

# Eu 掺杂 TbMnO<sub>3</sub> 多晶材料的介电性质\*

郭 熹<sup>1)2)</sup> 王 霞<sup>3)</sup> 郑 鹤<sup>3)</sup> 唐为华<sup>2)†</sup>

1) (北京凝聚态物理国家实验室, 中国科学院物理研究所, 北京 100190)

2) (浙江理工大学光电材料与器件中心, 杭州 310018)

3) (首都师范大学物理系, 北京 100037)

(2009 年 5 月 22 日收到; 2009 年 8 月 29 日收到修改稿)

采用固相反应法制备了 Tb<sub>0.8</sub>Eu<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> 多晶材料. 对样品的 X 射线衍射 (XRD) 分析表明 Eu<sup>3+</sup> 固溶于 TbMnO<sub>3</sub> 中. 测量了样品在低温 (100 K ≤ T ≤ 300 K) 和低频下 (200 Hz ≤ f ≤ 100 kHz) 的复介电性质. 在此温度区间内发现了两个介电弛豫峰. 经分析认为低温峰 (T ≈ 170 K) 起源于局域载流子漂移引起的偶极子极化效应, 而高温峰 (T ≈ 290 K) 则是由离子电导产生的边界和界面层的电容效应引起的. 电阻率的测量显示在低温下 (T ≈ 230 K) 存在明显的导电机制转变.

**关键词:** 多铁性材料, 掺杂, 介电性质

**PACC:** 7740, 6180C

## 1. 引 言

近年来, 多铁性材料 (multiferroic materials) 成为材料领域中的一个研究热点. 这类材料由于同时具有铁电和铁磁性<sup>[1-3]</sup>, 因此不仅具有极大的理论研究价值, 并且在多功能器件制备领域也具有广阔的应用前景<sup>[4-6]</sup>. 多铁性材料中存在复杂的铁磁和铁电有序的相互耦合, 物理性能极其丰富. 在这类材料中, 稀土锰氧化物 TbMnO<sub>3</sub> (TMO) 由于特殊的结构和丰富的性能, 成为被广泛研究的代表性材料之一. 正交相的 TMO 由于其扭曲的正交钙钛矿结构, 具有明显的磁-电相互作用<sup>[7-9]</sup>, 因而对其介电性能的研究具有重要的意义. 目前关于 TMO 介电性能<sup>[4,10]</sup> 的研究大都是在较低的温度下 (T < 50 K) 对单晶样品进行测量. 最近, Wang 等<sup>[11,12]</sup> 在较高温度范围内 (100 K ≤ T ≤ 360 K) 研究了 TMO 陶瓷和多晶材料的介电性能, 得到了较大的介电常数值 (常温下在 10<sup>3</sup>—10<sup>4</sup> 量级). 在这类样品中, 由于晶粒边界的存在, 导致了两种不同的热活性介电弛豫效应, 并且不同的退火条件对材料晶粒的形成影响较大, 进而影响到材料的弛豫性质, 在其他材料中

也观察到这一现象<sup>[13]</sup>. 由此可以看出, TMO 材料中确实蕴含着丰富的介电性能, 有必要进行深入的研究. 然而目前掺杂 TMO 材料的介电性能一直较少提及, 是一个有待于研究的重要课题.

本文在 TMO 材料中掺入一定量的 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 制备了 Tb<sub>0.8</sub>Eu<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> 多晶样品, 然后对其介电性能在较高的温度范围 100—300 K 内进行较为系统的测量, 并对结果进行深入的探讨.

## 2. 实验方法

多晶 Tb<sub>0.8</sub>Eu<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> 样品利用传统的固态烧结法制备, 起始原料为按照化学计量比混合的高纯度 (纯度不小于 99.9%) Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MnCO<sub>3</sub>. 混合后的原料在玛瑙研钵内进行仔细研磨, 然后压成圆形小片在马弗炉中 1100 °C 烧结 12 h, 随炉冷却至室温后取出, 粉碎后继续研磨再次压片, 在 1400 °C 烧结 24 h. 样品成相情况用 X 射线衍射 (XRD) 进行表征, XRD 测量使用 Philips 公司生产的 X'Pert HighScore 型 (CuKα) 测量仪, 管压 40 kV, 管流 40 mA. 介电性质随温度变化关系的测量使用 HP 公司生产的 4274A LCR 型测量仪, 频率范围为 200—10<sup>5</sup>

\* 国家自然科学基金 (批准号: 60571029, 50672088)、国家自然科学基金创新研究群体科学基金 (批准号: 60321001) 和浙江省自然科学基金 (批准号: Z605131) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: whtang@zstu.edu.cn

Hz, 降温速率为 4 K/min. 测量电极由银胶压在样品表面制得.

### 3. 实验结果与讨论

图 1 是掺  $\text{Eu}^{3+}$  的  $\text{Tb}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{MnO}_3$  样品的 XRD 图谱. 对样品 XRD 衍射图谱的精修结果表明,  $\text{Eu}$  掺杂  $\text{TbMnO}_3$  仍为正交结构, 点阵常数为  $a = 5.309(9) \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ ),  $b = 5.841(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.417(1) \text{ \AA}$ , 晶胞体积为  $V = 2.300(4) \text{ \AA}^3$ , 这表明 20%  $\text{Eu}$  掺杂引起了晶胞畸变.

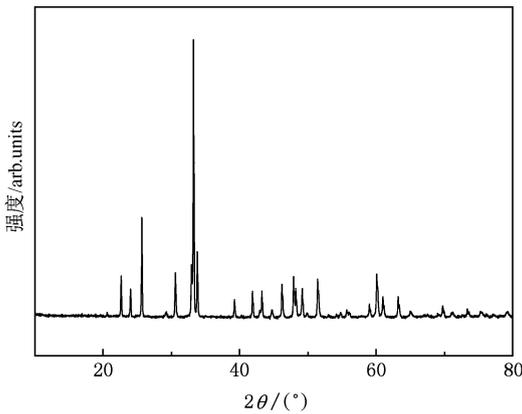


图 1  $\text{Tb}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{MnO}_3$  样品的 XRD 图谱

图 2(a) 和 (b) 分别是  $\text{Tb}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{MnO}_3$  样品的相对介电常数实部  $\epsilon'$  和介电损耗  $\tan\delta$  ( $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$ ,  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  分别为复介电常数的实部和虚部,  $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ ) 随温度变化的曲线, 测量范围自 100 K 至室温. 由图 2 可见, 掺入  $\text{Eu}^{3+}$  后, 与文献 [12] 报道的结果相比, 室温下  $\epsilon'$  小了两个数量级, 只有约  $10^2$ . 这是由于样品制备条件不同, 使得  $\text{Tb}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{MnO}_3$  样品结构较疏松所致. 当温度下降时,  $\epsilon'(T)$  呈台阶状下降, 在低频下 ( $f = 200 \text{ Hz}$ ) 尤其明显. 约 100 K 以下时,  $\epsilon'(T)$  几乎不随频率和温度而变化, 稳定在 250 左右. 由于样品的这一变化规律, 以下讨论集中在  $100 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$  的温度范围内.

台阶状下降的  $\epsilon'(T)$  包含两个明显的台阶转变, 分别在 200 K 和 270 K 左右, 对应介电损耗  $\tan\delta$  随温度变化而出现的两个峰位. 这表明在样品  $\text{Tb}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{MnO}_3$  内存在两个热活性介电弛豫. 在低频下, 由于介电损耗指数背底的增强, 270 K 时对应的弛豫峰变得不明显.

介电损耗  $\tan\delta$  与温度的关系曲线如图 2(b) 所

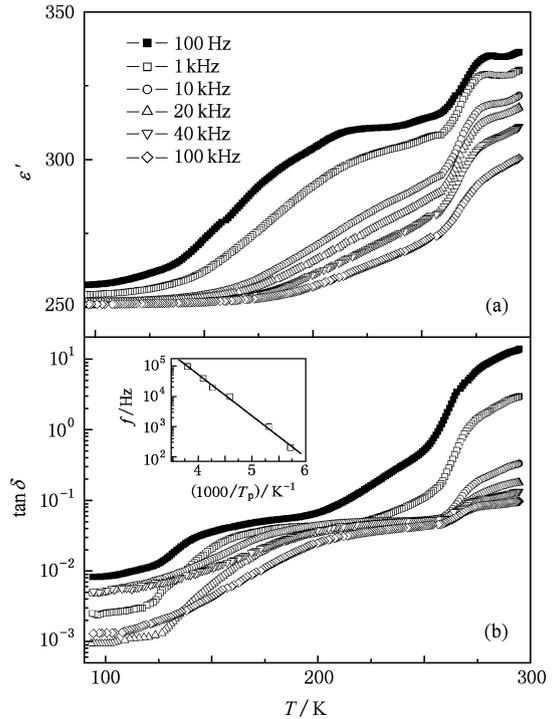


图 2 不同频率下  $\text{Tb}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{MnO}_3$  样品的 (a) 介电常数  $\epsilon'$ , (b) 介电损耗  $\tan\delta$  随温度变化的曲线. 插图是低温下不同频率与弛豫峰温度的 Arrhenius 关系曲线

示. 在低频下 (200 K),  $\tan\delta$  随着频率的增加下降趋势明显, 并出现一个很宽的峰. 随频率的增加, 峰位逐渐向高温端移动. Namatame 等 [14] 认为介质中包含空穴和电子这两种载流子, 由热激发产生的电子被固定在一个定域内, 需要一个活化能才能克服束缚, 从而产生电导. 相对空穴传导而言, 电子型电导需要的活化能比较高, 因此会在不同的温度下产生弛豫. 图 2(b) 中低温和高温部分出现的两个峰证明了 Namatame 等的观点. 根据极化子理论 [15], 如果漂移载流子产生极化, 则在热激发驱动下会由一个定域态跃迁到另一个定域态. 定域态的能带有一定宽度, 在两个定域态之间跃迁需要一定的能量, 因此在交流电磁场中能观察到介电弛豫现象. 但不同温度下弛豫机制却不相同. 低温下的介电弛豫峰是热激活弛豫过程引起的 [12], 被激活的局域载流子出现偶极极化, 引起弛豫损耗. 弛豫时间  $\tau$  与交流电场频率  $\omega$  满足  $\omega\tau \sim 1$  时, 损耗达到最大值, 而  $\tau \sim \exp(E/k_B T)$ . 可以看出随着频率的增大, 峰位逐渐向高温方向移动. 而在高温下, 化合物中的热离子被激发出来, 由于热离子弛豫时间较大, 也会出现弛豫损耗. 此时载流子移动范围增大, 当载流子移动到块

材颗粒边界或电极附近时,将建立空间电荷区,由于内部边界层机理(internal barrier-layer capacitor (IBLC))的作用引起了边界电容效应,产生了较强的空间电荷弛豫,弛豫峰的强度也明显增强.

$\tan\delta$  的背底以指数形式随温度的升高而增加,说明背底是电导损耗引起的. 因此我们认为实验观测到的介电弛豫与漂移电导率有关系. 这是因为局域电荷载流子在晶格势场中的漂移不仅产生电导,而且也引起偶极极化. 因此,由普适介电响应(universal dielectric response (UDR))<sup>[16,17]</sup> 模型可知,  $\varepsilon'$  满足公式

$$f\varepsilon' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \tan \frac{s\pi}{2} f^s, \quad (1)$$

此处  $\sigma_0$  和  $s$  是与温度有关的常数,  $\varepsilon_0$  是自由空间介电常数. 由此公式可知,在一定温度下,  $\log(f\varepsilon')$  与  $\log f$  是线性关系. 图 3 是  $\log(f\varepsilon')$ - $\log f$  曲线,图中的直线证明了这一点.

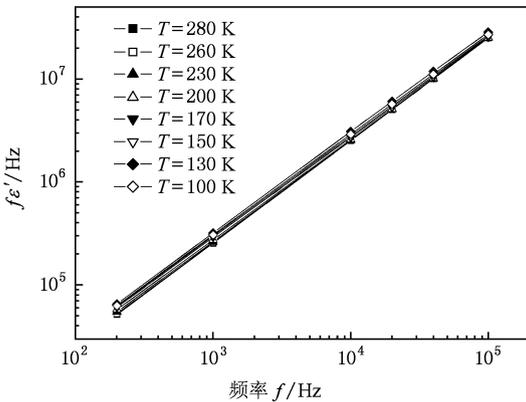


图 3 不同温度下 Tb<sub>0.8</sub>Eu<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> 样品的  $\log(f\varepsilon')$ - $\log f$  曲线

对图 2(b) 中所示在低温下热激活弛豫过程,其相应的活化能  $E$  与频率  $f$  由 Arrhenius 定律给出

$$f = f_0 \exp(-E/k_B T_p), \quad (2)$$

这里  $E$  为活化能,  $f_0$  为无限温度(infinite temperature)下的特征频率,  $k_B$  为 Boltzmann 常数,  $T_p$  为  $\tan\delta$  弛豫峰对应的温度. 弛豫频率与弛豫峰对应温度的倒数关系显示在图 2(b) 插图中,证明实验所得数据很好地满足了 Arrhenius 定律. 可以计算出低温下活化能为 0.22 eV, 小于文献[12]中对 TMO 的报道. 这可能是因为掺杂后能隙减小,原来被束缚的电子-空穴载流子更易被激发的缘故.

与文献[12]中不同的是,在高温处的弛豫峰几乎不随频率的增加而增加. 这是因为此时温度较高(近似室温),已被激发出来的离子参与导电,而在

较低的频率下,电子能够及时响应外加场的变化,因而对损耗弛豫有较大贡献.

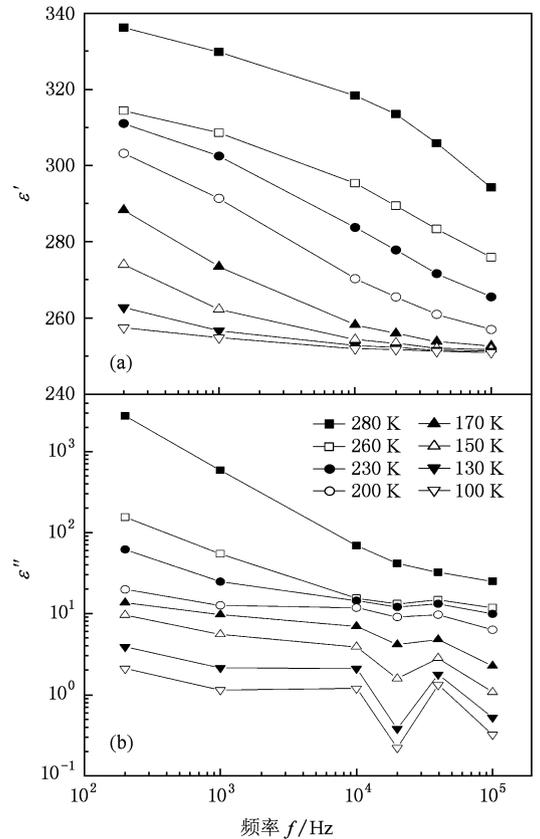


图 4 不同温度下介电常数的(a)实部  $\varepsilon'$ , (b)虚部  $\varepsilon''$  随频率变化的曲线

图 4 是不同温度下 Tb<sub>0.8</sub>Eu<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> 样品的复介电常数实部  $\varepsilon'$  和虚部  $\varepsilon''$  随频率变化的曲线.  $\varepsilon''(f)$  的下降规律不完全是直线,这说明除了电导率之外,还有局域极化载流子对  $\varepsilon''$  的贡献. 当温度低于 170 K 时,在高频部分( $f > 20$  kHz),曲线有较大偏离,随着温度的降低,这一偏离更加明显. 这意味着在高频范围内出现了另一种能量分散机制.

样品的直流电阻率曲线示于图 5 中. 由图中可以明显看到,在测量温度范围内存在导电机制的转变( $T = 233$  K). 电阻率与温度的关系符合公式

$$\ln\rho = \ln\rho_0 + \frac{E_g}{2k_B} \frac{1}{T}, \quad (3)$$

即  $\ln\rho$  与  $T^{-1}$  为线性关系. 这里  $\rho$  是电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$ ,  $T$  为温度/K,  $E_g/2$  为活化能,  $k_B$  为 Boltzmann 常数. 由此公式得到的低温和高温下的活化能分别为 0.19 eV 和 0.27 eV,与低温下由介电损耗得到的结果符合得很好.

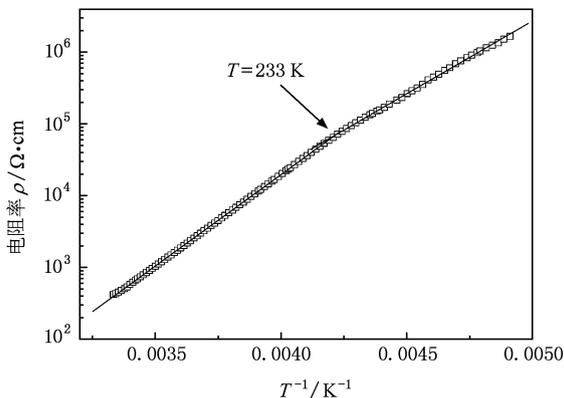


图 5  $\text{Tb}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{MnO}_3$  样品的  $\rho$ - $1/T$  曲线. 细实线为拟合曲线

## 4. 结 论

制备了掺 Eu 钙钛矿锰氧化物  $\text{Tb}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{MnO}_3$  样品, 并对其结构和介电性能进行了研究. XRD 结果表明样品的单相性较好. 与未掺杂的 TMO 多晶陶瓷样品<sup>[13]</sup> 比较, 介电常数和介电损耗有很大降低. 在低温 (200 K) 和高温 (294 K 左右) 下都观察到了介电弛豫. 低温下弛豫峰主要由局域载流子极化引起, 而高温下的介电弛豫起源于热离子边界和界面层电容效应, 没有出现弛豫峰随频率变化的现象. 对样品的电阻率测量表明在 233 K 附近存在转变, 这也说明  $\text{Tb}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{MnO}_3$  在不同温度下存在不同导电机制.

- [1] Smolenskii G A, Chupis I E 1982 *Sov. Phys. Usp.* **25** 485
- [2] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
- [3] Spaldin N A, Fiebig M 2005 *Science* **309** 391
- [4] Huang Z J, Cao Y, Sun Y Y, Xue Y Y, Chu C W 1997 *Phys. Rev. B* **56** 2623
- [5] Hill N A 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 6694
- [6] Fiebig M, Lottermoser T H, Fröhlich D, Goltsev A V, Pisarev R V 2002 *Nature* **419** 818
- [7] Kimura T, Goto T, Shintani H, Ishizaka K, Arima T, Tokura Y 2003 *Nature* **426** 55
- [8] Noda K, Nakamura S, Nagayama J, Kuwahara H 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 10C103
- [9] Kimura T, Lawes G, Goto T, Tokura Y, Ramirez A P 2005 *Phys. Rev. B* **71** 224425
- [10] Lorenz B, Litvinchuk A P, Gospodinov M M, Chu C W 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 087204
- [11] Wang C C, Cui Y M, Zhang L W 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 012904
- [12] Cui Y M, Zhang L W, Xie G L, Wang R M 2006 *Solid State Commun.* **138** 481
- [13] Dong Z G, Gan Z Q, Ge S B, Shen M R, Xu R 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2896 (in Chinese) [董正高、甘肇强、葛水兵、沈明荣、徐 闰 2002 物理学报 **51** 2896]
- [14] Namatame H, Fujimori A, Takagi H, Uchida S, de Groot F M F, Fuggle J C 1993 *Phys. Rev. B* **48** 16917
- [15] Mott N F, Davis E A 1979 *Electronic Processes in Non-crystalline Materials* (2nd Ed) (New York: Clarendon, Oxford) p79
- [16] Jonscher A K 1999 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32** R57
- [17] Li J Y, Li S T, Yin G L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4219 (in Chinese) [李建英、李盛涛、尹桂来 2009 物理学报 **58** 4219]

# Dielectric properties of Eu-doped polycrystalline $\text{TbMnO}_3$ \*

Guo Xi<sup>1)2)</sup> Wang Xia<sup>3)</sup> Zheng Wu<sup>3)</sup> Tang Wei-Hua<sup>2)†</sup>

1) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*Center for Optoelectronics Materials and Devices, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China*)

3) (*Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100037, China*)

(Received 22 May 2009; revised manuscript received 29 August 2009)

## Abstract

Polycrystalline bulk  $\text{Tb}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{MnO}_3$  was prepared by solid phase reaction. The XRD analysis of the sample showed that the  $\text{Eu}^{3+}$  had been doped in  $\text{TbMnO}_3$ . Dielectric properties were examined as functions of temperature ( $100 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ ) and frequency ( $200 \text{ Hz} \leq f \leq 100 \text{ kHz}$ ). Two dielectric relaxations were found in these ranges. By means of analysis the low-temperature relaxation was ascribed to the dipolar effects induced by carriers hopping; and the high-temperature relaxation was found to originate from the internal barrier-layer capacitor effects of ion conductivity. The measurement of resistivity showed that there is a marked transition around 230 K, indicating that different conductive mechanisms underlay the transport processes.

**Keywords:** multiferroic materials, doped, dielectric properties

**PACC:** 7740, 6180C

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60571029, 50672088), the Science Fund for Creative Research Groups of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60321001) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (Grant No. Z605131).

† Corresponding author. E-mail: whtang@zstu.edu.cn