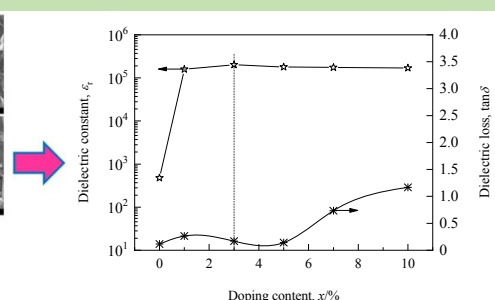
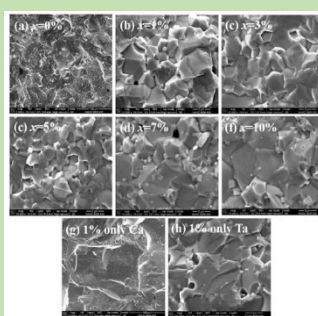


Giant dielectric properties and mechanism of Ca and Ta co-doped TiO₂ ceramics

Bing CUI, Ji CHEN, Zaizhi YANG, Weiyu ZHAO, Yujun DENG, Qian YU,
Juan LIU, Dong XU*

School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243002, China

Abstract: With the rapid development of the society, ceramic materials are being studied more and more. Recently, most of the studies on co-doping TiO₂ ceramics are about trivalent acceptor and pentavalent elements which exhibit good dielectric properties, while the studies on divalent elements are relatively few. However, the



mechanism, preparation process and the effects of different doped ion combinations on the dielectric properties are still unclear. Further research on the microstructure, dielectric properties and mechanism of co-doped TiO₂ ceramics is of great significance. In this work, (Ca, Ta) co-doped TiO₂ ceramics were prepared by a solid state reaction process. The effects of different components on their morphology, crystal structure and dielectric properties were studied. The sample with high viscosity needs to be sintered at 1400 °C for a minimum of about 4 h. When (Ca_{1/3}Ta_{2/3})_xTi_{1-x}O₂ ceramic with $x \geq 7\%$, the second phase appeared in the (Ca_{1/3}Ta_{2/3})_xTi_{1-x}O₂ ceramic sample. Compared with pure TiO₂, (Ca_{1/3}Ta_{2/3})_xTi_{1-x}O₂ ceramics all had giant dielectric constant, which roughly increased by two orders of magnitude. With the continuous increase of doping, the dielectric constant increased first and then decreased, while the dielectric loss was completely opposite. (Ca_{1/3}Ta_{2/3})_xTi_{1-x}O₂ ceramic with $x=3\%$ showed better dielectric and pressure-sensitive properties of ceramics. Ta doping led to the generation of electrons in the material, but Ca doping can produce vacancy and the defective dipole cluster can improve the dielectric performance.

Key words: colossal permittivity; XPS analysis; co-dope; dielectric loss

收稿: 2020-01-14, 修回: 2020-05-09, 网络发表: 2020-07-15, Received: 2020-01-14, Revised: 2020-05-09, Published online: 2020-07-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51572113); 国家自然科学基金资助项目(编号: 51802003); 安徽省教育厅自然科学基金自助项目(编号: KJ2018A0041)

作者简介: 崔冰(1987-), 女, 河北省石家庄市人, 讲师, 研究方向: 高性能复合材料的制备, E-mail: bingcui6688@163.com; 徐东, 通讯联系人, E-mail: frank@shu.edu.cn.

引用格式: 崔冰, 陈继, 杨在志, 等. (Ca, Ta)共掺杂 TiO₂ 陶瓷巨电性能及机理. 过程工程学报, 2021, 21(2): 210-218.

Cui B, Chen J, Yang Z Z, et al. Giant dielectric properties and mechanism of Ca and Ta co-doped TiO₂ ceramics (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(2): 210-218, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220023.

(Ca, Ta)共掺杂 TiO₂陶瓷巨介电性能及机理

崔冰, 陈继, 杨在志, 赵伟雨, 邓玉军, 郁倩, 刘娟, 徐东*

安徽工业大学材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243002

摘要: 随着社会的飞速发展, 微电子器件的功能不断向一体化方向发展, 使开发具有高介电常数、低介电损耗、良好频率和温度稳定性的高介电陶瓷受到越来越多的关注。本工作通过固相反应烧结法制备了(Ca, Ta)共掺杂的TiO₂陶瓷。采用X射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)及能谱分析仪(EDS)、阻抗分析仪、X射线光电子能谱(XPS)等对(Ca, Ta)共掺杂的TiO₂陶瓷性能进行分析研究。结果表明, 不同掺杂量的(Ca_{1/3}Ta_{2/3})_xTi_{1-x}O₂陶瓷表面形貌致密度良好, 且随掺杂量增加TiO₂的(110)主峰逐渐向小角度移动。当 $x \geq 7\%$ 时, (Ca_{1/3}Ta_{2/3})_xTi_{1-x}O₂陶瓷样品出现CaTi₄O₉和CaTa₄O₁₁。与纯TiO₂相比, 不同掺杂量的(Ca_{1/3}Ta_{2/3})_xTi_{1-x}O₂陶瓷皆具有巨介电常数; 随掺杂量的不断增加, 介电常数先升高后降低, 但介电损耗变化趋势相反。当掺杂量 $x=3\%$ 时, (Ca_{1/3}Ta_{2/3})_xTi_{1-x}O₂陶瓷获得相对较优异的性能, 在1 kHz下, 非线性系数高达7.3, 这主要是由于Ta⁵⁺掺杂使材料内部产生电子, Ca²⁺掺杂提高了材料内部空位的产生, 产生的缺陷偶极子簇可以提高介电性能。

关键词: 巨介电; XPS分析; 共掺杂; 介电损耗

中图分类号: TQ174.75

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)02-0210-09

1 前言

随着电子科学技术的不断发展, 巨介电材料在微电子器件方面得到了非常重要的应用。近年来, 越来越多的研究学者利用掺杂改性的方式对钙钛矿铁电氧化物、CaCu₃Ti₄O₁₂(CCTO)、掺杂NiO和La_{2-x}Sr_xNiO₄等的巨介电机理进行了探索研究。但依旧不能获得同时具有高介电常数(ϵ_r)、低介电损耗($\tan\delta$)及良好的频率和温度稳定性的巨介电材料。如CCTO具有较高的介电常数(>10000), 但在低温(100 K)时伴有较高的介电损耗峰。BaTiO₃基铁电氧化物的介电性能在居里温度(T_c)附近, 介电常数高达 10^4 , 但温度对其介电常数影响很大, 当温度低于居里温度(T_c)时, 介电常数急速下降, 这些均限制了巨介电陶瓷的实际应用。所以, 寻求一种同时具有高介电常数、低介电损耗、良好的频率及温度稳定性的巨介电材料是一项非常重要且具有挑战的任务。

传统TiO₂属于金红石结构, 在自然界储量丰富, 同时, 良好的导电性能和极高的击穿电场强度使其更加受到研究者的关注。Hu等^[1]发现(In, Nb)共掺金红石TiO₂在100~400 K温度区间、频率 $10^2 \sim 10^6$ Hz范围内, 表现出良好的巨介电性质, 且实验条件下温度和频率均具有优异的稳定性。随后, 大量的(A, B)共掺杂TiO₂材料得到了关注。其中, A离子为价态低于Ti⁴⁺离子的受

主元素, 如Bi^[2], Sb^[3]等, B离子主要为价态高于Ti⁴⁺离子的施主元素, 如Nb^[4], Ta^[5]等。当前金红石TiO₂陶瓷的三价和五价供体Nb大多是通过共掺杂得到的, 但二价受体的研究相对较少。Homes等^[6]研究了用二价(Ca, Zn, Ba)代替三价离子与Nb共掺杂TiO₂的介电性能, 结果表明其同样具有巨介电常数($\epsilon' = 130500$), 但介电损耗较高($\tan\delta = 0.19$)。因此可考虑选择第二主族元素的Ca, Ta替代Nb改善其介电性能。

本工作利用标准的固相反应烧结法制备不同组分(Ca, Ta)共掺杂TiO₂[化学式(Ca_{1/3}Ta_{2/3})_xTi_{1-x}O₂]陶瓷, 其中 $x=0, 1\%, 3\%, 5\%, 7\%, 10\%$, 研究了组分对(Ca_{1/3}Ta_{2/3})_xTi_{1-x}O₂陶瓷性能的影响, 并探究其巨介电机理。

2 实验

2.1 陶瓷样品制备

本实验采用纯度为99.99%的TiO₂, Ta₂O₅及CaCO₃, 各物质成分按照化学式(Ca_{1/3}Ta_{2/3})_xTi_{1-x}O₂的化学计量比称重后, 按图1所示的实验步骤进行实验, 放入球磨机中球磨24 h。将球磨后的材料于100℃快速烘干, 然后过100目(150 μm)筛子。随后于1100℃下预烧4 h。将预烧后的粉料再次球磨12 h。为防止高温烘干时造成压片开裂, 所以将球磨好的料粉放入烘箱中, 于70℃

下低温烘干 12 h。对于烘干的料粉加入质量分数为 3%~8% 的聚乙烯醇(Polyvinyl Alcohol, PVA), 通过造粒, 随后过 150 目(100 μm)筛子, 然后用单向加压将粉料压成直径为 13 mm、厚度为 1.3 mm 的小圆片。压制成的

胚先在 600 $^{\circ}\text{C}$ 下排胶; 最后于 1400 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 4 h 得致密的陶瓷样品。将烧结好的陶瓷样品两面进行披银, 放入马弗炉中, 于 600 $^{\circ}\text{C}$ 保温 10 min, 最后得到待测样品。

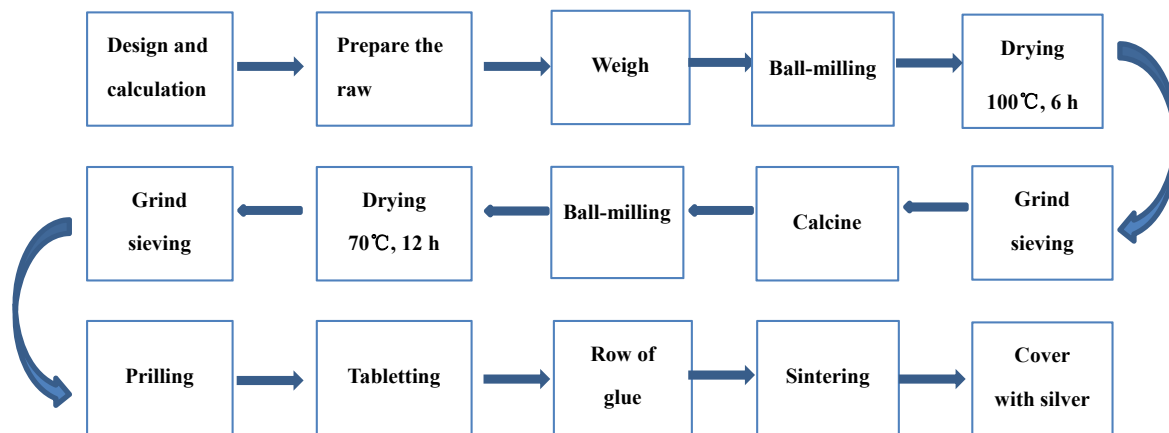


图 1 (Ca, Ta)共掺杂 TiO_2 陶瓷的详细制备过程

Fig.1 The preparation process of (Ca, Ta) co-doped TiO_2 ceramics

2.2 结构与性能表征

本实验采用 D8 Advance X 射线衍射仪(德国布鲁克公司)对不同掺杂量的 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷样品进行晶相分析。射线源为 $\text{CuK}\alpha$, 扫描范围 $20^{\circ}\sim 80^{\circ}$, 步长为 0.02° 。利用 Jade 软件对测出的 XRD 数据进行分析。采用 NANA SEM 430 扫描电子显微镜 SEM(美国 FEI 公司)对陶瓷样品的断口进行微观形貌分析。仪器配有能谱仪(EDS)分析晶粒及晶界上的元素分布。采用 Agilent HP4294A 阻抗分析仪[安捷伦科技(上海)有限公司]对室温下(Ca, Ta)共掺杂 TiO_2 陶瓷介电频谱测试样品的电容和介电损耗值, 测试频率为 40 Hz~1 MHz。由下列公式计算介电常数:

$$\varepsilon_r = (Cd) / (\varepsilon_0 s) \quad (1)$$

式中, ε_r 为相对介电常数, C 为样品的电容(F), d 为样品的厚度(mm), ε_0 为真空介电常数, s 为披银表面积(mm^2)。该设备还可以测出介电常数实部及虚部的值, 得出 Cole-Cole 图像。

采用 TZDM-200-300 高低介电温谱测试系统(北京金洋万达科技有限公司)测试不同温度下的频谱, 研究不同掺杂量的 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷样品介电常数及介电损耗对温度的依赖, 测试温度为 $-50\sim 250^{\circ}\text{C}$ 之间, 测试频率分别为 1 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 1 MHz。采用压敏电阻直流参数仪(常州创捷防雷电子有限公司)对样品

的 $I-V$ 进行测试。分别测量 0.1 和 1 mA 下的压敏电压及阈值电压(μA)。漏电流 $I_L=0.75V_N(\mu\text{A})$, 非线性系数 $\alpha=1/\log(V_{0.1\text{ mA}}/V_{1\text{ mA}})$ 。采用 ESCALAB 250 光电子能谱仪[XPS, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司]分析元素价态及含量的变化, 判断共掺杂样品的巨介电机理。

3 结果与讨论

3.1 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷相结构

图 2 为常温下不同掺杂量的 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷样品于 1400 $^{\circ}\text{C}$ 下烧结 4 h 后的 XRD 谱, 图 2(a)为掺杂量 $x=1\%\sim 10\%$, 图 2(b)为 $x=0\%$, 1% Ca 和 1% Ta, 图 2(c)为 $x=1\%\sim 10\%$ 的峰在 $27^{\circ}\sim 29^{\circ}$ 的放大图, 图 2(d)为 $x=1\%\sim 10\%$ 的第二相 CaTi_4O_9 的主峰。由图 2(a)和 2(b)可以看出, $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷样品均存在金红石 TiO_2 主晶相。由图 2(c)可以看出, 随掺杂量增加, (110)主峰逐渐向小角度移动, 表明掺杂离子已经进入了主晶格, 当 $x=10\%$ 时, (110)主峰相比于 $x=7\%$ 向左移动了 0.2° 。向小角度移动主要原因是离子 Ca 和 Ta 替代了离子 Ti 的位置, Ta 和 Ca 的平均离子尺寸与 Ti^{4+} 相比较, 即晶格的参数变大, 这是(110)主峰明显向小角度移动的主要原因^[7-9]。由图 2(a)和 2(d)可以看出, 当掺杂量 $x\geq 7\%$ 时, $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷中存在少量的第二相 (CaTi_4O_9 和 $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$), 这主要是由于 Ca 和 Ta 的含量

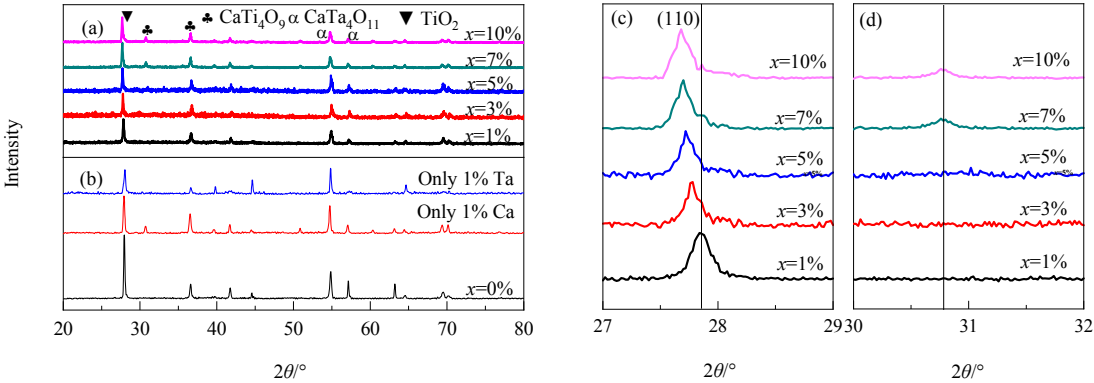


图2 室温下 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷样品的 XRD 谱
Fig.2 XRD patterns of $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ceramic samples at room temperature

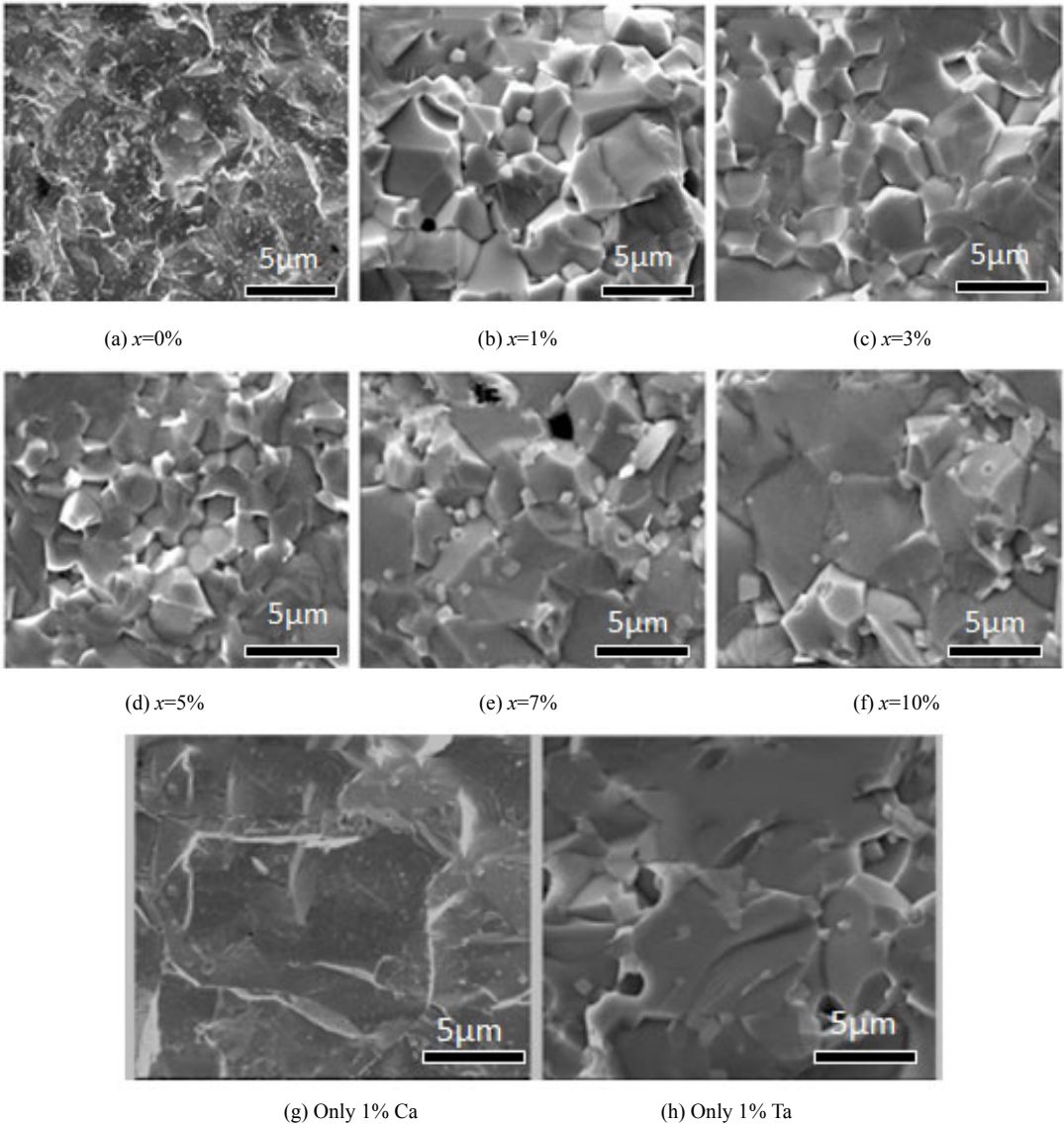


图3 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷样品的断面 SEM 照片
Fig.3 SEM images of $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ceramic samples cross section

超过了它们在 TiO_2 中的固溶度。依据 Hume-Rothery 规则, 掺杂元素的离子半径与基体元素的离子半径失配小于 15% 时, 较容易形成替代型的固溶体; 相反, 掺杂元素的离子半径与基体元素的离子半径失配 $\geq 15\%$ 时, 则生成间隙型固溶体。因此, Ca 和 Ti 的离子半径差 $[(74.5-100)/74.5]=34\%$ 远高于 15%, 而 Ta 和 Ti 的离子半径差为 4.7%, 远远小于 15%, 即相对于 Ta, Ca 离子很难替代八面体 $[\text{TiO}_6]$ 中 Ti 离子的位置, 相反大量的 Ca 形成第二相钉扎于晶界之中, 这是探测到第二相 CaTi_4O_9 和 $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$ 的原因。

3.2 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷微观形貌

图 3 为不同掺杂量的 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷样品的断面 SEM 照片。可以发现, $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷的晶粒尺寸随掺杂量增加呈先降低后逐渐增加的趋势, 其临界掺杂量为 $x=5\%$ 。在掺杂量为 $x>7\%$ 时, 小晶粒均匀地分布在较大的晶粒周围, 随掺杂量逐渐增加, 小晶粒尺寸随之细化。结合图 2(d) 可知, 当掺杂量为 $x \geq 7\%$ 时 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷样品中存在第二相。

为进一步了解基质中掺杂元素的含量及分布情况, 对陶瓷进行元素面扫测试分析。图 4 为掺杂量 $x=3\%$ 时的陶瓷样品的面扫结果。可以看出, 掺杂元素 Ca 和 Ta 均匀地分布在基质中, 没有出现聚集。

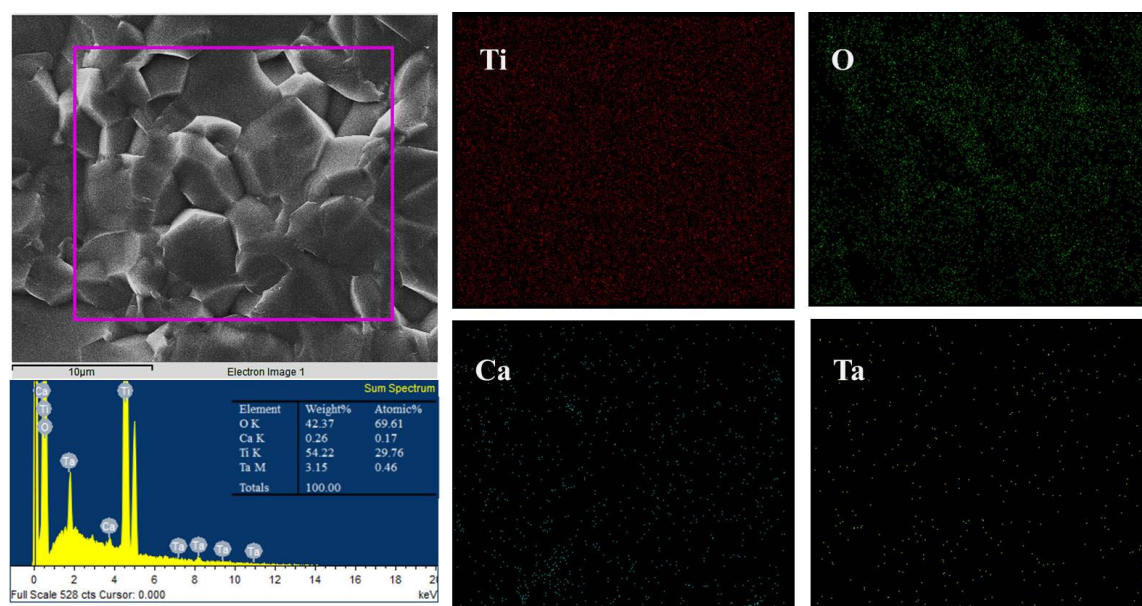


图 4 掺杂量 $x=3\%$ 的陶瓷样品的 Mapping 图
Fig.4 Mapping of ceramic sample with doping content $x=3\%$

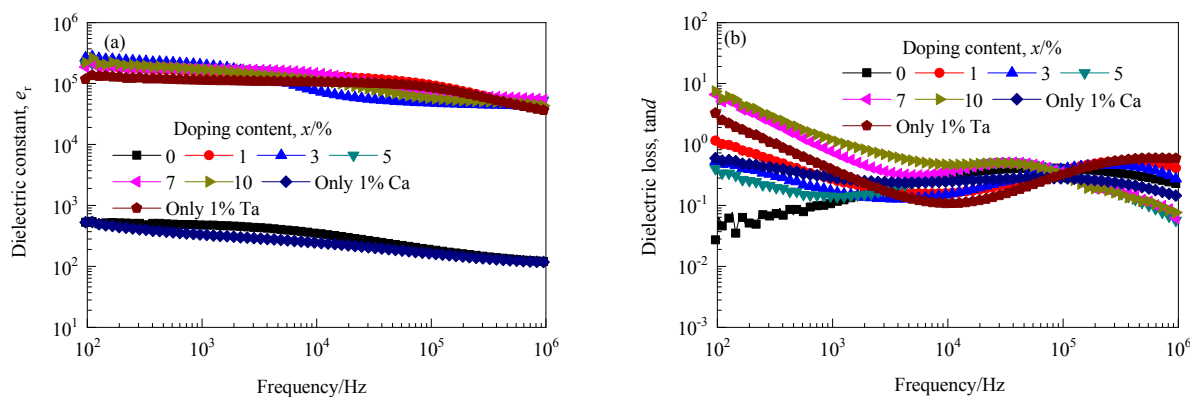


图 5 室温下不同掺杂量的 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷样品的介电性能
Fig.5 Dielectric properties of $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ceramic samples with different doping contents at room temperature

3.3 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷的介电性能

不同掺杂量的 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷样品在常温下的介电频谱如图 5 所示。可以看出, 只掺杂 1% Ta 的 TiO_2 陶瓷样品其介电常数高达 10^5 , 但同时其介电损耗也很高; 而只掺杂 1% Ca 的 TiO_2 陶瓷样品其介电常数和 TiO_2 相比没有任何的变化, 其介电损耗较高。对于其他共掺杂 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷样品, 随频率增加, 介电常数均高达 10^5 (频率增至 10^4 后, 介电常数低于 10^5), 而介电损耗均呈先减少后增加的趋势。

图 6 为 1 kHz 及室温条件下, $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷样品的介电常数和介电损耗随掺杂量的变化。可以看出, 介电常数随掺杂量增加呈先急剧增加 ($x \leq 2\%$) 后缓慢减少 ($2\% < x < 4\%$) 最后保持不变 ($x > 4\%$) 的规律; 介电损

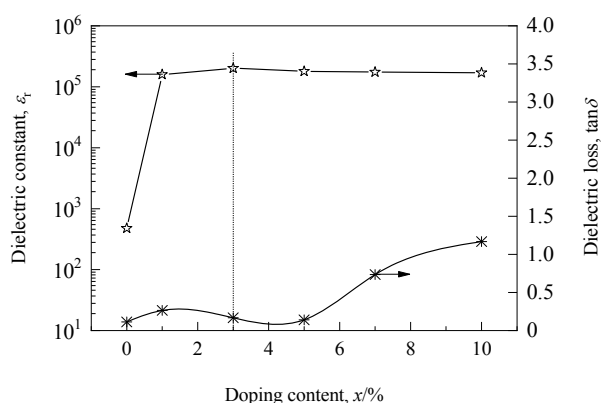
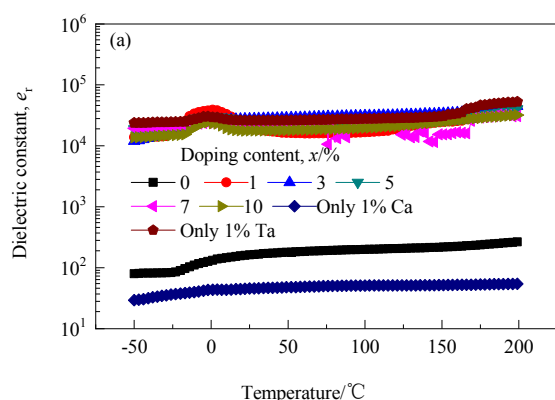


图 6 在 1 kHz、室温下 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷样品的介电性能随掺杂量的变化

Fig.6 Variations of dielectric properties of $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ceramic samples with different doping contents at 1 kHz and room temperature



耗随掺杂量增加呈先缓慢增加后缓慢减少最后快速增加的态势。当掺杂量 $x=3\%$ 时, $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷具有最优异的介电性能; 当 $x>3\%$ 时, $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷样品的介电常数逐渐降低, 介电损耗开始增加, 使整体介电性能降低。这主要是由于随掺杂量不断增加, 陶瓷样品中出现了大量的缺陷致使样品的介电性能恶化^[10,11]。

图 7 为 1 kHz 下不同掺杂量的 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷样品的介电常数及介电损耗随温度的变化图。由图 7(a) 中可知, 对于纯 TiO_2 , 介电常数随温度增加而缓慢增加。在 $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ 温度区间内所有共掺杂样品均具有较高的介电常数, 且介电常数具有较高的稳定性。且对于共掺杂的陶瓷样品其介电常数在约 0°C 时存在一个弛豫峰, 主要由 Ti^{4+} 和 Ti^{3+} 转变过程中电子跳跃造成的^[12]。由图 7(b) 可知, 所有样品的温度变化均对介电损耗有强烈的影响, $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷在温度较高时介电损耗较大。此外, 陶瓷的稳定性系数是衡量电介质在某一温度范围内的电性能随温度变化的程度, 可用式 (2) 表示^[13]:

$$\frac{\Delta C}{C_{25^\circ\text{C}}} = \frac{C_T - C_{25^\circ\text{C}}}{C_{25^\circ\text{C}}} \quad (2)$$

式中, $\Delta C/C_{25^\circ\text{C}}$ 为温度稳定性系数, C 为电容 (F)。

由式 (2) 可计算出不同掺杂量的 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷在 $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ 范围内的稳定性系数, 结果见表 1。可知, 掺杂量 $x=3\%$ 时, 在 $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ 的温度稳定性系数约为 $-12.08\% \sim 14.1\%$, 温度的稳定性最好, 满足了实际应用的要求 (陶瓷材料的温度稳定性系数应该稳定在 $\pm 15\%$ 内)。

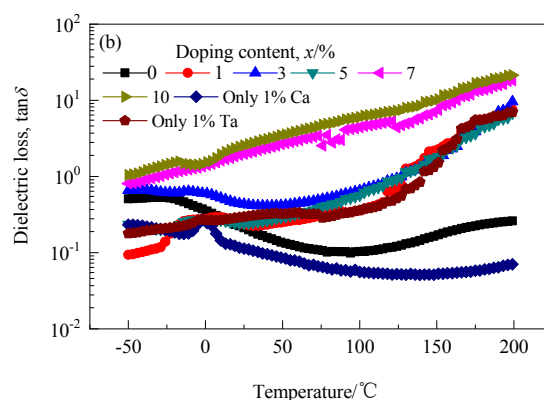


图 7 1 kHz 下不同掺杂量的 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷样品的介电常数及介电损耗随温度的变化

Fig.7 Variations of dielectric constant and dielectric loss of $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ceramics with temperature at 1 kHz

表 1 不同掺杂量陶瓷 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 的温度稳定性系数

Doping content, x/%	1	3	5	7	10
$\Delta C/C_{25^\circ\text{C}}$	-33.5%~7.07%	-12.08%~14.1%	-18.5%~29.7%	-35.6%~24.3%	-32.3%~28.67%

3.4 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷的压敏性能

图 8 为室温下不同掺杂量的 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷样品的电场-电流密度曲线。可以看出，不同掺杂量的 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷样品的电场-电流密度均呈非线性关系。

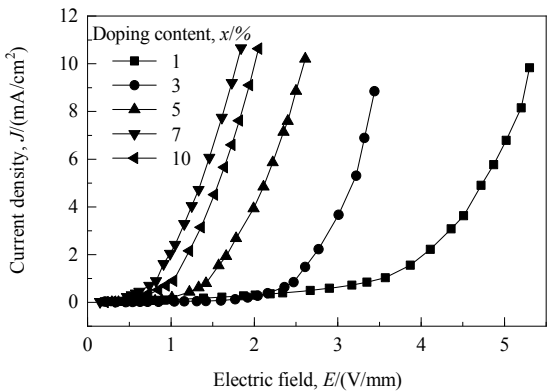
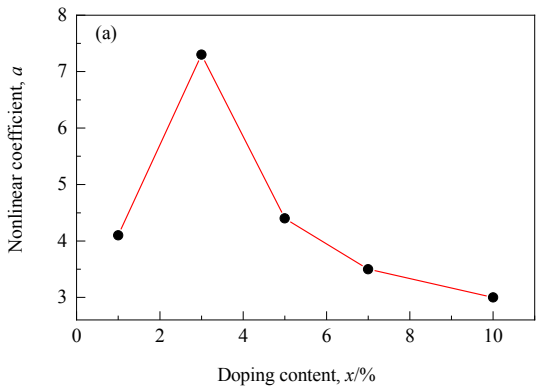


图 8 室温下 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷样品的电场-电流密度曲线

Fig.8 Electric field-current density curves of $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ceramic samples at room temperature

图 9 为不同掺杂量的 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷样品的电压-电流密度曲线的非线性系数、阈值电压及漏电流。可以看出，掺杂量 x 分别 1%、3%、5%、7%、10%时 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷的电压-电流密度曲线的非线性系数分别为 4.1、7.3、4.4、3.5 和 3.0，可见掺杂量 $x=3\%$



时，非线性系数最高达 7.3。而压敏性能的一个重要物理量是非线性系数，非线性系数越高，材料的压敏性能越好，因此掺杂量 $x=3\%$ 时，陶瓷的压敏性最好，这有利于 TiO_2 在电容-压敏器件上的应用。对比不同掺杂量 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷样品可以发现，阈值电压随掺杂量增加逐渐减小，表明材料的晶界电阻逐渐变小。漏电流随掺杂量增加呈先减小后增大的趋势，主要是随晶粒尺寸的变化而变化，较小的晶粒尺寸具有较大的漏电流。

3.5 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷介电机理的研究

为研究 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷的元素价态及巨介电机理，对陶瓷进行能谱测试。图 10 为掺杂量 $x=3\%$ 时， $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷样品中 Ti、O、Ta 和 Ca 元素的 XPS 谱。由图 10(a)可以看出， $\text{Ti}2\text{p}$ 存在双峰结构且非对称，两个双峰结构的结合能分别为 458.2 和 464.1 eV，与未掺杂的 TiO_2 结合能相同，证明了 Ti^{4+} 存在于 $x=3\%$ 的 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷样品中^[14]。在图 10(a)中还存在两个小峰，其结合能分别为 457.54 和 426.8 eV，证明了 $x=3\%$ 时 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷样品中存在 Ti^{3+} ，其与 $(\text{Mg}, \text{Ta}), (\text{Zn}, \text{Nb})$ 共掺杂 TiO_2 是相同的^[15,16]。另外 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 的比率为 5.7%，这主要是由于 Ta^{5+} 的引入还原了部分 Ti^{4+} ，所涉及的化学反应方程如式(3)和(4)所示：

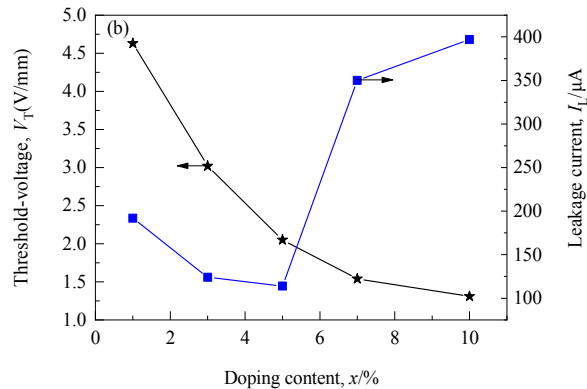
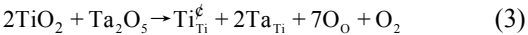
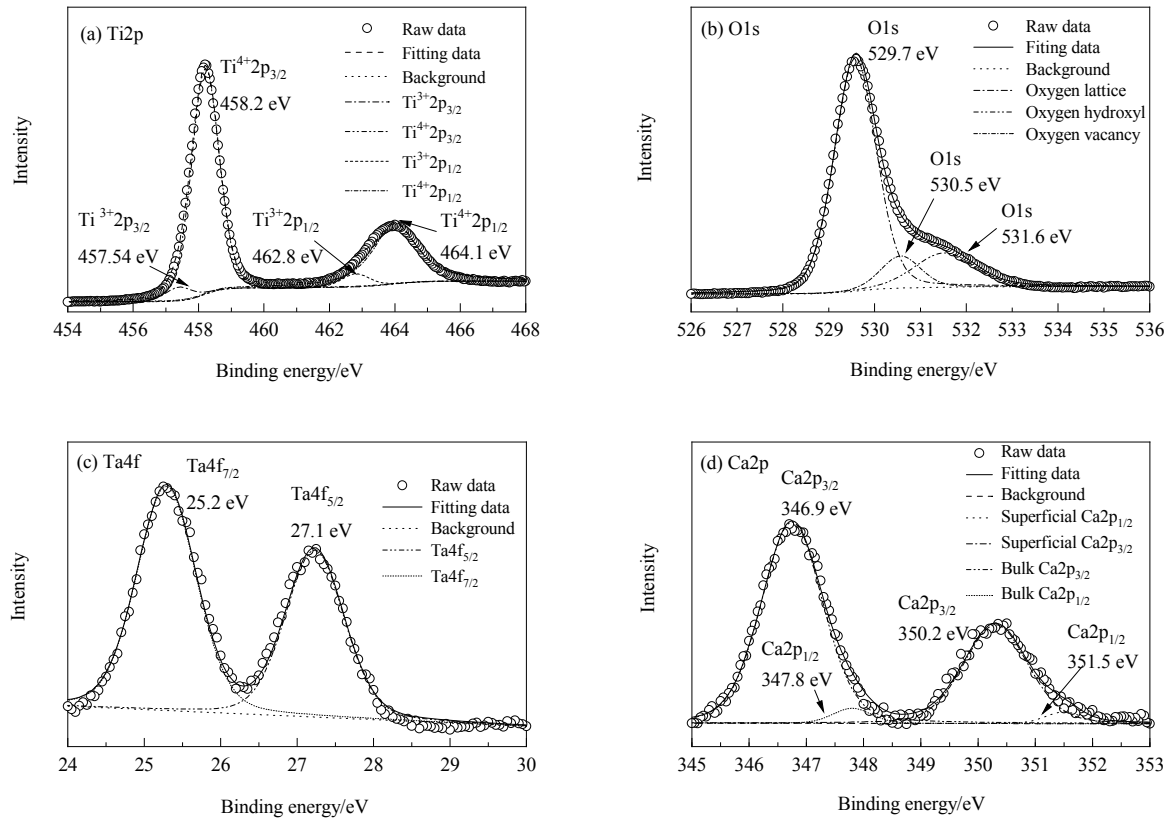
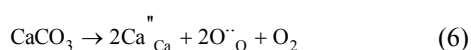
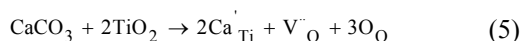


图 9 不同掺杂量的 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷样品的压敏特征值

Fig.9 Varistor characteristic values of $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ceramic samples with different doping contents

图 10 掺杂量 $x=3\%$ 时 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷表面的光电子能谱图Fig.10 XPS spectra of $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ceramic surface with $x=3\%$

由图 10(b)可以看出, O1s 的峰为非对称结构, 主峰的结合能为 529.7 eV, 此峰对应面体[TiO₆]₄中的 Ti-O 键; 一个肩峰存在于主峰旁边, 另外还可以发现两个小峰, 结合能为 530.5 和 531.6 eV, 分别为氧空位和表面 OH^[17]。由图 10(c)可以看出, 两个双峰的结合能分别为 27.1 和 25.2 eV, 不存在其他结合能峰, 表明掺杂的 Ta 以 +5 价形式存在于 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷中^[14]。由图 10(d)可以看出, Ca2p 存在两个主峰, 其结合能分别为 346.9 和 350.2 eV, 另外还发现存在两个小峰, 结合能分别为 347.8 和 351.5 eV, 分别对应表面 Ca⁺和体 Ca^[6]。这主要是因为 Ca²⁺作为受主元素替代了 Ti⁴⁺后, 造成 TiO₂ 晶格的电荷平衡, 根据电荷守恒原理在此过程中会产生氧空位, 所涉及的化学方程如式(5)和(6)所示:



基于对掺杂量 $x=3\%$ 的 XPS 结果分析可知, 在本实验中 Ti³⁺/Ti⁴⁺之间的氧空位和电子跳跃可被认为是缺

陷, 这主要是由于在单 Ta 和单 Ca 掺杂样品中, 会有 Ta⁵⁺-Ti³⁺和 Ca²⁺-V^{''}O 缺陷簇的存在。因此, 可以认为在共掺杂 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷样品中其巨介电性能可能会和这两种缺陷簇有关, 根据目前对(In, Nb)共掺杂 TiO₂ 陶瓷的相关研究可知, 在其共掺杂的样品中存在三角形的离子团簇 In³⁺₂V^{''}A_{Ti}和菱形离子团簇 Nb⁵⁺₂Ti³⁺A_{Ti}两种缺陷簇, 是造成其巨介电性能的原因。因此根据本实验的结果可以推测在 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷中同样有 Ca²⁺-V^{''}O₂Ti³⁺和 Ta⁵⁺₂Ti³⁺A_{Ti}的存在, 两种缺陷团簇彼此在一起, 形成了一种新的缺陷团簇, 电子局域化是新的缺陷团簇造成的, 使氧空位和电子在缺陷团簇内跳跃变得更容易, 使 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷获得良好的巨介电性能, 其结果与 BaTiO₃ 陶瓷相同^[18]。

4 结论

利用传统固相法成功制备了不同掺杂量的 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=1\% \sim 10\%$) 陶瓷, 通过 XRD, SEM 及电场-电流曲线、介电性能、XPS 分析, 得到如下结论:

(1) 不同掺杂量的 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷

($x=1\%\sim 10\%$)于 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烧结 4 h 可得致密的陶瓷, 当掺杂量 $x\geq 7\%$ 时, $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 陶瓷出现 CaTi_4O_9 和 $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$ 相。

(2) 和纯 TiO_2 相比, 陶瓷 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 均具有巨介电常数, 介电常数提升幅度较大。且 $x=3\%$ 时, 陶瓷 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 获得较优异的介电性能和压敏性能。

(3) 由 XPS 分析发现, Ta 元素掺杂使材料内部产生电子, 元素 Ca 掺杂对空位的产生有巨大帮助, 生成的 $\text{Ta}^{5+}-\text{Ti}^{3+}$ 和 $\text{Ca}^{2+}-\text{V}_{\text{O}}^{\cdot}$ 缺陷簇可以提高 $(\text{Ca}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 介电性能。

参考文献

- [1] 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.
- [2] Song Y C, Liu P, Zhao X G, et al. Dielectric properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ceramics with colossal permittivity [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 722: 676–682.
- [3] Fan J T, Leng S L, Cao Z Z, et al. Colossal permittivity of Sb and Ga co-doped rutile TiO_2 ceramics [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(1): 1001–1010.
- [4] Li Z W, Wu J G, Xiao D Q, et al. Colossal permittivity in titanium dioxide ceramics modified by tantalum and trivalent elements [J]. *Acta Materialia*, 2016, 103: 243–251.
- [5] 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(7): 3004–3012.
- [6] Homes C C, Vogt T. Colossal permittivity materials: doping for superior dielectrics [J]. *Nature Materials*, 2013, 12(9): 782–783.
- [7] Wang Z, Chen H, Wang T, et al. Enhanced relative permittivity in niobium and europium co-doped TiO_2 ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(11): 3847–3852.
- [8] Hayati R, Bahrevar M A, Ganjkanlou Y, et al. Electromechanical properties of Ce-doped $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ lead-free piezoceramics [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2019, 8(2): 186–195.
- [9] Sahoo S. Enhanced time response and temperature sensing behavior of thermistor using Zn-doped CaTiO_3 nanoparticles [J]. *Journal of Advanced Ceramic*, 2018, 7(2): 99–108.
- [10] Xu D, Yue X, Song J, et al. Improved dielectric and non-ohmic properties of $(\text{Zn}+\text{Zr})$ codoped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(9): 11421–11427.
- [11] Mei Y, Pandey S, Long W, et al. Processing and characterizations of flash sintered $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2$ varistor ceramics under different electric fields [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 22(19): 1330–1337.
- [12] Li J, Li F, Zhu X, et al. Colossal dielectric permittivity in hydrogen-reduced rutile TiO_2 crystals [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 692: 375–380.
- [13] Li L X, Lu T, Zhang N, et al. The effect of segregation structure on the colossal permittivity properties of $(\text{La}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ceramics [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 10: 2283–2294.
- [14] Li J, Li F, Zhuang Y, et al. Microstructure and dielectric properties of $(\text{Nb}+\text{In})$ co-doped rutile TiO_2 ceramics [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 116(7): 074105.
- [15] Dong W, Chen D, Hu W, et al. Colossal permittivity behavior and its origin in rutile $(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ [J]. *Scientific Report*, 2017, 7(1): 9950.
- [16] Thongyong N, Tuichai W, Chanlek N, et al. Effect of Zn^{2+} and Nb^{5+} co-doping ions on giant dielectric properties of rutile- TiO_2 ceramics [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(17): 15466–15471.
- [17] Tuichai W, Thongyong N, Danwittayakul S, et al. Very low dielectric loss and giant dielectric response with excellent temperature stability of Ga^{3+} and Ta^{5+} co-doped rutile- TiO_2 ceramics [J]. *Materials & Design*, 2017, 123: 15–23.
- [18] Xu D, Yue X, Zhang Y, et al. Enhanced dielectric properties and electrical responses of cobalt-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 773: 853–859.