

弛豫铁电体弥散相变的玻璃化特性研究*

陈威 曹万强†

(湖北大学材料科学与工程学院, 武汉 430062)

(2011年9月5日收到; 2011年9月22日收到修改稿)

根据弛豫铁电材料在相变区域的介电弥散行为和玻璃化液体材料在过冷状态下黏度与温度的行为所共同满足的 Vogel-Fulcher 函数关系, 分析了施主替代钛酸钡系列陶瓷的缺陷补偿原理, 通过引入玻璃化液体的构型熵概念, 研究了弛豫铁电材料中钛阳离子缺陷作用势的温度关系, 得到了如下结论: 施主掺杂含量的增加导致了无序度的增加, 钛离子缺陷浓度的增大和平均极性区域尺寸的减小; 在构型熵满足 Vogel-Fulcher 函数关系的条件下, 温度越低, 钛离子缺陷作用的范围越大, 极化区域也越大. 缺陷作用的范围随温度的变化导致了弛豫铁电材料的弥散性. 温度下降到一定程度, 冻结效应发生, 介电弥散现象消失.

关键词: 弛豫铁电, 介电弥散, 玻璃化

PACS: 77.22.-d

1 引言

弛豫铁电体与普通铁电体相比, 主要有 3 个方面的特性^[1]: 一是弥散相变, 相变呈现出在一个温度范围内逐步变化的趋势, 没有明显的居里温度出现; 二是频率色散, 随测试频率的降低, 介电峰和损耗峰分别向低温和高温方向移动; 三是介电常数的倒数服从 Vogel-Fulcher (VF) 函数关系. 在解释弛豫铁电性方面, 1954 年 Smolensky 和 Isupov 提出了纳米尺寸的成份起伏理论^[2], 认为不同离子随机占据等同晶格位, 产生显微浓度与整体宏观浓度相异的微区, 使得宏观上产生宽化的相变温区. 结构起伏理论是成分起伏理论的补充, 考虑到复合离子在晶格中的排列状态, 认为即使微区的平均组分相同, 也可能由于晶胞结构的不同而形成结构相异的微区, 从而产生弥散相变. Yao 等^[3,4]提出了在弛豫铁电相变温区, 材料中出现了许多极性微区的宏畴——微畴转变模型, 电容率随频率的变化起因于极性微区的热涨落以及极性微区的极化在外电场中的取向运动. Cross 在其超顺电模型中提出了畴间短程作用是独立畴极化涨落的来源, 畴的变化会导致铁电与介电性的变化^[1]. Burns 等^[5]对极性微区的观点做了改进, 提出在复合铁电系统中, 由于

原子分布的无序而造成局部对称性的强烈破缺, 出现局部极化, 晶体在偶极温度以下呈现玻璃极化态, 即局域极化随机取向且不可逆(冻结). 上述理论的共同特点是对铁电体中存在的非均匀性用不同的方法进行了描述. 在对实验结果的处理上, 弥散相变的介电峰使用了 VF 函数^[6], 而 VF 函数能够很好地描述大多数液体物质玻璃相变的黏度与温度关系.

玻璃相变的特点是: 在相变区域会产生不均匀的紧密结构, 以核的形式生长. 随着温度的下降, 不均匀的结构区域长大, 原子间的相互作用与温度密切相关, 导致了液体黏度的急剧增大, 最终形成了非均匀的玻璃态结构. 液体黏度的变化一般不用具有固定势垒的 Arrhenius 方程描述, 而是用 VF 函数描述. 而不同的液体结构上的变化不同, 导致液体黏度变化的温度关系也不同, 可以用液体的脆性表示^[7], 脆性越大, 液体结构随温度的变化也越大. 玻璃相变的 Vogel-Fulcher 函数的形式为

$$\begin{aligned}\eta &= \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B(T - T_0)}\right) \\ &= \eta_0 \exp\left(\frac{D}{TS_c(T)}\right),\end{aligned}\quad (1)$$

其中, η , T , E_a , k_B 分别是黏度、绝对温度、能量

* 功能材料绿色制备与应用省部共建教育部重点实验室和湖北省自然科学基金(批准号: 2009CDB027)资助的课题.

† E-mail: caowanq62@yahoo.com.cn

势垒和玻尔兹曼常数. 与具有活化特性的 Arrhenius 方程的差异主要在于 T_0 不为零. $S_c(T)$ 为构型熵, 来源于结构及其非均匀性随温度变化所导致的相关项. 参量 D 正比于关联重排区域的最小临界尺寸相关. 对于 (1) 式, 可以有两种理解. 其一是由于温度对结构的影响, 使分子间的相互作用势垒发生了变化, 根据 Arrhenius 方程的思路理解就是结构变化导致了平均活化能按照 $E_a/(1 - T_0/T)$ 而变化; 其二是如果平均活化能不变, 结构变化导致了构型熵的变化.

弛豫铁电材料和玻璃化液体物质在结构上都有非均匀性的特点, 在数学上主要描述参数与温度的关系都能够用 VF 函数表征. 因此, 可以利用用玻璃化液体现有的理论描述弛豫铁电材料的非均匀性和微观作用机理. 通过分析施主杂质的替代效应所产生的金属离子缺陷, 提出了金属离子的缺陷模型, 尝试解释了弛豫铁电材料的弥散现象.

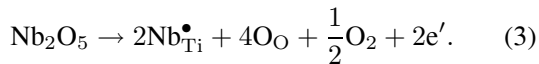
2 弛豫铁电材料的介电性能

铌镁酸铅 - 钛酸铅和钛酸钡两个 ABO_3 型钙钛矿结构的陶瓷系列是弛豫铁电体的主要代表. 从钛酸钡系列的介电实验结果来看, B 位掺杂导致了较大的弛豫性 (如锆钛酸钡), 而 B 位离子偏离中心位置是铁电相产生的根源. 图 1 给出了钛酸钡掺铌的弛豫演化过程 [8]. 当铌的含量为 0.01 时, 钛酸钡显示出了铁电相变的特征, 没有发生弥散; 为 0.05 时开始有了弥散迹象, 该浓度近似为掺杂的弛豫转变点 (纯 $BaTiO_3$ 掺铌的掺杂转变点为 0.06[9]); 当掺杂量达到 0.10 时, 介电峰显示出明显的弥散性. 用于描述这种弥散峰的 Vogel-Fulcher 函数为

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

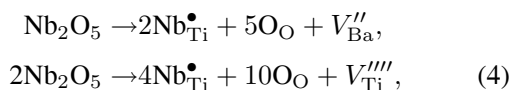
其中, f , f_0 , T_m , E_a , T_{VF} 分别是测试频率, Debye 频率, 峰值温度、活化能和静态冻结温度 [9]. 从 (2) 式可见, 势垒的大小反应了弥散程度.

铌在钛酸钡中起施主掺杂的作用, 掺杂量低于 0.5 mol% 时, 替代钛离子后在产生大量的电子浓度为主, 如下所示:



当掺杂浓度提高以后, 以产生金属离子的缺陷为主,

原理如下:



(4) 式表示, 生成一个钡离子缺陷需要二个铌离子, 一个钛离子缺陷需要四个铌离子. 掺杂浓度的提高将导致金属离子缺陷从钡为主变为钛为主 [10]. 陶瓷本征的氧缺陷产生的电子和 (3) 式由于施主替代产生的电子, 能够被钛缺陷很容易地束缚, 形成 V_{Ti}'''' [10]. 对介电性能的影响只有以 $Ti-O$ 键为主的氧八面体和两种钛离子缺陷 (V_{Ti}'''' 和 V_{Ti}'''), 电子的影响已经完全排除, 陶瓷具有良好的绝缘性.

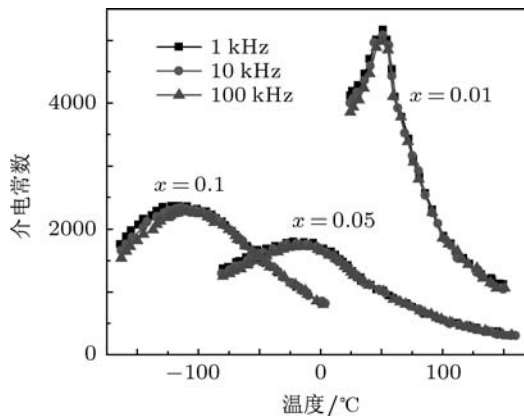


图 1 $Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ti_{1-5x/4}Nb_xO_3$ 陶瓷的介电温度关系

Nb 的替代及缺陷的产生会改变近邻作用势, 影响偶极子的能量势垒, 产生弛豫性. 相比之下, 金属离子的缺陷尤其是钛离子缺陷明显比替代的离子 (如铌) 对晶格的影响要大. 因此, 在弥散现象明显时, 钛离子缺陷应该是主要的影响因素. 钛离子缺陷打断了铁电体离子排列的长程有序性, 使铁电相在居里点 T_c 的关联长度 ζ 下降. 表征铁电体极性的关联区域铁电畴也随之减小 [9]. 因此, 当施主掺杂含量高于某个临界浓度之后, 极性区域的平均尺寸下降, 并由于缺陷分布的不均匀, 导致了极性区域的尺寸不均匀. 微结构发生的无序性变化及极性区域的变化对应着与结构相关的熵的变化.

3 金属离子的缺陷模型

对于 ABO_3 结构的弛豫铁电体来说, 铁电性由 B 位离子偏离中心位置产生; 介电性主要地由偶极子和钛缺陷产生. B 位的离子替代会导致材料整体的长程有序在替代点被切断或干扰; 或在一定替代浓度下挤压晶格, 导致应力. 上述两种效果均

会使离子间作用势发生变化, 增大或降低局部铁电相, 而远离替代离子的 B 位离子仍保持了原有温度的铁电相结构. 当替代离子的含量达到一定程度时, 所有 B 位正常离子均会受到不同程度的影响, 特别是相邻 B 位离子缺陷的影响, 作用的差异导致了弛豫铁电相变的弥散、电场作用下的弥散弱化和玻璃化行为.

根据热力学的理论, 在相变点两个相的化学势或吉布斯函数相等, 而如果高温相的熵增大, 则高温相的吉布斯函数下降使相变温度下降; 反之如果低温相的熵增加则相变温度上升. 在弛豫铁电体中, 掺杂使熵增大导致了相变温度的变化.

按照玻璃态的理论, 离子缺陷导致构型熵的变化, 其配分函数为^[11]

$$Z_{\text{conf}} = \exp \{-\beta N [\langle U_0 \rangle + \langle r \rangle \Delta u]\}, \quad (5)$$

其中, $\beta = 1/k_B T$, T 是温度, N 是系统所涉及的总粒子数. U_0 是粒子平均势能, Δu 为掺杂所导致的势能变化, $\langle r \rangle$ 为相邻替代原子的平均有效作用数.

考虑势能的温度关系, 如果 U_0 正比于温度, 即温度与势阱深度成正比, 则铁电材料对应于玻璃态的构型熵为

$$S_c(T) = k_B \langle v_0 \rangle \sum_j e^{R_j(T)} - k_B e^{-v_0} \left\langle \sum_j R_j(T) \right\rangle, \quad (6)$$

其中, $R_j(T) = r_j \Delta u / k_B T$, $v_0 = U_0 / k_B T < 0$. 未掺杂时, $r(T) = 0$, $\Delta u = 0$. 因而 $\langle r(T) \Delta u \rangle$ 是缺陷作用能, $R_j(T)$ 反映了温度对缺陷作用能的影响. 如果替代原子的作用范围 $\langle r \rangle$ 不随温度变化, 则构型熵为常数, 介电弥散现象不存在; 只有当 $\langle r \rangle$ 随温度呈现倒数变化时, 可以导出^[11]

$$S_c(T) = S_\infty (1 - T_{VF}/T). \quad (7)$$

此式对应于 (2) 式给出的 Vogel-Fulcher 函数关

系. (6) 和 (7) 式的含义是: 随着温度的下降, 离子缺陷对周围格点的影响范围增大, 缺陷作用能增大, 导致构型熵发生变化. 另外, 离子缺陷对周围格点的影响范围增大会导致原子间的关联性增大, 使得极性区域增大, 这与 Oian 观察到的温度变化时极化微区的大小和长度发生变化的实验结果相符^[12]. 温度下降到高于 T_{VF} 的一定温度下, 作用范围不再随温度而变化, 冻结效应发生, 介电弥散现象消失. 从温度升高的角度看, 当达到一定程度, 构型熵趋于常数, 介电弥散现象逐渐消失. 由于构型熵是温度的连续函数, 与其相关的缺陷作用范围及其极性区域也是连续变化并逐步消失的, 对应的铁电性也是逐渐消失的.

外加电场的作用相当于对缺陷的作用施加了应力, 限制了缺陷作用范围的变化幅度, 因而降低了介电弥散性.

(6) 和 (7) 式的讨论也适用于非金属离子缺陷的情况, 只要在铁电材料中存在某种长程有序的破缺, 同时该破缺所产生的势垒足以影响邻近钛离子的振动, 就能产生相应的弥散效应^[13]. 由此原理, 可以扩展到非施主元素的替代, 如 Zr 替代 Ti 为等价替代, 但由于电负性差异, 导致在较大浓度替代时才产生了介电弥散性.

4 结论

施主掺杂含量的增加导致了金属离子缺陷浓度的增加, 在弛豫临界浓度, 钛缺陷开始占主导作用. 金属缺陷导致了无序程度的增加, 使平均极性区域尺寸减小; 在构型熵满足 Vogel-Fulcher 函数关系的条件下, 温度越低, 缺陷作用的范围越大. 缺陷作用的范围随温度的变化导致了弛豫铁电材料的弥散性, 外加电场会限制这种变化, 从而弱化弥散性.

- [1] Cross L E 1987 *Ferroelectrics* **76** 241
 [2] Smolenskii G A 1970 *J. Phys. Soc. Japan* **28** 26
 [3] Yao X, Chen Z L, Cross L E 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 3399
 [4] Yao X, Chen Z L, Cross L E 1984 *Ferroelectrics* **54** 163
 [5] Burns G, Dacol F H 1990 *Ferroelectrics* **104** 25
 [6] Glazounov A E, Tagantsev A K 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 856
 [7] Angell C A 1985 *J. non-Cryst. Solids* **73** 1
 [8] Cao W Q, Xiong J W, Sun J P 2007 *Mater. Chem. Phys.* **106** 338

- [9] Simon A, Ravez J, Maglione M 2004 *J. Phys. Cond. Matter* **16** 963
 [10] Yan Y, Jin L, Feng L 2006 *Mater. Sci. Engin. B* **130** 146
 [11] Feng P, Cao W Q 2010 *J. Non-Cryst. Solids* **356** 1660
 [12] Oian H, Busill L A 1996 *Int. J. Mod. Phys. B* **10** 2007
 [13] Ding N, Tang X G, Kuang S J, Wu J B, Liu Q X, He Q Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6613 (in Chinese) [丁南, 唐新桂, 匡淑娟, 伍君博, 刘秋香, 何琴玉 2010 物理学报 **59** 6613]

Study on glassy characteristics of dispersion transition in relaxor ferroelectrics*

Chen Wei Cao Wan-Qiang[†]

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

(Received 5 September 2011; revised manuscript received 22 September 2011)

Abstract

Based on the common behavior of the Vogel-Fulcher relation followed by both dielectric dispersion of relaxor ferroelectrics in transition region and the viscosity-temperature relation for glassy liquids in supercooled state, vacancy compensation principles of donor doped barium titanate systematic ceramics are analyzed. By the introduction of the concept of configurational entropy, the temperature dependent Ti cation vacancy reaction potential is investigated, and the results show that the increase in donor content gives rise to the increase in disorder degree, the increase in Ti cation vacancy content, and the decrease in size of average polar region; on condition that configurational entropy satisfies the Vogel-Fulcher relation, Ti cation vacancy reaction regime and therefore the polar region will both increase with temperature lowering, and the variation of the regime causes dielectric dispersion of relaxor ferroelectrics. Frozen effect happens and dispersion disappears for the Ti cation vacancy reaction at a certain lower temperature.

Keywords: relaxor ferroelectrics, dielectric dispersion, glassy

PACS: 77.22.-d

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hubei Province (Grant No. 2009CDB027), and the Key Laboratory of Ministry of Education for the Green Preparation and Application of Functional Material.

[†] E-mail: caowanq62@yahoo.com.cn