

Nd₂O₃掺杂对CaCu₃Ti₄O₁₂陶瓷在太赫兹频段的介电调制作用

代秀松 赵振宇 宋志强 何晓勇 石旺舟

上海师范大学物理系, 上海 200234

摘要 报道了通过Nd₂O₃掺杂实现对CaCu₃Ti₄O₁₂(CCTO)介电陶瓷在太赫兹(THz)波段介电常数和损耗的调制。采用固相反应法制备了Nd₂O₃掺杂的CCTO样品。结构分析表明Nd离子掺杂不影响陶瓷的主晶相结构;形貌表征显示Nd离子掺杂的CCTO陶瓷晶粒尺寸随掺杂质量百分比增加而呈现先增大后减小的趋势,对晶粒有明显的细化作用;THz测试结果显示CCTO的实介电常数与晶粒尺寸变化趋势相反;介电损耗和晶粒尺寸变化趋势相同。结果表明,通过Nd₂O₃掺杂调制CCTO晶粒的大小,能够实现对THz波段的介电调制功能。

关键词 材料; 稀土掺杂材料; 太赫兹频谱; 频谱特性; 散射

中图分类号 O433

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201636.0216002

Dielectric Modulation of Nd₂O₃ Doped CaCu₃Ti₄O₁₂ Ceramics at Terahertz Region

Dai Xiusong Zhao Zhenyu Song Zhiqiang He Xiaoyong Shi Wangzhou

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

Abstract The modulation of dielectric constant and loss at terahertz (THz) frequency of CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) ceramics is achieved by doping Nd₂O₃. Nd₂O₃ doped CCTO samples are prepared by solid-state reaction method. Structure analysis shows that the Nd ions do not affect the basic crystalline structure of CCTO. With the help of morphologic characterization, one can find that grain size increases when increasing the concentration of Nd₂O₃ first. But it decreases when the concentration of Nd₂O₃ exceed 0.6 % (mass fraction). An evident refinement effect occurs when the concentrations of Nd₂O₃ increases monotonically. THz spectroscopic measurement shows that the variation of real part of dielectric constant is contrary to that of grain-size of CCTO, while the loss variation is in agreement with the trend of grain-size variation. The results indicate that the dielectric constant at THz frequency of CCTO ceramics can be modulated effectively by doping Nd₂O₃.

Key words materials; rare-earth-doped materials; terahertz spectroscopy; spectral characteristic; scattering

OCIS codes 160.5690; 300.6495; 120.5710; 300.1030

1 引 言

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,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键材料之一,因而获得广泛关注。纯的以及微量元素掺杂的CCTO陶瓷在微波波段的介电常数和介电损耗大小及其物理机制探讨已经进行过大量的详细研究^[1-7],此外,随着电子通讯技术逐渐向太赫兹(THz)频率迈进,也带动了相关电容器材料的研究。由于CCTO独特的巨介电特性,能否成为未来THz电子元件的关键材料,成为了当今研究的热点^[8-9]。最近,通过外加激光照射可以

收稿日期: 2015-07-17; 收到修改稿日期: 2015-10-15

基金项目: 国家自然科学基金(61307130)、上海市教育委员会创新项目(14YZ077)、上海市浦江人才计划(15PJ1406500)

作者简介: 代秀松(1982—),男,学士,主要从事陶瓷材料介电特性研究方面的研究。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)

对 CCTO 在 THz 波段的介电常数实部进行调制^[8],但无法降低损耗。而减小晶体颗粒的尺寸,可以降低损耗但无法改变介电常数实部^[9]。如何能同时调控上述两组参量成为当今研究的难题。

稀土 Nd_2O_3 由于具有特殊的 4f 电子层结构,电子能级丰富,未成对电子多以及容易失去电子形成多种价态化合物等特性,使其被广泛应用于多层电容、微波陶瓷等高性能电子元件中^[10-12]。本文通过不同质量比例的 Nd_2O_3 掺杂,利用其容易失去电子形成多种价态($\text{Nd}^{2+}/\text{Nd}^{3+}$)化合物的特性,从而导致 CCTO 的晶胞和摩尔体积改变,因此改变了实介电常数^[13];再利用 Nd_2O_3 对晶体颗粒的细化作用,改变晶粒尺寸,从而减小散射截面,降低损耗。最终实现对实介电常数和介电损耗的双向调控。

2 实 验

传统的固相反应法制备 CCTO,采用分析纯(大于等于 99.0%)的 CaCO_3 、 CuO 和 TiO_2 粉末按照 1:3:4 的精确化学计量比称量,然后经 12 h 球磨,烘干后在 900 °C 温度中预烧结 10 h 后冷却到常温,即初步制得纯 CCTO 粉体。然后按照不同质量比例分别添加高纯度的 Nd_2O_3 粉末与纯 CCTO 粉体混合均匀,成为 CCTO- $x\text{Nd}$ ($x=0\%$ 、 0.2% 、 0.4% 、 0.6% 、 0.8% 、 1.0% ,质量分数,下同)。该 6 组不同质量百分比的掺杂样品各自分别被标记为 w0、w2、w4、w6、w8、w10。混合后的样品分别经过 8 h 球磨均匀混合并减小粉末颗粒度,烘干后向其中添加质量百分比 5% 的聚乙烯醇粘结剂(PVA),陈化 12 h 以后先在 6 MPa 压强下模压成型,再在 200 MPa 压强下压成致密度更高的块体。经缓慢升温排胶以后,在 1100 °C 空气气氛中烧结 3 h 后自然冷却到常温,烧结过程中升温速度为 300 °C/h。烧结以后的 6 组样品分别经过研磨和抛光,最终成为 (300 ± 20) μm 厚度的薄片。

样品的表征主要通过以下实验获得:通过 X 射线衍射仪 (XRD, D8Focus, Germany) 测定 6 组 CCTO- $x\text{Nd}$ 样品的晶相结构;采用扫描电子显微镜 (SEM, S-4800, Hitachi, Japan) 分析样品颗粒的表面形貌;运用 THz 时域光谱仪 (Tera K15, Menlosystem GmbH, Germany) 测试了样品在 THz 波段的介电性能。THz 时域光谱仪的发射与接收天线的偏置电压设置为 ± 15 V 的方波信号,每次测试的扫描时间窗口为 50 ps;对应的 THz 频率分辨率 (Δf) 达到 20 GHz,测试带宽 (f_{max}) 为 4.8 THz。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。

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,6 组样品晶体颗粒的主晶相符合 CCTO 晶体结构^[5-7],每组样品仅含有微量的未充分反应的 CuO 、 Cu_2O 和 CaTiO_3 杂相^[14-15]。所有样品主晶相均为 CCTO 单一的立方相结构,说明 Nd 离子掺杂不影响陶瓷的主晶相结构,微量 Nd 离子在 CCTO 陶瓷中完全被固溶。w2、w4、w6、w8 和 w10 5 组样品相对于 w0 样品的衍射峰位置明显向低角度方向移动,表明 Nd 离子掺杂以后的 CCTO- $x\text{Nd}$ 陶瓷晶格常数变大,晶胞体积变大,摩尔体积变大。有研究^[4]表明:掺杂的微量稀土离子 (Y、La、Eu、Gd) 并未改变 CCTO 晶格结构,但是稀土离子可能扩散进入 CCTO 晶粒边界附近,类似核壳结构。分析 CCTO 各元素的离子半径后发现: Nd^{2+} 半径 (0.129 nm), Nd^{3+} 半径 (0.0983 nm), Ca^{2+} 半径 (0.1 nm), Ti^{3+} 半径 (0.067 nm), Ti^{4+} 半径 (0.0605 nm), Cu^{2+} 半径 (0.073 nm), Cu^{1+} 半径

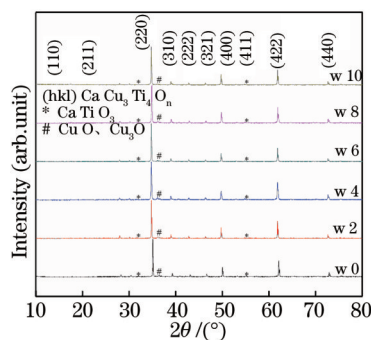


图 1 w0, w2, w4, w6, w8, w10 样品的 XRD 测试图

Fig.1 XRD data of w0, w2, w4, w6, w8, w10 samples

(0.077 nm)。按照X射线衍射基本原理^[4,12],对于固定波长的X射线,晶格常数与一级衍射角度的正弦值呈反比。+2价或者+3价的Nd离子半径较大,掺杂浓度的升高可能少量替换半径相近的Ca离子并加大了CCTO晶格的晶格常数,从而导致CCTO所有主晶面衍射峰位置都向低角度移动。

掺杂Nd离子对CCTO陶瓷微观结构有重要影响,在1100℃空气气氛中烧结3h,冷却后的6组样品表面形貌有非常大的差异。由图2可知,随Nd₂O₃掺杂质量百分比增加,陶瓷晶粒尺寸明显呈现先增大后减小趋势。图2(a)表明,无掺杂CCTO样品晶粒呈现熔融状态;图2(b)~(d)显示,随着Nd₂O₃掺入质量百分比从0.2%上升到0.6%,晶体颗粒逐渐增大,并且晶界逐渐变得更加规则。但是图2(d)~(f)表明,当Nd₂O₃掺入质量百分比从0.6%上升到1%时,样品晶粒尺寸明显减小,晶粒呈现明显的细化效应。造成这一微观结构变化的原因比较复杂。早期的研究成果表明^[4,12]:微量不等价离子替代晶体中的相近离子半径的元素时,将产生空位和离子缺陷,其产生的应力比离子本身替代时产生的应力大得多。应力可诱发晶界移动,所以当晶体内部应力增大时,晶界的移动速率也增加,晶粒进一步长大。上述分析与图2(b)~(d)所示颗粒度变化趋势相一致。随着掺入Nd离子质量百分比进一步增加,空位、缺陷和杂质等移至晶界处,引起钉扎效应,阻碍晶界移动,使晶粒迅速减小。图2(e)和(f)所呈现的颗粒度的变化趋势验证了上述分析。

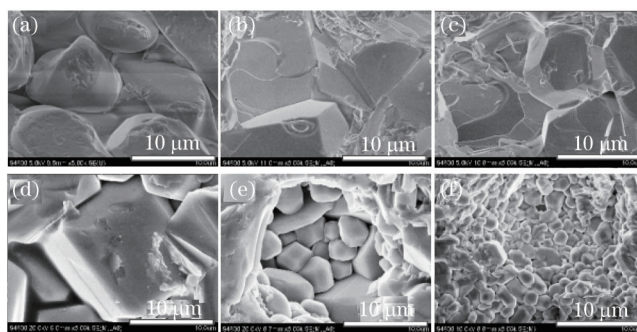


图2 (a) w0, (b) w2, (c) w4, (d) w6, (e) w8, (f) w10 样品的SEM形貌图

Fig.2 SEM micrographs of (a) w0, (b) w2, (c) w4, (d) w6, (e) w8, (f) w10 samples

3.2 THz波段介电特性

图3是CCTO-xNd陶瓷样品在THz波段的折射系数和吸收系数测试图。结果表明6组样品在THz波段的折射率不同,总体上呈现先减小后增大的变化趋势。6组样品的吸收系数都随频率的上升而增大,其中掺杂浓度从w0到w8样品的吸收系数,随频率的升高而增大的斜率几乎相同,然而对于w10样品的吸收系数随频率的变化的斜率明显小于其他样品。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^[16-18]:

$$n_i = \alpha\lambda/4\pi, \tag{1}$$

$$\varepsilon_i = \alpha n_i \lambda/2\pi, \tag{2}$$

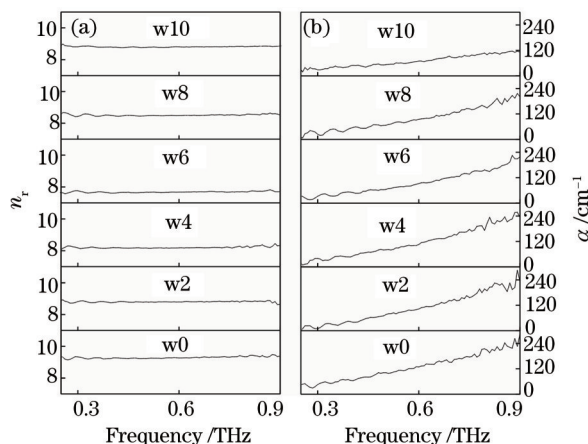


图3 (a) 样品的THz折射率; (b) 样品的THz吸收系数

Fig.3 (a) THz refractive index of the samples; (b) THz absorption coefficients of the samples

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

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

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4(a)所示,在THz波段,从w0到w10 6组样品的 ε_r 呈现先减小后增大的变化趋势;如图4(b)所示,它们的 ε_i 都随频率的增加而升高,只是随频率的增加而升高的斜率不同,其中掺杂浓度从w0到w8样品的 ε_i 随频率的升高而增大的斜率几乎相同,然而对于w10样品的 ε_i 随频率的变化的斜率明显小于其他样品。相应的在THz波段w10样品具有最低的介电损耗值Tan δ 。介电常数与电磁波频率密切相关^[19],样品在THz波段的介电特性是由于分子中正负离子的相对位移极化所导致。此外,陶瓷介电的基本原理表明^[13]:晶体的组分和微观结构不同,晶体的摩尔体积和离子相对位移极化也就不同。晶体的组分和微观结构对摩尔体积和离子相对位移极化有重要影响,进而影响了晶体在THz波段的介电常数。相较于其他极化机制,由分子内部的离子相对位移引起的分子极化率主导了

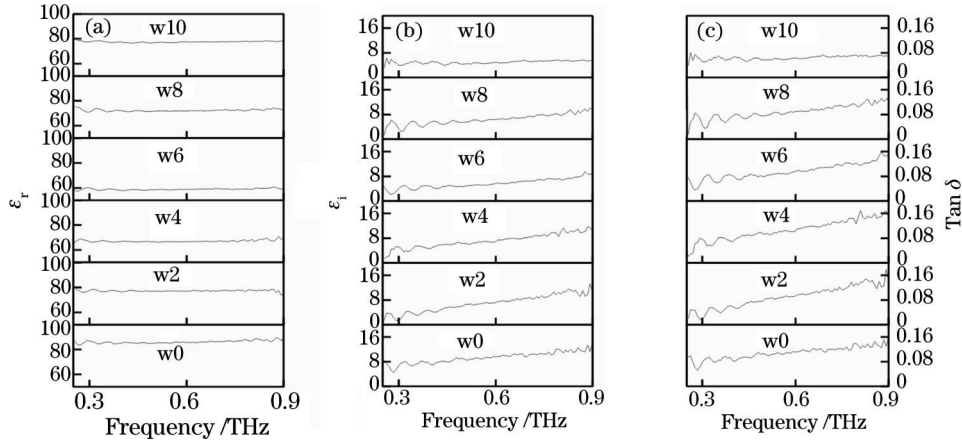


图4 太赫兹波段样品的介电常数和介电损耗,其中(a), (b)和(c)分别对应 样品的复介电常数实部 ε_r ,虚部 ε_i 和介电损耗 Tan δ

Fig.4 Dielectric properties and dielectric loss of the samples in THz frequency, (a), (b) and (c) refers to the samples the real part of complex permittivity ε_r , imaginary part of complex permittivity ε_i and the dielectric loss Tan δ , correspondingly

THz波段的介电特性^[19]。介电常数与分子极化率的具体关系可用克劳修斯-莫索蒂方程(Clausius-Mossotti relation)描述^[13,20-21]:

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{N_A \alpha}{3\varepsilon_0}, \quad (5)$$

式中 ε_0 表示真空中介电常数, ε_r 表示实介电常数, M 表示摩尔体积, d 表示密度, N_A 表示阿伏伽德罗常数, α 表示分子极化率。(5)式表明:晶体组分的分子极化率 α 越大,摩尔体积 M 越小,晶体的介电常数 ε_r 越大。对于多晶陶瓷样品,其介电常数随摩尔体积的增大而减小^[13]。w0样品由 Ca^{2+} 、 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ 和 O^{2-} 4种离子组成,而w2, w4, w6, w8, w10样品由 Ca^{2+} 、 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ 和 O^{2-} 4种离子以及不同质量百分比的 $\text{Nd}^{2+}/\text{Nd}^{3+}$ 组成。结合图1及上面的分析可知, w2样品由于微量Nd离子的掺杂改变了样品的晶体组分和微观结构,增大了CCTO的晶格常数和摩尔体积,因而介电常数比w0样品略为减小,与(5)式吻合;w4, w6样品与w0样品的晶体组分和微观结构不同,替换Ca离子进入CCTO晶格的Nd离子增多,由于 Nd^{2+} 和 Nd^{3+} 半径较大,导致CCTO晶格中的半径较小的 Ca^{2+} 、 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ 受到了挤压,分子极化率降低,所以介电常数进一步变小;从CCTO晶粒尺寸的变化趋势中可以发现,当Nd离子掺杂质量百分比进一步增大时,冗余的Nd离子不再替换Ca离子进入CCTO晶格,只是扩散进入到CCTO晶粒边界附近,晶粒被细化,晶界处的空位、缺陷和杂质增多,分子极化率增大,所以w8, w10样品实介电常数反而增大。

(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-xNd是由多晶颗粒组成的陶瓷材料,不同质量百分比的Nd离子掺杂进入CCTO陶瓷样品中,由于稀土Nd离子容易失去电子,从而向CCTO晶粒提供了更多的自由载流子。CCTO陶瓷是由若干半导体氧化物烧制而成, Nd离子掺杂后提高了晶粒中的自由载流子浓度,从而导致了CCTO在THz波段的吸收^[22];然而,前期的工作表明:晶粒对电磁波

的散射比自由载流子吸收对吸收系数 α 的贡献更显著^[9,23]。散射对损耗 ε_i 的影响取决于散射截面 σ_s 的大小。由图2可知,陶瓷晶粒尺寸远小于入射的THz波长($d \ll \lambda$)。按照电磁散射原理^[23],当颗粒大小远小于入射电磁波波长时,米氏散射(Mie scattering)截面可以用瑞利散射(Rayleigh scattering)的截面近似计算得到^[24]:

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

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。结合图2可知,样品w0,w2,w4,w6的颗粒直径几乎相同,散射截面 σ_s 几乎相同,导致吸收系数 α 和介电损耗值 $\tan \delta$ 也几乎相同;样品w8的颗粒直径明显变小,散射截面 σ_s 变小,吸收系数 α 和介电损耗值 $\tan \delta$ 也变小;样品w10的颗粒直径最小,散射截面 σ_s 最小,吸收系数 α 和介电损耗值 $\tan \delta$ 也最小。上述结果表明:由于CCTO- x Nd样品组分元素的分子极化率主导了其在THz波段的 ε_r ,因此这一物理量受到Nd离子掺杂的质量百分比不同的影响,呈现先减小后增大的变化趋势。CCTO- x Nd样品的颗粒直径随Nd离子掺杂质量百分比的增加而先增大后减小,导致吸收系数 α 和介电损耗值 $\tan \delta$ 也先增大后减小。

4 结 论

采用固相反应法制备了CCTO- x Nd陶瓷,通过不同质量百分比的Nd₂O₃掺杂改变了CCTO陶瓷的组分和微观结构,晶格常数、晶胞体积和摩尔体积变大,晶粒尺寸先增大后减小。在THz波段的实介电常数先减小后增大,虚介电常数和介电损耗先增大后减小。因而可通过对CCTO进行微量Nd₂O₃掺杂实现在THz波段的介电性能调制。

参 考 文 献

- 1 Brize V, Gruener G, Wolfman J, *et al.*. Grain size effects on the dielectric constant of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2006, 129(1): 135-138.
- 2 Ke S M, Huang H T, Fan H Q. Relaxor behavior in CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(18): 182904.
- 3 Fang L, Shen M R, Zheng F G, *et al.*. Dielectric responses and multirelaxation behaviors of pure and doped CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104(6): 064110.
- 4 Liu L J, Fang L, Huang Y M, *et al.*. Dielectric and nonlinear current-voltage characteristics of rare-earth doped CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110(9): 094101.
- 5 Kashyap R, Mishra R K, Thakur O P, *et al.*. Structural, dielectric properties and electrical conduction behavior of Dy substituted CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(8): 6807-6813.
- 6 Luo F C, He J L, Hu J. Electric and dielectric behaviors of Y-doped Calcium copper Titanate[J]. *Journal of America Ceramics Society*, 2010, 93(10): 3043-3045.
- 7 Li J Y, Zhao X T, Li S T, *et al.*. Intrinsic and extrinsic relaxation of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics: Effect of sintering[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108(10): 104104.
- 8 Wu L, Ling F R, Liu T, *et al.*. Dielectric behavior of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics in the terahertz range[J]. *Optics Express*, 2011, 19(6): 5118-5125.
- 9 Dai X S, Zhao Z Y, He X Y, *et al.*. Terahertz dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(5): 0516005. 代秀松, 赵振宇, 何晓勇, 等. CaCu₃Ti₄O₁₂陶瓷在太赫兹频段的介电特性研究[J]. *光学学报*, 2015, 35(5): 0516005.
- 10 Xu Q, Ding S H, Song T X, *et al.*. Effect of Nd₂O₃ doping on microstructure and dielectric properties of BCZT ceramics[J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2013, 41(3): 292-297. 徐 琴, 丁士华, 宋天秀, 等. Nd₂O₃掺杂对BCZT陶瓷结构及介电性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(3): 292-297.
- 11 Kao C H, Chen H, Liao Y C, *et al.*. Comparison of high- κ Nd₂O₃ and NdTiO₃ dielectrics deposited on polycrystalline silicon substrates [J]. *Thin Solid Films*, 2014, 570: 412-416.
- 12 Fu P, Xu Z J, Chu R Q, *et al.*. Piezoelectric, ferroelectric and dielectric properties of Nd₂O₃ doped (B_{0.5}Nd_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ lead-free ceramics [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2010, 167(3): 161-166.
- 13 Shannon R D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides[J]. *Journal of Applied Physics*, 1993, 73(1): 348-366.
- 14 Huang Y M, Liu L J, Shi D P, *et al.*. Giant dielectric permittivity and non-linear electrical behavior in CaCu₃Ti₄O₁₂ varistors from the

- molten-system synthesized powder[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(6): 6063–6068.
- 15 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): 440–450.
- 16 Wang M W, Tian Z, 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.
- 17 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]. *Applied Physics Letters*, 2006, 110(5): 1989–1993.
- 18 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.
- 19 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.
- 20 Subramanian M A, Sleight A W. $ACu_3Ti_4O_{12}$ and $ACu_3Ru_4O_{12}$ perovskites: High dielectric constants and valence degeneracy[J]. *Solid State Sciences*, 2002, 4(3): 347–351.
- 21 Mahan G D. Octupole modification of the Clausius–Mossotti relation[J]. *Solid State Communications*, 1980, 33(7): 797–800.
- 22 Wu L, Jiang L K, Xu Y B, *et al.*. Effect of an optical pump on the absorption coefficient of $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3-La(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ ceramics in the terahertz range[J]. *Journal of Optics*, 2014, 16(10): 105703–105706.
- 23 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.
- 24 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