

Sc³⁺/V⁵⁺共掺杂对 TiO₂ 陶瓷介电行为的协同效应研究*

李刚, 顾晓彤, 李伟, 吴晓钰, 王伟田[†]

(烟台大学, 物理与电子信息学院, 烟台 264005)

摘要

本文系统研究了三价钪离子 (Sc³⁺) 与五价钒离子 (V⁵⁺) 共掺杂对 TiO₂ 陶瓷介电性能的协同效应。采用传统固相反应法制备了一系列 (Sc_{0.5}V_{0.5})_xTi_{1-x}O₂ (SVTO-x) 陶瓷样品, 掺杂浓度 x 范围为 0.05 至 0.20。微结构和介电表征结果表明, 适度共掺杂 ($x < 0.2$) 可获得单一金红石相结构, 并有利于形成由电子钉扎缺陷偶极子和内阻挡层电容机制构成的缺陷团簇。其中, SVTO-0.05 陶瓷在 1 kHz 下具有 3.9×10^4 的巨介电常数和 0.0128 的低介电损耗, 并表现出优异的频率和温度稳定性。X 射线光电子能谱分析证实了 Sc³⁺、V⁵⁺、Ti³⁺ 及氧空位的共存, 进一步验证了三角形和菱形缺陷簇的形成。这些结果表明, (Sc,V) 共掺杂是一种有效的缺陷工程方法, 可用于设计高性能介电陶瓷。

关键词: 巨介电常数, 介电损耗, 缺陷工程, 共掺杂

PACS: 77.22.-d, 81.05.Je, 61.50.-f, 61.72.-y

基金: 国家自然科学基金 (批准号: 12374031) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: wtwang@ytu.edu.cn

第一作者. E-mail: mater_phys@163.com

1 引言

具有高介电常数与低介电损耗的巨介电材料因其在高性能电子元器件 (如多层陶瓷电容器、微波谐振器及高密度储能器件) 中的重要应用前景, 近年来受到广泛关注^[1-3]。研究者围绕多种功能氧化物体系开展了系统性探索, 旨在深入理解其介电响应机制并实现性能优化。典型体系包括传统钙钛矿型铁电体, 如 BaTiO₃^[4-6] 和 SrTiO₃^[7,8], 以及非铁电类钙钛矿结构氧化物 CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO)^[9-10], 其室温介电常数可达 10⁴-10⁵ 量级。然而, 上述材料在实际工程应用中仍面临若干关键瓶颈, 主要包括: 介电损耗偏高 ($\tan\delta > 0.05$)、介电性能对温度与

频率敏感、热稳定性不足，以及制备工艺复杂、重复性差等问题，严重制约了其产业化进程。

TiO₂ 基陶瓷因其结构简单、化学稳定性好和优异的介电性能而备受关注^[11-13]。Hu 等人^[11]报道了一项突破性进展，他们通过合理的缺陷化学设计，制备出(Nb, In)共掺杂的 TiO₂ 陶瓷，获得了超过 10⁴ 的巨介电常数、低介电损耗 ($\tan\delta < 0.05$) 以及在宽频率和温度范围内的优异稳定性。这种优异性能归因于电子钉扎缺陷偶极子 (EPDDs) 的形成，由受主 (In³⁺) 和施主 (Nb⁵⁺) 在 Ti⁴⁺ 位点耦合取代形成的复合缺陷簇。此类缺陷簇能有效捕获电子并抑制长程电荷输运，从而降低损耗并增强极化。

基于这些认识，研究者探索了多种不等价元素共掺杂策略以进一步优化 TiO₂ 陶瓷的介电性能。例如，(Na⁺, Ta⁵⁺) 共掺杂通过多种极化机制实现了巨介电行为^[13]；(Gd³⁺, Ta⁵⁺) 共掺杂通过缺陷工程实现了热稳定性和超低介电损耗^[14]；(Eu³⁺, Ta⁵⁺) 共掺杂也获得了具有优异热稳定性的巨介电常数^[15]。随后的机理研究表明，共掺杂 TiO₂ 中的介电响应对掺杂离子的离子半径和价态高度敏感。一般而言，受主掺杂 (A³⁺) 倾向于引入氧空位，产生中等介电常数和低损耗，而施主掺杂 (B⁵⁺) 引入额外电子，导致超高介电常数，但通常因电导率增加而带来更高的损耗^[16]。此外，多种极化机制（如 EPDDs、内阻挡层电容 (IBLC) 和跳变极化 (Hopping Polarization) 以及 Maxwell-Wagner 极化）的共存往往导致复杂的耦合效应，使得对巨介电常数的解构尤为困难^[17-20]。

钪离子 (Sc³⁺) 与钒离子 (V⁵⁺) 构成了一组在 TiO₂ 基介电材料中具有显著协同效应的共掺杂体系。Sc³⁺ 的离子半径为 0.745 Å (配位数 CN = 6)，明显大于 Ti⁴⁺ 的 0.605 Å (CN = 6)，其引入可有效引发晶格膨胀，并有利于氧空位 (V_o^{••}) 的热力学稳定化；而 V⁵⁺ 则兼具高电负性与较小的离子半径 (0.54 Å, CN = 6)，

在取代 Ti^{4+} 位点时产生局域电子富集，进而促进 $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ 的还原反应，形成可迁移电子与固定空位构成的缺陷复合团簇。研究表明^[11,21]，EPDDs 机制强调缺陷簇对电子的局域化作用，IBLC 机制则通常与晶界处绝缘层的空间电荷极化相关，而跳跃极化归因于高电子浓度的渗流簇。考虑到 Sc^{3+} 与 V^{5+} 在价态、尺寸及电子结构上的互补性，二者为构筑兼具 EPDDs 与 IBLC 双重机制的微结构提供了理想条件，从而有望在提升介电常数的同时有效抑制介电损耗^[22]。

本文系统探究了 Sc^{3+} 与 V^{5+} 共掺杂对 TiO_2 基陶瓷介电响应的协同调控机制。基于缺陷化学与晶格匹配设计原则，制备了 $(\text{Sc}_{0.5}\text{V}_{0.5})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ (SVTO-x) 系列陶瓷体系 ($x = 0.05 - 0.20$)，旨在通过可控引入多重缺陷实现介电常数与介电损耗的协同改善。结合 X 射线衍射、扫描电子显微镜及宽频介电谱等多尺度表征手段，系统解析了其结构、晶粒形貌演化及频率/温度依赖性介电行为，并据此阐明了 EPDDs 与 IBLC 双机制耦合作用下的极化物理图像。本工作不仅揭示了多价态异质离子共掺对 TiO_2 基介质微结构的精准调控规律，更构建了一个涵盖“成分设计—缺陷构筑—结构演化—性能响应”的高性能巨介电材料理性设计框架。

2 实验方法

2.1 材料合成

采用传统固相反应法制备了 $(\text{Sc}_{0.5}\text{V}_{0.5})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ (SVTO-x, $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 陶瓷样品。原料选用高纯度氧化物：金红石相 TiO_2 (99.99 wt.%)、 V_2O_5 (99.98 wt.%) 及 Sc_2O_3 (99.99 wt.%)，均购自阿拉丁生化科技股份有限公司（中国上海）。所有原料按理论化学计量比精密称量（精度 $\pm 0.1 \text{ mg}$ ），以无水乙醇为分散介质，在聚氨酯罐中采用氧化锆研磨球进行球磨 10 h（转速 300 rpm），确保前驱体混合均匀性。浆料于 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中恒温干燥 6 h，所得

粉体在玛瑙研钵中充分研磨以消除团聚并实现粒径均一化。随后，粉体于空气气氛下、氧化铝坩埚中经 1150 °C 预烧 4 h，以促进固相扩散、完成主相形成及初始晶粒生长。预烧产物经二次球磨（6 h，条件同前）以进一步提升成分均匀性、细化颗粒尺寸并削弱烧结活性差异，为后续致密化提供结构均质的前驱粉末^[23,24]。

将二次球磨后的均匀粉体置于不锈钢模具中，在 200 MPa 单轴压力下制备出直径约 10 mm、厚度约 2 mm 的圆片状坯体，保压 5 min 以确保致密化初始阶段的应力均匀传递。坯体随后置于高温炉中，在空气气氛下进行高温烧结：以 5 °C/min 的恒定升温速率升至 1500 °C，于该温度下保温 10 h 以实现充分致密化与晶粒均匀生长，随后随炉自然冷却至室温。烧结所得陶瓷圆片经抛光，满足介电性能测试及微观结构表征对几何精度与表面质量的要求。本文共制备了四个组分的样品，分别为 SVTO-0.05、SVTO-0.10、SVTO-0.15 和 SVTO-0.20。整个材料合成工艺流程示意图如图 1 所示。

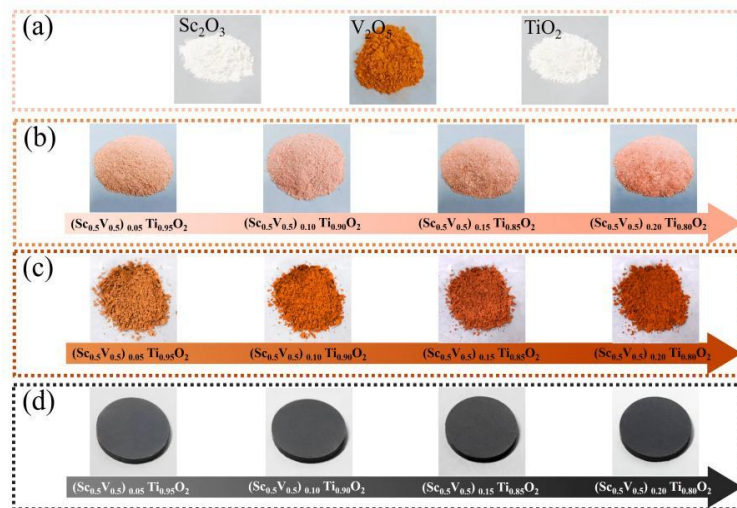


图 1. (a) 高纯度的 Sc_2O_3 、 V_2O_5 和 TiO_2 氧化物粉末；(b) 前驱体粉末；(c) 煅烧后的粉末；(d) 烧结成型的 SVTO-x 陶瓷样品。

Fig. 1. (a) High-purity Sc_2O_3 , V_2O_5 , and TiO_2 oxide powders; (b) The precursor powders; (c) The powders after calcination; (d) Sintered dense SVTO-x ceramic samples.

2.2 表征与介电测量

采用 Rigaku SmartLab SE 型 X 射线衍射仪 (XRD, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) 对 SVTO-x 陶瓷样品的晶体结构、相组成及物相纯度进行系统表征。衍射图谱经 GSAS-II 软件包进行全谱 Rietveld 精修, 定量解析各物相含量、晶胞参数、原子占位及微观应变等结构参数。微观形貌与晶粒尺寸分布通过场发射扫描电子显微镜 (SEM, SEC SNE4500 M) 获取。化学态演化与元素价态分布通过 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Scientific ESCALAB Xi+) 进行分析, 采用的射线源为单色 Al K α ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$)。所有结合能均以表面吸附碳的 C 1s 峰 (284.8 eV) 为内标进行校准, 光谱解卷积采用 Advantage 软件完成, 背景扣除选用 Shirley 法, 峰形拟合采用高斯-洛伦兹混合函数, 并施加物理约束 (如峰面积比、自旋轨道分裂比及半峰宽关联性) 以确保拟合结果的化学合理性。

为进行介电性能表征, 将抛光后的陶瓷圆片双面均匀涂覆导电银浆 (DAD-87), 随后在空气气氛中以 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升至 $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 保温 20 min 完成电极烧结, 最终形成附着力强、接触电阻低且厚度均匀 (约 $5\text{--}8 \text{ }\mu\text{m}$) 的欧姆型电极。介电性能测试采用 Keysight E4990A 精密阻抗分析仪, 在室温下、 $100 \text{ Hz}\text{--}1 \text{ MHz}$ 频率范围内系统采集复介电常数频谱, 获取介电常数实部 (ϵ') 与介电损耗角正切 ($\tan\delta$); 同时, 在 $180\text{--}380 \text{ K}$ 温度区间内开展变温介电谱测量, 以评估介电响应的热稳定性。为进一步解析导电机制的空间分布特征, 同步采集相同频率范围内的复阻抗谱 ($Z^* = Z' - iZ''$), 结合 Cole-Cole 图谱拟合与等效电路建模, 获得晶粒本征响应与晶界阻挡效应的解释。

3 结果与讨论

3.1 物相与结构分析

图 2(a)给出了 SVTO-x 陶瓷样品在 $2\theta = 20^\circ\text{--}80^\circ$ 范围内的 XRD 图谱。结果表明, 所有样品均以四方金红石相 (空间群 $P4_2/mnm$, JCPDS No. 73-2224) 为唯

一主晶相。当掺杂浓度 x 由 0.05 增至 0.15 时，衍射图谱中未出现杂峰，证实 Sc^{3+} 与 V^{5+} 成功固溶于 TiO_2 晶格，形成了成分均匀、结构稳定的 (Sc,V) 共掺杂金红石固溶体。而 SVTO-0.20 样品则在 $2\theta \approx 26.1^\circ$ 、 32.9° 、 34.6° 及 51.9° 等位置出现明显额外衍射峰，经指标化确认为正交相 ScVO_4 (JCPDS No.74-1945)，表明当 $x = 0.2$ 时，已超出 $\text{Sc}^{3+}/\text{V}^{5+}$ 在 TiO_2 金红石结构中的热力学固溶极限，引发第二相析出^[25]。如图 2(b)所示，随 x 增大，主衍射峰 (110) 逐渐向低角度方向偏移。该规律性峰

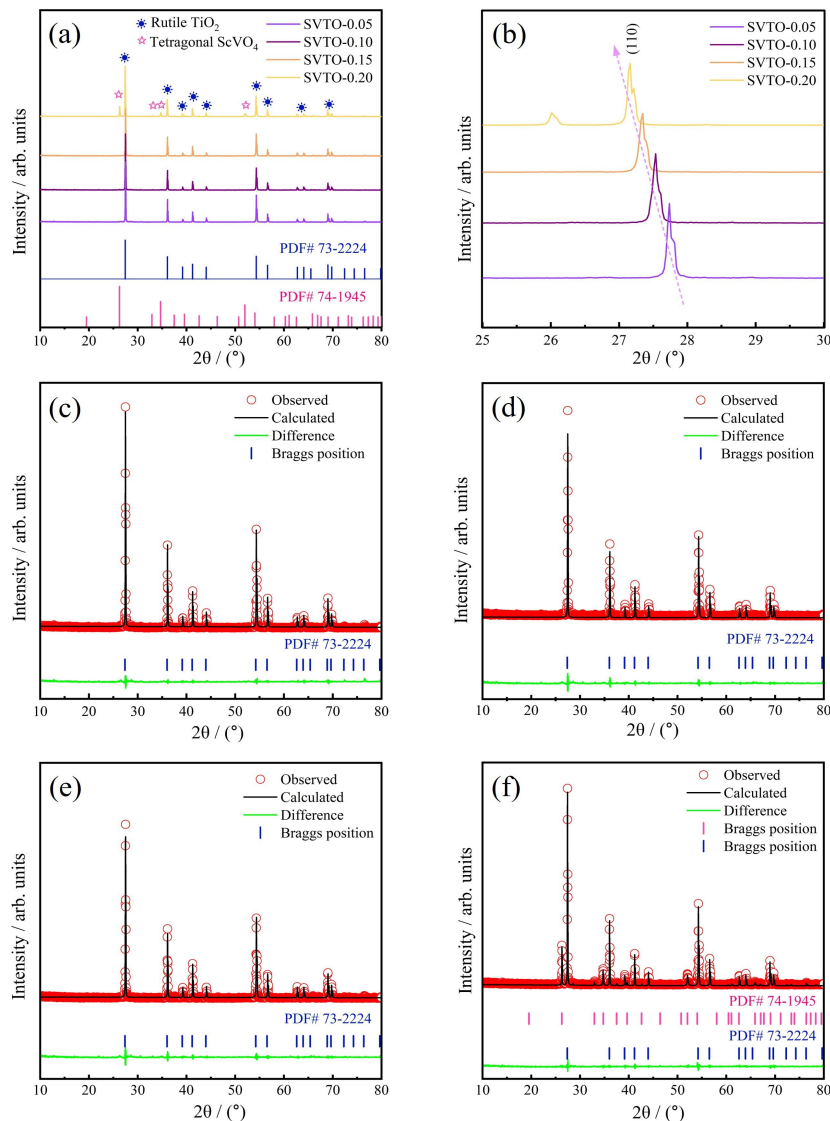


图 2. (a) SVTO- x 陶瓷的 XRD 图谱；(b) (110) 峰的位移；(c)SVTO-0.05 、(d)SVTO-0.10 、(e)SVTO-0.15 和 (f)SVTO-0.20 样品的 Rietveld 精修结果

Fig. 2. (a) XRD patterns of the SVTO- x ceramics; (b) Shift of (110) peaks. Rietveld refinement results of (c) SVTO-0.05, (d) SVTO-0.10, (e) SVTO-0.15, and (f) SVTO-0.20 samples.

位左移源于掺杂离子引起的晶格参数变化： Sc^{3+} (0.745 Å)、 V^{5+} (0.59 Å) 与 Ti^{4+} (0.605 Å) 的离子半径存在显著差异；其中 Sc^{3+} 半径比 Ti^{4+} 大 23%，其进入 Ti 位点主导晶格膨胀效应，而 V^{5+} 半径略小于 Ti^{4+} 所可能诱导的微弱收缩效应被完全掩盖。通过 GSAS-II 软件对全谱进行 Rietveld 精修，定量获得晶胞参数 a、c 及体积 V，并进一步证实：随 x 从 0.05 增至 0.15，金红石晶胞体积呈单调递增趋势，直接验证了共掺杂诱导的晶格膨胀行为。

所有样品 XRD 图谱的 Rietveld 精修结果如图 2(c)–(f) 所示。实验数据与理论计算曲线高度吻合，表明模型拟合质量优异。全部样品的 R_{wp} 值均低于 8.0%， χ^2 值低于 2.0，充分验证了所采用金红石结构模型对实验数据的物理合理性。对于 SVTO-0.20 样品，精修模型中引入 ScVO_4 相，其质量分数约为 5.4%，金红石相约为 94.6%。精修所得参数汇总于表 1。值得注意的是，SVTO-0.20 样品中金红石相的晶胞体积略低于 SVTO-0.15，这可能是由于第二相 ScVO_4 析出导致金红石相中实际固溶的 $\text{Sc}^{3+}/\text{V}^{5+}$ 浓度趋于饱和甚至轻微回落，精修所得晶胞参数反映的是主相的实际固溶状态。

表 1. 制备的 SVTO-x 陶瓷样品的精修参数

Table 1. Refinement parameters of the synthesized SVTO-x ceramics.

精修参数		SVTO-0.05	SVTO-0.10	SVTO-0.15	SVTO-0.20
晶格参数 (/Å)	a	4.5932(3)	4.5978(4)	4.6015(5)	4.5998(6)
	b	-	-	-	-
	c	2.9581(2)	2.9625(3)	2.9668(4)	2.9651(5)
晶胞体积 $V/(\text{Å})^3$		62.41(1)	62.60(1)	62.80(2)	62.73(2)
可靠性因子	R_p	4.26%	6.45%	6.89%	7.30%
	R_{wp}	6.24%	6.76%	7.12%	7.85%
	χ^2	1.32	1.51	1.65	1.89
第二相名称		-	-	-	ScVO_4
第二相质量分数(%)		-	-	-	5.4

3.2 微观结构表征

图 3(a)–(d)所示的 SEM 图像揭示了 SVTO-x 陶瓷的表面微观结构特征。所有样品均呈现高度致密化形貌，相对密度达 96.5%–98.2%，晶界清晰可辨，残余孔隙率低于 1.5%，未观察到宏观裂纹或异常孔洞。在 $x = 0.05$ – 0.15 组分范围内，微观结构表现出优异的均匀性，定量图像分析（基于至少 200 个晶粒统计）表明，平均晶粒直径随共掺杂浓度 x 单调递增：SVTO-0.05、SVTO-0.10 与 SVTO-0.15 的平均晶粒分别为 $19.405\ \mu\text{m}$ 、 $22.545\ \mu\text{m}$ 与 $25.409\ \mu\text{m}$ （图 3(f)）。该规律性晶粒粗化行为表明， $\text{Sc}^{3+}/\text{V}^{5+}$ 共掺杂显著调控了 TiO_2 基体在 $1500\ ^\circ\text{C}$ 高温烧结过程中的晶界动力学，可能通过降低晶界能、促进体积扩散或诱导局部瞬态液相形成，从而提升晶界迁移速率^[26,27]。

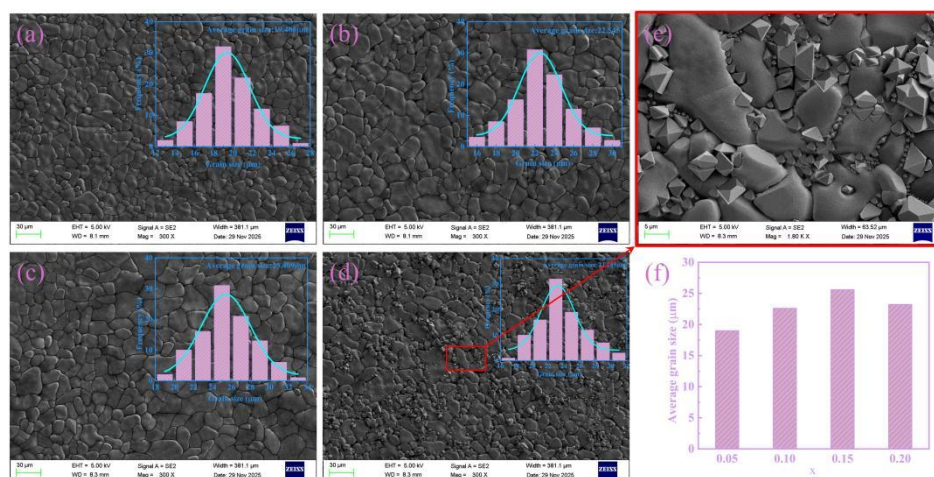


图 3. (a) SVTO-0.05、(b)SVTO-0.10、(c)SVTO-0.15 和(d)SVTO-0.20 的 SEM 图像及相应的晶粒尺寸分布；(e) 图(d)中高亮区域的放大图；(f) 平均晶粒大小随掺杂浓度 x 的变化

Fig. 3. SEM images and corresponding grain size distributions of (a) SVTO-0.05, (b) SVTO-0.10, (c) SVTO-0.15, and (d) SVTO-0.20; (e) An enlarged view of the region highlighted in (d); and (f) The variation of the average grain diameter with the doping concentration x .

相比之下，SVTO-0.20 样品的微观结构中可辨识出第二相析出。除主体金红石 TiO_2 晶粒外，在图 3(e)中观察到少量呈金字塔状，且空间分布高度富集于晶界

区域的颗粒。该形貌特征与 XRD 分析结果一致：XRD 已明确将该第二相指标化为正交结构 ScVO_4 。 ScVO_4 作为高熔点陶瓷相 ($\sim 1850\text{ }^\circ\text{C}$)，在晶界处的偏析将产生显著的 Zener 钉扎效应^[28]，有效阻碍晶界迁移，从而抑制 TiO_2 基体在 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结末期的晶粒粗化动力学。与此对应，SVTO-0.20 中主相金红石的平均晶粒直径 ($23.245\text{ }\mu\text{m}$) 较 SVTO-0.15 出现下降 (图 3(f))，证实第二相对晶粒生长的物理约束作用。

3.3 介电性能与极化机制

图 4(a)给出了室温下 SVTO-x 样品的介电常数实部 (ϵ') 与介电损耗角正切 ($\tan\delta$) 随频率的变化关系。所有共掺杂样品在 $10^2\text{--}10^5\text{ Hz}$ 频段均呈现稳定的 ϵ' 平台区，当频率超过 10^5 Hz 时， ϵ' 开始出现下降，对应于界面极化 (Maxwell-Wagner 型) 的弛豫行为。值得注意的是， ϵ' 平台区随掺杂浓度 x 递增，其中 SVTO-0.15 达到峰值 3.9×10^4 ，较纯 TiO_2 ($\epsilon' \approx 2.70 \times 10^3$) 提升约 14.4 倍。与此同时，在整个测量频段内，该样品的 $\tan\delta$ 均低于 0.05，证实其在实现巨介电常数的同时，有效维持了优异的低耗散特性。

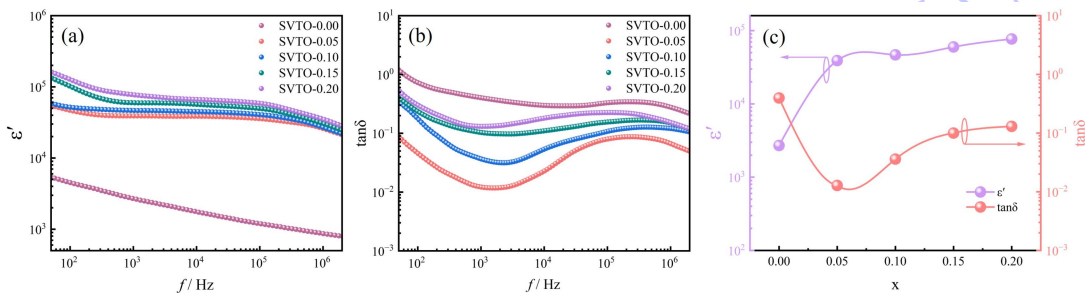


图 4. (a) ϵ' 和(b) $\tan\delta$ 的频率依赖关系；(c) 在 1 kHz 下 ϵ' 和 $\tan\delta$ 随 x 的变化

Fig. 4. Frequency-dependent ϵ' (a) and $\tan\delta$ (b) of the samples measured at room temperature; (c) variation of ϵ' and $\tan\delta$ with x at 1 kHz.

如图 4(b)所示，未掺杂 TiO_2 在约 10^5 Hz 处呈现一个微弱且宽化的介电弛豫峰，随着 x 的增加，该弛豫峰增强并向更低频率移动。该行为对应于 IBLC 机制主导的界面极化： $\text{Sc}^{3+}/\text{V}^{5+}$ 共掺杂显著增进了 TiO_2 晶粒表面缺陷态密度与晶界势

垒高度，导致载流子在晶界处受阻并形成空间电荷层。高频区 ϵ' 在弛豫峰起始频率以上所呈现的下降趋势进一步佐证了 IBLC 机制的主导地位：当外加交变电场频率超过界面偶极子响应极限时，晶界空间电荷极化无法完成周期性重取向，导致有效介电常数下降^[29-32]。

在全部组分样品中，SVTO-0.05 展现出最优的综合介电性能：在 1 kHz、室温条件下，其 ϵ' 值达 3.90×10^4 ， $\tan \delta$ 值低至 0.0128（如图 4(c)）。这种行为源于 V^{5+} 和 Sc^{3+} 掺入的协同效应。 V^{5+} 向相邻 Ti^{4+} 贡献电子，生成弱束缚的 Ti^{3+} ，增强极化。同时， Sc^{3+} 引入氧空位，有助于局域电子并稳定 EPDDs。这些缺陷复合团簇抑制了长程电荷输运，从而在保持高介电常数的同时降低介电损耗。此外，掺杂剂尺寸失配引起的晶格应变优先在晶界处积累，增强了绝缘势垒并促进了空间电荷极化，增强了 IBLC 贡献。当 x 增加至 0.20 时，过高的掺杂水平导致第二相（ $ScVO_4$ ）的形成和缺陷簇的过量产生。这些微观结构变化引起空间电荷积累，导致 ϵ' 和 $\tan\delta$ 均急剧上升（图 4(c)）。因此，适度的共掺杂（ $x = 0.05$ ）对于平衡 EPDDs 和 IBLC 效应的贡献至关重要，而过量掺杂会破坏缺陷-结构-性能的协同作用，导致介电性能恶化^[33]。

图 5(a)和 5(b)显示了 SVTO-0.05 在不同温度下的 ϵ' 和 $\tan\delta$ 频率依赖关系。 ϵ' 和 $\tan\delta$ 均随温度升高而单调增加，这与热激活极化机制一致。该样品 ϵ' 和 $\tan\delta$ 的温度变化谱如图 5(c)和 5(d)所示。在测量温区， ϵ' 值在 $7.7 \times 10^4 \sim 2.2 \times 10^5$ （1 kHz）范围内， $\tan\delta$ 在整个温度区间内低于 0.05，展现出良好的热稳定性。为了阐明潜在的介电弛豫过程，图 5(e)和 5(f)展示了 SVTO-0.05 在特定温度下电模量实部（ M' ）和虚部（ M'' ）的频率依赖关系。值得注意的是， M'' 谱显示出两个弛豫峰，可分别归因于晶界极化（低频峰），和晶粒极化（高频峰）过程^[34]。这种弛豫行为可以从频率依赖的电荷输运动力学来理解。在低频下，长程电子迁移占主导地

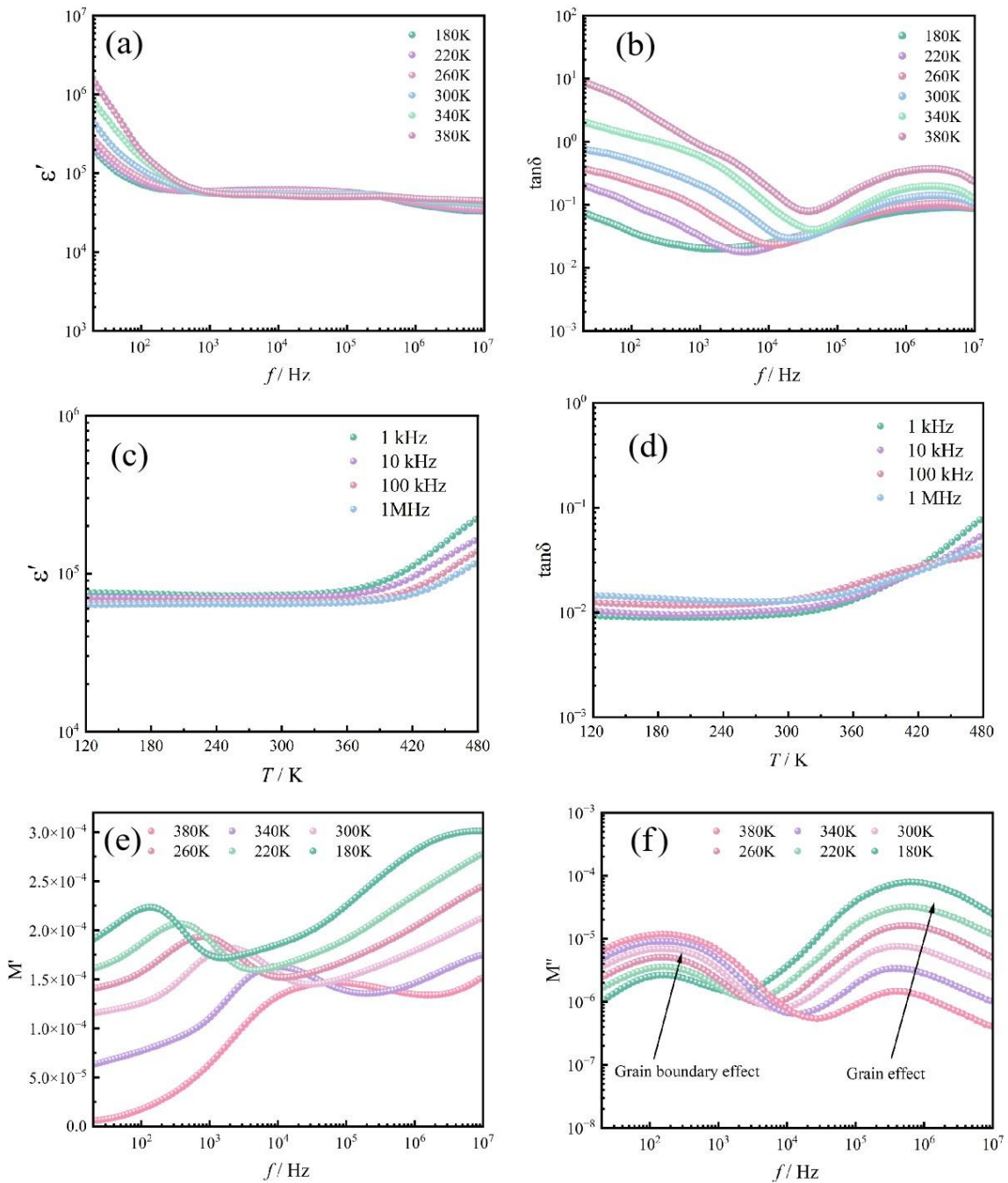


图 5. SVTO-0.05 在不同温度下(a) ϵ' 和(b) $\tan\delta$ 的频率谱, 在不同频率下(c) ϵ' 和(d) $\tan\delta$ 的温度谱, (e) M' 和(f) M'' 的频率依赖关系.

Fig. 5. Frequency-dependent (a) ϵ' and (b) $\tan\delta$ of SVTO-0.05 at different temperatures; Temperature-dependent (a) ϵ' and (b) $\tan\delta$ of SVTO-0.05 at different frequencies; Frequency-dependent M' (c) and M'' (d) of SVTO-0.05 at different temperatures.

位，使得宏观电荷位移成为可能。随着频率增加，移动载流子无法同步响应快速振荡的电场，并在绝缘晶界处积累，产生界面（Maxwell-Wagner）极化^[35]。相比之下，局域在缺陷簇内的电荷载流子经历短程跳跃电导，即使在较高频率下也能维持动态偶极子重定向。这些贡献的叠加，即缺陷偶极子弛豫和晶界极化，共同解释了 SVTO-x 陶瓷在宽频率范围内观察到的高介电响应。

图 6(a)–(d)给出了 SVTO-x 陶瓷在 180–380 K 温度区间内的 Nyquist 图。所有样品均呈现由明显的半圆弧特征，随着温度升高，半圆弧的直径呈收缩趋势，表明晶粒电阻随温度升高而降低，证实电荷输运过程具有显著的热激活特性。如图 6(e)插图所示，高频半圆弧与实轴（Z'）的截距为有限正值（非零），且该截距值随掺杂浓度 x 的增大而增大，说明 V⁵⁺取代 Ti⁴⁺虽引入额外电子载流子，但 Sc³⁺共掺杂诱导形成的氧空位与离域电子之间发生强库仑束缚，形成局域化的缺陷偶极子对，显著抑制电子迁移率^[36]。

基于图 5(d)中 SVTO-0.05 样品的 M''在不同温度下弛豫峰的变化，采用 Arrhenius 关系对热激活过程进行拟合，从而获得电子弛豫的激活能（E_a）^[37]。拟合结果如图 6(f)所示：在高频弛豫区（10⁶ Hz），获得 E_a ≈ 0.16 eV，该值与 Ti³⁺/Ti⁴⁺局域态间小极化子跳跃（small polaron hopping）的典型能垒高度一致，对应短程电子跃迁主导的体相极化机制。而在低频弛豫区（10² Hz），拟合得 E_a ≈ 0.11 eV；该较低激活能归属于晶界空间电荷层充/放电过程的动力学限制，即 IBLC 效应所介导的界面极化弛豫。两个 E_a值共同证实 SVTO-x 体系的巨介电响应是由短程跳跃极化与晶界界面极化协同贡献所致^[38,39]。

3.4 XPS 分析与缺陷化学

为深入解析(Sc,V)共掺杂对 TiO₂晶格局域化学环境与缺陷构型的影响，对 SVTO-0.05 样品开展了 XPS 分析。图 7 展示了 Sc 2p、V 2p、Ti 2p 及 O 1s 芯能

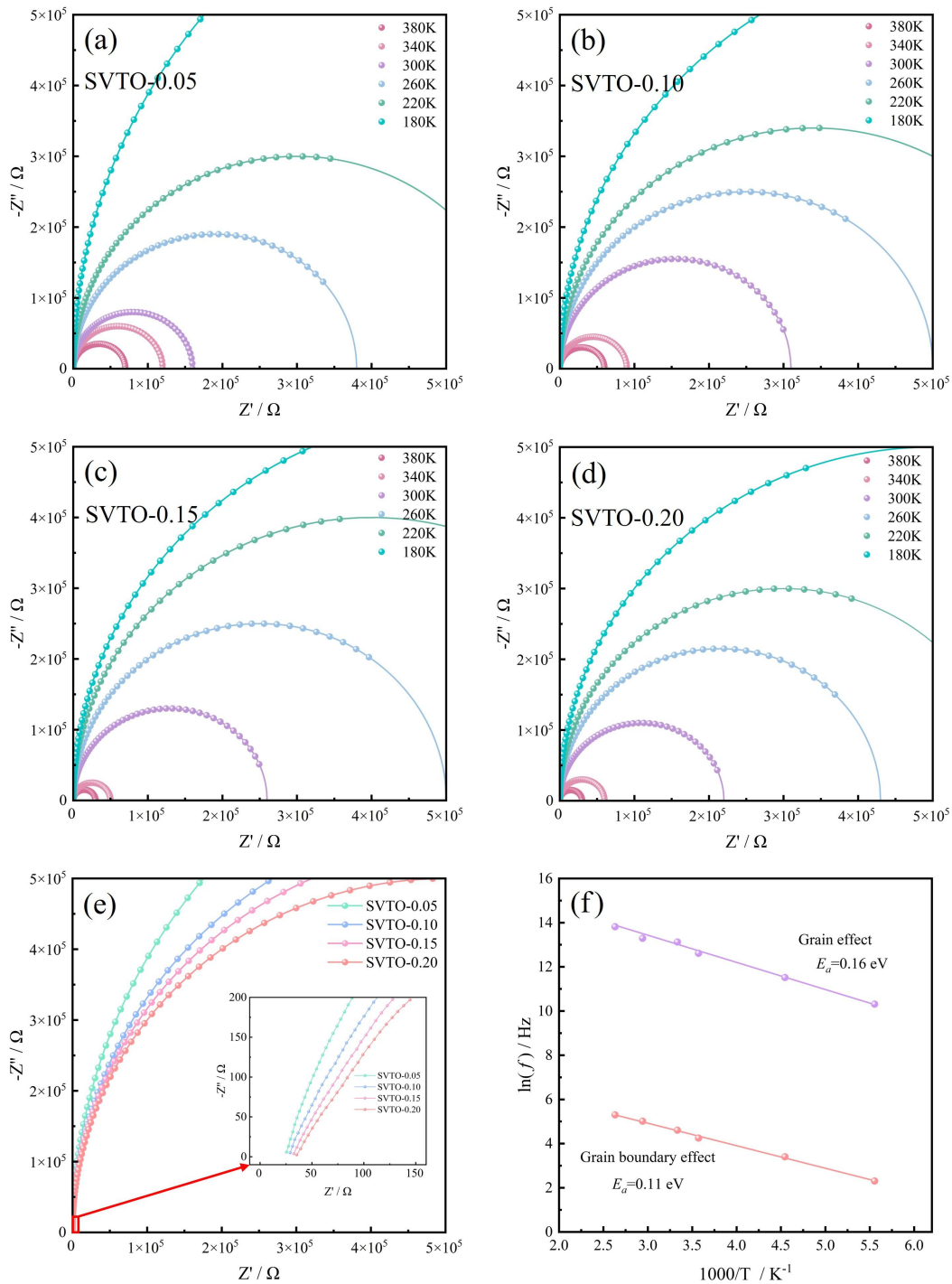


图 6. (a) SVTO-0.05、(b) SVTO-0.10、(c) SVTO-0.15 和(d) SVTO-0.20 在 180-380 K 温度范围内的 Nyquist 图；(e) SVTO-x 在 380 K 下的复阻抗谱；(f) SVTO-0.05 样品的 Arrhenius 图

Fig. 6. Nyquist plots of (a) SVTO-0.05, (b) SVTO-0.10, (c) SVTO-0.15, and (d) SVTO-0.20 over the temperature range of 180-380 K; (e) The complex impedance spectra of SVTO-x at 380 K; (f) The Arrhenius plots for the SVTO-0.05 sample.

级谱。如图 7(a)所示, Sc 2p 谱在结合能 406.79 eV 与 402.18 eV 的峰, 分别对应于 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$, 与 Sc^{3+} 标准谱特征吻合, 确证 Sc 元素以三价态 (Sc^{3+}) 稳定存在于晶格中, 其缺陷反应式可表述为:

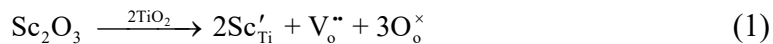


图 7(b)显示了 V 2p 谱。524.23 eV 和 517.07 eV 处的峰分别归于 $\text{V}^{5+} 2p_{1/2}$ 和 $\text{V}^{5+} 2p_{3/2}$, 而 515.62 eV 处的额外峰对应于 $\text{V}^{4+} 2p_{3/2}$, 表明钒发生了部分还原。 V^{5+} (施主) 的存在向晶格引入多余电子, 这些电子被邻近的 Ti^{4+} 捕获, 导致 Ti^{3+} 的形成, 如下式所示:

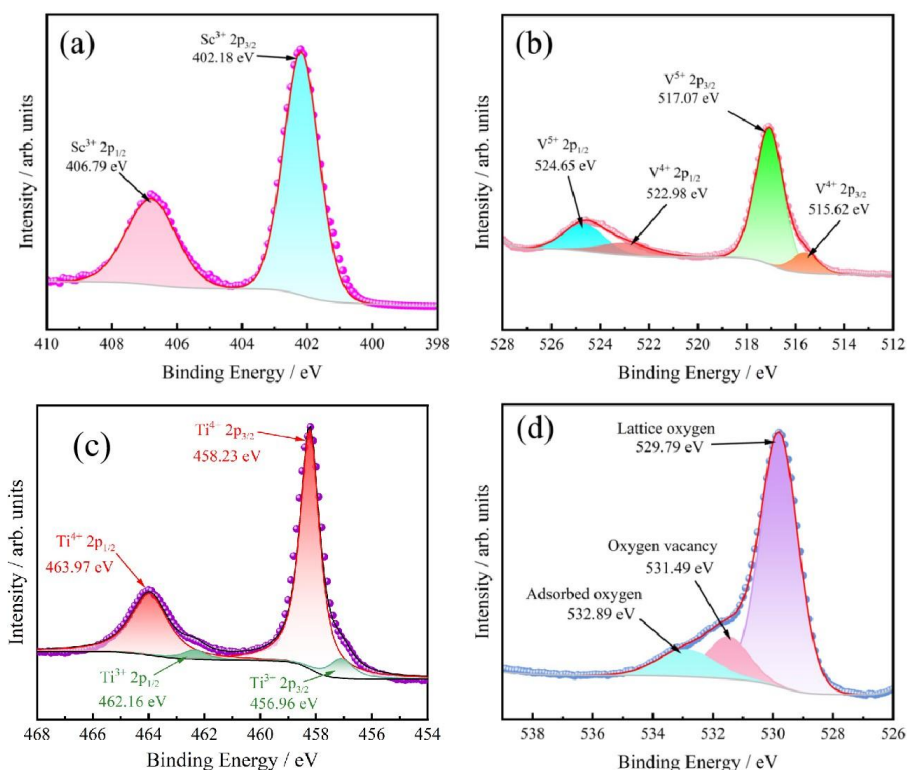
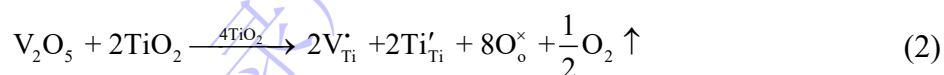


图 7. SVTO-0.05 样品的 XPS 分析: (a) Sc 2p, (b) V 2p, (c) Ti 2p, (d) O 1s 谱

Fig. 7. XPS analysis of the SVTO-0.05 sample: (a) Sc 2p, (b) V 2p, (c) Ti 2p, and (d) O 1s spectra



而 Ti 2p 谱 (图 7(c)) 显示出两个双峰。位于 463.97 eV 和 458.23 eV 的峰, 对应于 Ti^{4+} , 而较弱的双峰位于 462.16 eV 和 456.96 eV, 是 Ti^{3+} 的结合能。这证实了在 V^{5+} 掺杂后, 一部分 Ti^{4+} 被还原为 Ti^{3+} 。O 1s 谱 (图 7(d)) 可以解卷积为三个分量。529.79 eV 处的主峰源自金红石晶格中的 Ti-O 键。531.49 eV 处的肩峰归因于氧空位 V_o^{\bullet} , 而 532.89 eV 处的峰则来自表面吸附的有机氧化物^[40,42]。

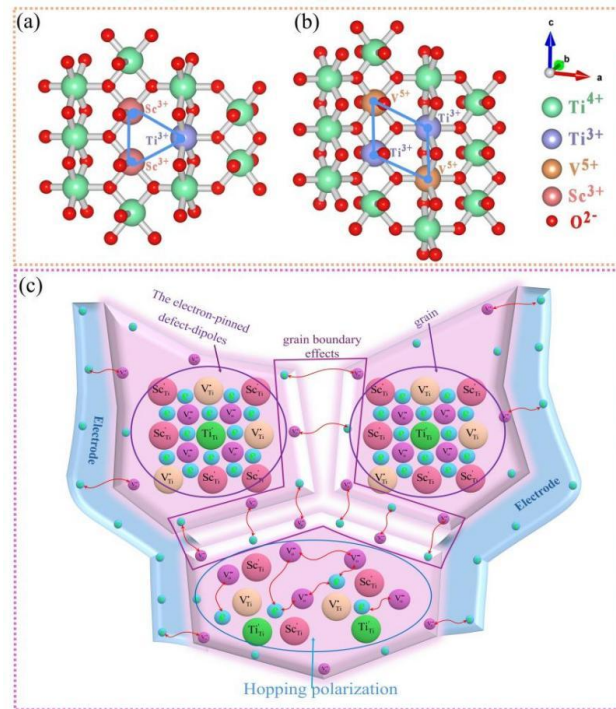


图 8. (a)三角形 $[Sc'_{Ti}-V_o^{\bullet}-Sc'_{Ti}]$ 和(b)菱形 $[2V'_Ti-2Ti^3+]$ 缺陷簇意图; (c) EPDD、IBLC 和跳跃极化模型

Fig. 8. Ball-and-stick illustration of the (a) triangular $Sc^{3+}-V_o^{\bullet}-Ti^{3+}$ and (b) rhombic $V^{5+}-Ti^{3+}-V^{5+}-Ti^{3+}$ complexes; (c) The established model for the EPDDs, IBLC, and hopping polarization.

基于 XPS 结果, 可以合理解释缺陷复合团簇的形成。两个相邻 Ti^{4+} 位点上的 Sc^{3+} 离子与一个氧空位一起, 形成一个电中性的三角形缺陷簇 $[Sc'_{Ti}-V_o^{\bullet}-Sc'_{Ti}]$ 。同时, 一个 V^{5+} 离子取代 Ti^{4+} 位点贡献一个电子, 该电子局域在邻近的 Ti^{4+} 上形成 Ti^{3+} , 产生一个菱形的缺陷簇 $[2V'_Ti-2Ti^3+]$, 示意图如图 8(a)和 8(b)所示, 具体构型参见文献^[11,16,22]。缺陷复合团簇产生局域势阱, 抑制长程电荷输运, 同时保

留短程跳跃极化。这一机制有效降低了介电损耗并增加了介电常数。如图 8(c)所示, 微观结构特征, 包括缺陷偶极子簇、半导体晶粒内部和绝缘晶界, 共同产生了 IBLC 效应。晶界充当电荷载流子的阻挡层, 而富含缺陷偶极子的晶粒表现出跳跃极化。因此, EPDDs 与 IBLC 效应之间的协同作用是 SVTO-0.05 陶瓷在宽频率和温度范围内观察到巨介电常数和低介电损耗的原因^[43]。

SVTO-0.05 在 1 kHz、室温条件下展现出优异的介电综合性能, 其 ϵ' 和 $\tan \delta$ 性能指标不仅较纯 TiO_2 有明显提升, 而且优于文献报道的同类不等价共掺杂 TiO_2 体系, 如图 9 所示。这种高介电常数和低损耗的结合使 Sc^{3+} 和 V^{5+} 成为不等价共掺杂 TiO_2 基介电体家族中最具竞争力的组分之一。该突破性进展有力验证了本工作提出的“缺陷协同调控—晶界定向构筑”设计范式, 从而在原子尺度缺陷工程与介观尺度界面结构调控两个维度上实现了介电性能的协同优化。

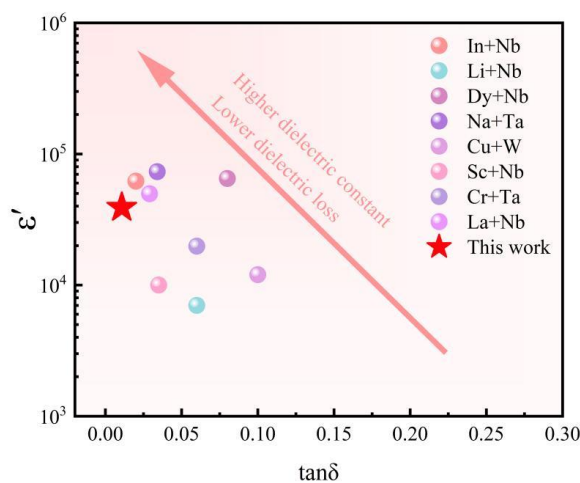


图 9. 几种共掺杂 TiO_2 复合材料的介电常数和 $\tan \delta$ 特性比较^{[11-13],[17],[22],[32],[36],[40]}.

Fig. 9. Dielectric constant and $\tan \delta$ characteristics of several co-doped TiO_2 composite materials^{[11-13],[17],[22],[32],[36],[40]}.

4 结论

本文系统阐明了 $\text{Sc}^{3+}/\text{V}^{5+}$ 共掺杂对 TiO_2 基陶瓷介电性能的多尺度协同调控机制。研究表明, 当掺杂浓度 $x = 0.05$ 时, 在 1 kHz、室温条件下实现 $\epsilon' = 3.90 \times 10^4$ 和 $\tan \delta = 0.0128$ 的最优协同平衡, 综合性能位居 TiO_2 基巨介电材料前列。结构

分析证实：在 $x \leq 0.15$ 范围内， Sc^{3+} 与 V^{5+} 可完全固溶于金红石晶格，形成单相固溶体；而 $x = 0.20$ 时，析出正交 ScVO_4 第二相。XPS 分析进一步揭示： Sc^{3+} 占据 Ti^{4+} 位点并诱导氧空位生成， V^{5+} 取代则促进 Ti^{4+} 局域还原为 Ti^{3+} ，二者协同构筑缺陷复合团簇，形成兼具电子捕获与偶极取向能力的三角形与菱形缺陷簇。介电响应机制解析表明，EPDDs 与 IBLC 协同效应被认为观察到的巨介电常数和低损耗的关键机制。本文通过共掺杂建立的缺陷工程策略，为开发高性能 TiO_2 基介电材料提供了一种有效策略。

参考文献

- [1] Yu C, Jiang H, Xiao Z, Bao X, Wang D, Deng G and Wang A 2025 *Acta Physica Sinica* **74** 197702 (in Chinese) [余晨曦, 江昊霖, 肖志峰, 包小青, 王丹, 邓功勋, 王爱记 2025 物理学报 **74** 197702]
- [2] Fan J T, Wang J X, He G, Long Z and Hu Z G 2023 *Inorg. Chem. Front.* **10** 5475
- [3] Liu Y, Zhu Y, Zhang H, Liu H and Cao W 2025 *Acta Physica Sinica* **74** 187701 (in Chinese) [刘迎春, 朱元博, 张洪军, 刘海顺, 曹文武 2025 物理学报 **74** 187701]
- [4] Fan T, Shi Q, Xiao W R, Zhang G Z, Huang F, Wang W L, Dong W, Jiang S L and Wang J 2025 *J. Materiomics* **11** 9
- [5] Liu J.W, Liu Q L, and Zhu P W 2023 *Ceram. Int.* **49** 40623
- [6] Li L.X, Xie J L, Wang M L and Zhang K 2021 *Ceram. Int.* **47** 10072
- [7] Xie H C, Pu Y P, Shang Y C, Pan Q, Hao Y X, Zhang L, Wang B and Qian J L 2024 *Ceram. Int.* **50** 12672

- [8] Cai J H, Qi J L, Yang Y Y, Zhang X Y and Lin Y H 2023 *J. Adv. Ceram.* **12** 2256
- [9] Mao P, Wang J P, He L Q, Zhang L X, Annadi A, Kang F, Sun Q Z, Wang Z P and Gong H 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 48781
- [10] Guo Z F, Zhang J H, Yan Y K, Zhang G Y, Liu D D, Lei Z P, Li Y Y and Li L 2025 *Mater. Today Commun.* **43** 8
- [11] Hu W, Liu Y, and Withers R 2013 *Nature Mater.* **12** 821
- [12] Li W L, Liu Z F, Zhang F Q, Sun Q B, Liu Y and Li Y X 2019 *Ceram. Int.* **45** 11920
- [13] Li L, Zhao J W, Luo S H, Xing P Y, Teng X L, Cao Z Z and Li G R 2025 *Ceram. Int.* **51** 13772
- [14] Fan J T, He G, Cao Z Z, Cao Y F, Long Z and Hu Z G 2023 *J. Materiomics* **9** 157
- [15] Wang M L, Li L X, Zhang K and Xie J L 2020 *ACS Appl. Electron. Mater.* **2** 1700
- [16] Zhao C L, Li Z W and Wu J G 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 4235
- [17] Tuichai W, Danwittayakul S, Chanlek N, Takesada M, Pengpad A, Srepusharawoot P and Thongbai P 2021 *ACS Omega.* **6** 1901
- [18] Nachaithong T, Chanlek N, Moontragoon P and Thongbai P 2021 *Molecules.* **26** 12
- [19] Li Z W, Luo X, Wu W J and Wu J G 2017 *J. Am. Ceram. Soc.* **100** 3012
- [20] Liu H, Peng Z H, Yan X Y, Wu D, Liang P F, Wei L L, Chao X L and Yang Z P 2025 *Ceram. Int.* **51** 7168
- [21] Fang T T, Lu Y C and Hsiang H 2023 *Scripta Mater.* **223** 115104
- [22] Tuichai W, Danwittayakul S, Chanlek N, Thongbai P and Maensiri S 2017 *J. Alloy. Compd.* **703** 139

- [23]Mingmuang Y, Chanlek N, Srepusharawoot P and Thongbai P 2025 *Ceram. Int.* **51**
58410
- [24]Qiao P, Zhang Y, Wang J, Peng Z, Wu D, Chao X, Yang Z and Liang P 2024
Ceram. Int. **50** 2248
- [25]Tuichai W, Srepusharawoot P, Danwittayakul S and Thongbai P 2024 *Sci. Rep.* **14**
11
- [26]Abedi M, Sovizi S, Azarniya A, Giuntini D, Seraji M E, Hosseini H R M, Amutha
C, Ramakrishna S and Mukasyan A 2023 *Crit. Rev. Solid State.* **48** 169
- [27]Chen X, Zhao M Y, and Tong Z F 2025 *Ceram. Int.* **51** 30561
- [28]Cheng Y Y, Zhou L, Liu J X, Tan Y F, and Zhang G J 2023 *J. Am. Ceram. Soc.*
106 4997
- [29]Fan J T, Chen Y M, Z Long, He G, Hu Z G 2022 *Ceram. Int.* **48** 21543
- [30]Zhong M, Li J L, Shao J, Cao Y, Li K and Zhao W W 2019 *Ceram. Int.* **45** 14983
- [31]Guo X, Pu Y P, Wang W, Zhang L, Ji J M, Shi R K, Shi Y, Yang M D and Li J W
2019 *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7** 13041
- [32]Zhao C L and Wu J G 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 3680
- [33]Thanamoon N, Chanlek N, Srepusharawoot P, Moontragoon P and Thongbai P
2023 *J. Alloy. Compd.* **935** 8
- [34]Fan J T, Long Z, Zhou H T, He G and Hu Z G 2022 *J. Alloy. Compd.* **921** 9
- [35]Li L X, Lu T, Zhang N, Li J T and Cai Z Y 2018 *J. Mater. Chem. C.* **6** 2283
- [36]Xue Y, Wang Z, Hou C D, Yuan L, Li X and Sun Z X 2025 *Ceram. Int.* **51** 29976
- [37]Wang L, Wu Y L, Li J S, Li F X, Liu X D, Zhang M, Bi X G, Li X D, Xu M J and
Sun X D 2025 *Ceram. Int.* **51** 31430

- [38] Ben Belgacem R, Chaari M, Braña A F, Garcia B J and Matoussi A 2017 *J. Am. Ceram. Soc.* **100** 2045
- [39] Zhou L, Peng Z H, Zhu J, Shi Q Q, Liang P F, Wei L L, Wu D, Chao X L and Yang Z P 2023 *Mater. Chem. Phys.* **295** 8
- [40] Zhou L, Jiang M J, Sun Y Q, Yang D, Xu J H, Peng Z H, Wu D, Wei L L, Liang P F, Chao X L and Yang Z P 2023 *Ceram. Int.* **49** 11710
- [41] Xue Y, Wang Z, Hou C D, Yuan L, Li X and Sun Z X 2025 *Ceram. Int.* **51** 29976
- [42] Siriya P, Chanlek N, Srepusharawoot P and Thongbai P 2022 *Results Phys.* **36** 9
- [43] Mingmuang Y, Chanlek N, Moontragoon P, Srepusharawoot P and Thongbai P 2022 *Results Phys.* **42** 8

Combinatory effects of $\text{Sc}^{3+}/\text{V}^{5+}$ dopants on the dielectric behavior of doped TiO_2 ceramics*

Gang Li, Xiaotong Gu, Wei Li, Xiaoyu Wu, Weitian Wang[†]

School of Physics and Electronic Information, Yantai University, Yantai 264005, China

Abstract

In this study, the combinatory effects of co-doping TiO_2 ceramics with trivalent scandium (Sc^{3+}) and pentavalent vanadium (V^{5+}) on dielectric behavior are systematically investigated. A series of $(\text{Sc}_{0.5}\text{V}_{0.5})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ (SVTO- x) ceramics, with nominal dopant concentrations with nominal dopant concentrations $x = 0.05, 0.10, 0.15,$ and 0.20 were synthesized via conventional solid-state reaction. Structural, microstructural, and dielectric characterizations reveal that moderate co-doping ($x \leq 0.15$) preserves phase-pure rutile structure, enhances grain uniformity, and promotes the formation of thermally stable defect complexes, comprising electron-pinned defect-dipoles and internal barrier layer capacitance mechanisms. Notably, the SVTO-0.05 composition achieves an exceptionally high relative permittivity ($\sim 3.9 \times 10^4$) and low dielectric loss ($\tan\delta \approx 0.0128$) at 1 kHz, along with excellent frequency and thermal stability. X-ray photoelectron spectroscopy further confirms the simultaneous presence of Sc^{3+} , V^{5+} , Ti^{3+} , and oxygen vacancies, supporting the formation of localized triangular and rhombic defect clusters that govern the observed colossal dielectric response. These findings establish that strategic (Sc,V) co-doping constitutes an effective defect-engineering approach for designing high-performance dielectric ceramics.

Methods:

A series of $(\text{Sc}_{0.5}\text{V}_{0.5})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ (SVTO- x) ceramics with nominal dopant concentrations of $x = 0.05, 0.10, 0.15,$ and 0.20 were synthesized via a conventional solid-state reaction method. Phase purity and crystal structure were analyzed by X-ray diffraction (XRD) with Rietveld refinement. Microstructure was examined using scanning electron microscopy (SEM). Chemical states and defect chemistry were probed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Dielectric properties (permittivity ϵ' and loss tangent $\tan\delta$) were measured over a frequency range of 100 Hz–1 MHz and a temperature range of 180–380 K using an impedance analyzer. Complex impedance and electric modulus spectroscopy were employed to deconvolute grain and grain-boundary contributions.

Results:

Structural evolution: Single-phase rutile solid solutions were maintained up to $x = 0.15$. At $x = 0.20$, a secondary ScVO_4 phase appeared, indicating the solubility limit. Lattice parameters increased with x due to the larger Sc^{3+} substitution.

Microstructure: Average grain size increased from $\sim 19.4 \mu\text{m}$ ($x = 0.05$) to $\sim 25.4 \mu\text{m}$ ($x = 0.15$), then slightly decreased at $x = 0.20$ due to Zener pinning by ScVO_4 at grain boundaries.

Dielectric performance: The SVTO-0.05 ceramic exhibited an optimal combination: $\epsilon' \approx 3.9 \times 10^4$ and $\tan\delta \approx 0.0128$ at 1 kHz (room temperature), with good frequency and thermal stability. Both ϵ' and $\tan\delta$ increased monotonically with temperature, showing thermally activated behavior.

Relaxation mechanisms: Electric modulus spectra revealed two relaxation peaks, attributed to grain-boundary (IBLC) and bulk (defect-dipole) processes. Activation energies were $\sim 0.11 \text{ eV}$ (low-frequency, IBLC) and $\sim 0.16 \text{ eV}$ (high-frequency, electron hopping).

Defect chemistry: XPS confirmed the presence of Sc^{3+} , V^{5+} , Ti^{3+} , and oxygen vacancies, supporting the formation of triangular and rhombic defect clusters. These complexes pin free electrons, suppress long-range conduction, and enable short-range hopping polarization.

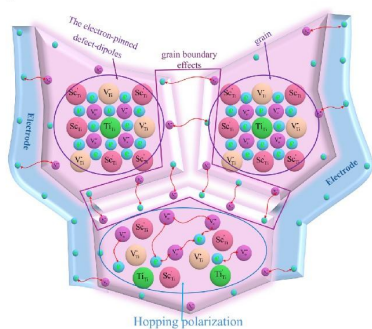
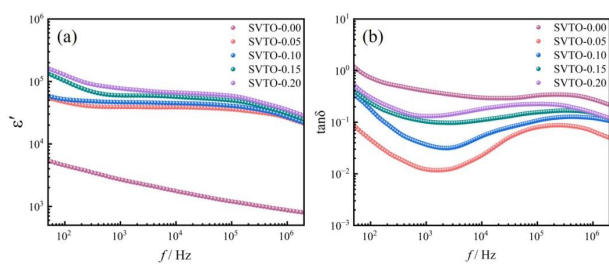
Keywords: Giant dielectric permittivity, Dielectric loss, Defect engineering, Co-doping

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant 12374031).

† Corresponding author. E-mail: wtwang@ytu.edu.cn

The first author. E-mail: mater_phys@163.com

摘要图:



录用稿件，非最终出版稿