journal of Applied Physics, 2014, 115(15): 154103.
- 14 Wang Hui, Lin ChunJiang, Li ShengTao, *et al.*. Investigation on relaxation loss mechanism of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic[J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(8): 087702.
王 辉, 林春江, 李盛涛, 等. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷松弛损耗机理研究[J]. 物理学报, 2013, 62(8): 087702.
- 15 Wang M W, Z Tian, Han J G, *et al.*. Study of optical and dielectric properties of annealed ZnO nanoparticles in the terahertz regime[J]. Optoelectronics Letters, 2009, 5(6): 0430-0433.
- 16 Han J G, Zhang W L, Chen W, *et al.*. Far-infrared optical and dielectric response of ZnS measured by terahertz time-domain spectroscopy[J]. Appl Phys Lett, 2006, 110(5): 1989-1993.
- 17 Han J G, Abul K A, Zhang W L. Far-infrared characteristics of bulk and nanostructured wide-bandgap semiconductors[J]. Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, 2007, 2(3): 222-233.
- 18 Fang Junxin, Yin Zhiwen. The Dielectric Physics[M]. Beijing: Science Press, 1989: 25-35.
方俊鑫, 殷之文. 电介质物理学[M]. 北京: 科学出版社, 1989: 25-35.
- 19 Aparajita B, Amartya S, Robert B B, *et al.*. Effects of Scattering on THz Spectra of Granular Solids[J]. International Journal of Infrared and Millimeter Waves, 2007, 28(7): 969-978.
- 20 Cox A J, Alan J D W, Jennifer L. An experiment to measure Mie and Rayleigh total scattering cross sections[J]. American Journal of Physics, 2002, 70(6): 620-625.

栏目编辑: 张浩佳