

钛酸钡基施主掺杂弛豫铁电体介电弥散的唯象分析*

尚玉黎 舒明飞 陈威 曹万强†

(湖北大学材料科学与工程学院, 武汉 430062)

(2012年2月24日收到; 2012年4月5日收到修改稿)

弛豫铁电体铁电相变的介电弛豫性涉及外来离子掺杂或原有离子的有序排列, 需要深入理解和有效统一的表征. 针对高浓度施主掺杂在晶粒中产生金属离子缺位, 降低居里温度并引起钛酸钡基铁电材料扩散相变的现象, 分析了高斯型的杂质分布、居里温度分布和金属离子缺位分布的等效对应关系, 得出了在介电常数峰值温区金属离子缺位浓度随温度降低而作用增大的结论, 认为金属离子缺位引起的单极电荷在电场作用下的跳跃运动有可能引起介电弥散和介电损耗. 提出了用‘弛豫度’表征铁电弛豫程度.

关键词: 弛豫铁电, 金属离子缺位, 施主掺杂

PACS: 77.22.-d

1 引言

引起钙钛矿陶瓷弛豫铁电性的因素会有很多. 固有的阳离子排列会引起内部的随机场, 形成偶极子玻璃行为的弛豫铁电性. A 位或 B 位等价离子的替代形成尺寸效应, 在较大的掺杂浓度下以及不等价离子的替代在较低浓度下均会形成弛豫铁电性. 钛酸钡基施主掺杂表现出了典型的特征: 随着掺杂浓度的增加, 为保持电中性, 在铁电体内分别会出现氧缺位、导带电子和金属离子缺位为主的介电行为. 当掺杂浓度达到弛豫临界浓度时, 以金属离子缺位为主, 氧缺位和导带电子浓度基本消失. 因此, 影响弛豫铁电相变行为的主要因素为晶粒中的铁电畴、施主杂质和金属离子缺位.

理想铁电材料的铁电-顺电相变以涨落导致的瞬时偶极子为主, 介电常数与频率无关. 而固有偶极子在电场强迫的转向过程中存在势垒, 在理想情况下弛豫时间-温度叠加原理为 Arrhenius 关系

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T_m}\right), \quad (1)$$

其中, f , f_0 , E_a 分别是测量频率, Debye 频率和能量势垒. (1) 式表明弛豫时间与峰值温度为指数关系.

弛豫铁电体中的弛豫时间(或测量频率)与峰值温度也为 Vogel-Fulcher(VF) 关系

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B(T_m - T_{VF})}\right), \quad (2)$$

其中, T_{VF} 被认为是冻结温度. (2) 式的介电弥散特性来源于等价或异价掺杂, 通过替代 ABO_3 钙钛矿结构中的 A 或 B 位, 形成了弛豫铁电陶瓷材料.

玻璃态物质的脆性概念认为, 过冷液体脆性的增加源于温度诱导的结构变化. 微观结构变化不明显的强性物质粘度与温度关系为 Arrhenius 形式, 结构变化明显的脆性物质服从 VF 关系:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B(T - T_{VF})}\right). \quad (3)$$

Angell^[1] 在 1985 年提出了脆性的概念用来区分过冷液体的玻璃化相变差异, 其定义为

$$m = \left. \frac{\partial \log(\eta/\eta_\infty)}{\partial(T_g/T)} \right|_{T=T_g}, \quad (4)$$

其中, m 为脆性指数, η 为黏度, T_g 为玻璃化转变温度. 由此, 脆性的大小可通过 (2) 式定量地算出. (4) 式能够定量地比较玻璃态物质的玻璃形成能力和温度对微观结构的影响. 弛豫铁电体中, 扩散相变的介电弥散行为也服从相同形式的 VF 公式, 弥散

* 功能材料绿色制备与应用省部共建教育部重点实验室资助的课题.

† E-mail: caowanq62@yahoo.com.cn

程度常用两个不同频率下的峰温差 ΔT_m 表示, 难以定量地描述介电弥散性. 如果相同功能的物理量将可以定量地表示介电弥散程度, 便于深化研究其机理.

弛豫铁电体的另一个显著的特征是介电隔离率与温度的非线性关系为改进的居里 - 外斯公式

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = C(T - T_0)^\gamma, \quad 1 \leq \gamma \leq 2. \quad (5)$$

Smolensky^[2] 用高斯型成份分布函数在较宽分布的条件下近似得到了 $\gamma = 2$. 在一般的分布条件下 γ 在 1 到 2 之间.

我们前期的实验结果发现^[3], 在 Nb_2O_3 掺杂的 $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_3$ 陶瓷中, 掺量为 1, 5, 10 mol% 时, γ 分别从 1.25 逐步增大到 2.0. 由上述结论可以推断出: 掺杂物浓度在晶粒中呈一定的分布关系, 掺杂浓度越高, 分布也越宽, 晶粒的差异越大, 导致了 (4) 式中 γ 的增大. 晶粒之间的杂质浓度及其所对应晶粒的居里温度 T_c 一般为高斯分布, 符合 Smolensky 的条件, 由此可以推断金属离子缺位也存在相应的高斯分布.

典型的含铅弛豫铁电材料铌镁酸铅是铌和镁离子有序排列导致内极化电场主导的扩散相变; 而钛酸钡基弛豫铁电材料的扩散相变是掺杂的杂质原子主导的扩散相变. 当温度在介电峰附近时, 其变化会导致铁电相与顺电相比例的变化, 即畴畴^[4,5] 数量及尺寸随温度而变化^[6]. 其活化过程为 VF 关系: 随着测试温度的下降, 势垒能量也随之增大. 由此, 本文用唯象理论研究了钛酸钡基弛豫铁电材料晶粒间的杂质浓度、居里温度和金属离子缺位的高斯分布对介电性能的影响, 并分析了金属离子缺位的影响机理. 通过引入与过冷液体脆性相关的物理量, 表征了弛豫铁电体的扩散程度.

2 施主掺杂对弛豫铁电体介电性能的影响

掺杂替代原 A 位或 B 位的施主离子离子能够比等价替代的离子更容易地产生弛豫效应, 便于利用公式说明. 当施主掺杂导致扩散相变的弛豫效应时, 掺杂效果可以用高斯分布表示

$$f(y) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(y - y_0)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (6)$$

其中, $f(y)$ 为某晶粒均匀掺入的杂质浓度 y 时的分布函数, y_0 为平均掺杂浓度, σ 表示分布宽度,

$\sigma\sqrt{2\pi}$ 为归一化系数. 晶粒之间所含杂质浓度 y 的不同将导致每个晶粒的居里温度也不同. 居里温度也形成了 Smolensky 所描述的高斯分布^[2]

$$f(T_c) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(T_c - T_{c0})^2}{2\sigma^2}\right], \quad (7)$$

其中, T_c 为所考虑晶粒的居里温度, T_{c0} 为晶粒的平均居里温度. 设此分布的宽度与 (5) 式一致. 考虑以 B 位钛离子缺位为主的情况, 即 4 个掺杂施主离子产生一个 B 位 Ti 离子缺位, 则钛离子缺位的分布与掺杂浓度在各晶粒的分布相同.

由于较高的掺杂浓度对应较低的居里温度, 且 (6) 式与 (7) 式均为对称的数学形式. 因此, 3 种分布函数及其关系用图 1 差异化地形象示意描述, 分布函数均在负无穷到正无穷大之间积分, 图中箭头表示各个物理量的增加方向.

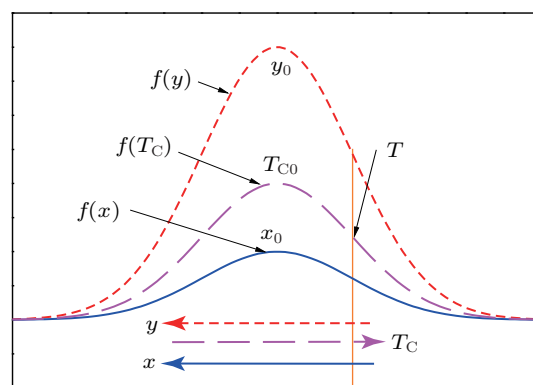


图 1 掺杂浓度 y , 居里温度 T_c 和 B 位金属离子缺位浓度 x 的高斯分布示意图

2.1 铁电与顺电相对介电常数的贡献

当温度 T 在图 1 所示的相变温区内时, 铁电相与顺电相晶粒的比例为曲线下大于 T 的积分面积与小于 T 的积分面积之比. 根据高斯分布函数的对称性及面积的比例关系, 可以得到图 1 某个温度 T 时铁电相晶粒的比例为

$$\begin{aligned} F(T) &= \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_T^\infty f(T') dT' \\ &= \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-y}^y f(y') dy' \\ &= \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-x}^x f(x') dx'. \end{aligned} \quad (8)$$

忽略畴壁能、梯度能、伸缩能等因素的影响, 铁电相的吉布斯自由能主要由铁电相和顺电相晶粒贡献, 由其导出的介电隔离率为

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = \frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2}, \quad (9)$$

其中, 下标数字 1 和 2 分别代表顺电相部分和铁电相部分的贡献. 当弛豫铁电体在介电峰的高温侧部分时, 设居里温度与居里 - 外斯温度相同, 顺电相部分的贡献为

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= \frac{1}{\varepsilon_1} = \int_{-\infty}^T [\alpha(T - T_c)] f(T_c) d(T_c) \\ &= \alpha(T - T_{c0}) [1 - F(T)] \\ &\quad + \frac{\alpha\sigma}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(T-T_{c0})^2}{2\sigma^2}},\end{aligned}\quad (10)$$

其中, α 为吉布斯自由能的 2 阶系数 [7], 在相变的高温段区域, 铁电相的比例较低, 在一定分布宽度的分布条件下, 介电常数可以近似导出 (5) 式的形式 [7]. 在相变的低温段, 铁电相的介电隔离率为

$$\begin{aligned}\lambda_2 &= \frac{1}{\varepsilon_2} = \int_T^{\infty} [\alpha(T_c - T) + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4] \\ &\quad \times f(T_c) d(T_c) \\ &= \left[\alpha(T_{c0} - T) + \frac{3\beta^2}{4\gamma} \right] F(T) \\ &\quad + \frac{\alpha\sigma}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(T_{c0}-T)^2}{2\sigma^2}},\end{aligned}\quad (11)$$

其中, β 和 γ 分别为吉布斯自由能的 4 和 6 阶系数. 在正常铁电体的居里温度附近, 铁电相的介电隔离率要比顺电相的大 4 倍. 由于掺杂浓度梯度导致相变区域两相共存时铁电相对介电隔离率的贡献明显大于顺电相的贡献. 导致了介电常数的急剧减小.

2.2 金属离子缺位对介电常数的贡献

晶粒含杂质浓度较低时, 该晶粒的居里温度较高, 金属离子缺位浓度较低. 当温度从高温降低时, 铁电相的金属离子缺位浓度逐渐增加. 在相变温度, 结构松弛使离子具有较大的可动性. 金属离子缺位会产生可动的束缚电荷, 在弱电场的作用下束缚电荷以热激发的形式在缺位处跳跃 (hopping) 移动. 在介质中, 单极电荷沿电场方向的移动会使两个端电极受到感应, 电极上的感应电荷发生变化, 形成与偶极子感应完全相同的效应 [8], 由此增大介电常数. 当交变电场的波长较长时, 电荷在半个波长下能够移动较长的距离, 诱导较大的电荷积累及导致较大的介电常数. 即在低频时该效应较为明显. 因此, 在相变温区的低温段, 铁电相的比例较大, 金属离子缺位浓度增大导致的可动离子浓度的增大使介电弥散性增大. 同时, 这种可动离

子的电流效应还会导致损耗的增大. 随着温度的降低, 离子跳跃的能力减弱, 使介电常数及其损耗减小. 上述机理分析得到了实验的证实: Ciomaga 在 $\text{BaZr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3$ 陶瓷中观察到氧空位产生的传导电子在 Ti^{4+} 离子上跳跃时, 产生了较强的弛豫铁电效应, 介电峰出现明显的 VF 关系, 而该陶瓷在 1000°C 退火 50 h 后, 氧空位及传导电子消失, 弛豫铁电效应也随之消失 [9].

3 弛豫铁电体的介电弥散表征

根据 (4) 式定义脆性概念的方法, 定义弥散度 M 为

$$\begin{aligned}M &= \left. \frac{\partial \log(f_0/f)}{\partial (T_{m100}/T_m)} \right|_{T_m=T_{m100}} \\ &= \left(\frac{E_a}{\log e \cdot k_B T_{m100}} \right) \\ &\quad \times \left(\frac{1}{1 - T_{VF}/T_{m100}} \right)^2,\end{aligned}\quad (12)$$

其中, T_{m100} 是测量频率为 100 Hz 时的峰温. 根据 (2) 式的参数和 T_{m100} 可以确定弥散度 M . 为了能够从实验数据中更方便地得到 M 而不用计算两个未知量, 根据 2 个更高频率 10^n 和 10^l Hz 的峰温 T_{mn} 和 T_{ml} 可以导出

$$\begin{aligned}M &= (n-2) \left(\frac{T_{m100}}{T_{m10^n} - T_{m100}} \right) \\ &\quad \times \left(\frac{T_{m10^n} - T_{VF}}{T_{m100} - T_{VF}} \right), \quad n > 2 \\ &= \frac{(n-2)(l-2)(c-a)}{(a-1)(c-1)(l-n)}, \quad l > n > 2,\end{aligned}\quad (13)$$

其中, l 与 n 由测量频率确定, $c = T_{m10^l}/T_{m100}$, $a = T_{m10^n}/T_{m100}$. 由 (11) 式可以定量地表征掺杂浓度与弥散度 M 的变化规律. 实际上, 根据任意 3 个测量值就能确定 M : 根据文献 [10] 的实验结果, 取 x 分别为 0.1 和 0.075 的 $(\text{Ba}_{1-3x}/2\text{Bi}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 铁电陶瓷在 1, 10, 100 kHz 测试频率的实验值 (275 K, 250 K, 231.25 K 和 275 K, 256.25 K, 237.5 K), 根据 (12) 式, 将 100 Hz 变换为 1 kHz, 可以非常方便地算出 M 值分别为 14.1 和 12.7. 通过弥散度 M 可以分析掺杂对弛豫的影响 [11], 并建立弛豫铁电体与其他热力学参量的关联, 提高弛豫铁电材料的研究深度和广度.

4 结论

当钛酸钡基铁电材料掺入高浓度施主杂质时, 杂质在晶粒之间呈高斯分布. 高浓度的施主掺杂能够产生金属离子缺位并引起晶粒居里温度的变化. 由此得到了相互等效的高斯型的杂质分布、居里温度分布和金属离子缺位分布, 并据此讨论了吉布斯自由能和介电常数在扩散相变区域的温度关系; 根据分布函数的等效关系得出了金属离子缺位浓

度在介电常数峰区随温度降低而增大的结论. 基于相变导致结构松弛, 金属离子缺位具有较大可动性的特点, 提出金属离子缺位引起的单极电荷在电场作用下的跳跃运动有可能引起介电弥散和介电损耗, 此结论可解释介电常数实部和虚部的弥散现象, 并得到了相关实验的证实. 根据过冷液体玻璃态相变的表征概念‘脆性’, 提出了表征介电弥散现象的‘弛豫度’的概念, 弛豫度可用 Vogel-Fulcher 公式中的拟合参量或 3 个实验测试的介电峰温值算出.

-
- [1] Angell C A 1985 *J.non-Cryst. Solids* **73** 1
 [2] Smolenskii G A 1970 *J.Phys. Soc.Jpn.* **28** 26
 [3] Cao W Q, Yang L, Ismail M M, Feng P 2011 *Ceram. Intern.* **37** 1587
 [4] Yao X, Chen Z L, Cross L E 1983 *J.Appl. Phys.* **54** 3399
 [5] Yao X, Chen Z L, Cross L E 1984 *Ferroelectrics* **54** 163
 [6] Cross L E 1987 *Ferroelectrics* **76** 241
 [7] Zhong W L 1996 *Ferroelectrics* (Beijing: Science Press) p73 (in Chinese) [钟维列 1996 铁电物理学 (北京: 科学出版社第 73 页)]
 [8] Wang L H 1988 *Theory and Application of Thermal Stimulation in Dielectrics* (Beijing: Science Press) p16 (in Chinese) [王力衡 1988 介质的热刺激理论及其应用 (北京: 科学出版社第 16 页)]
 [9] Ciomaga C E, Buscaglia M T, Buscaglia V, Mitoseriu L 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 114110
 [10] Aoujgal A, Gharbi W A, Outzourhit A, Ahamdane H, Ammar A, Tachafine A, Carru J C 2011 *Ceram. Intern.* **37** 2069
 [11] Chen W Cao W Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 097701 (in Chinese) [陈威, 曹万强 2012 物理学报 **61** 097701]

Phenomenological analysis for dielectric dispersion of donor doped barium titanate based relaxor ferroelectric*

Shang Yu-Li Shu Ming-Fei Chen Wei Cao Wan-Qiang[†]

(School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

(Received 24 February 2012; revised manuscript received 5 April 2012)

Abstract

Dielectric dispersion of relaxor ferroelectric in diffusion region is related to the doping of extrinsic ions or ordering arrangement of intrinsic ions. The further explanation and unitive characterization of the dispersion property are required. Focusing on the facts that cation vacancies and dielectric dispersion in barium titanate based relaxor ferroelectric can be caused by donor doping in high concentration, three equivalently correlated Gaussian distributions of doping dopants, Curie temperature, and cation vacancy are obtained. The relevant Gibbs free energy and relation between dielectric constant and temperature of the relaxors with donor doping are deduced. The result demonstrates an increase in concentration of cation vacancy with temperature decreasing in diffusion transition region. The unipole charges caused by the cation vacancies are probably responsible for the dielectric dispersion and loss by their hopping motion.

Keywords: relaxor ferroelectric, cation vacancy, donor doping

PACS: 77.22.-d

* Project supported by the Ministry-of-Education Key Laboratory for the Green Preparation and Application of Functional Material.

[†] E-mail: caowanq62@yahoo.com.cn