

用正电子湮没研究钙钛矿结构 压电陶瓷中的点缺陷^{*}

何元金 马兴坤[†]

(清华大学现代应用物理系, 北京 100084)

桂治轮 李龙土

(清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

(1997 年 5 月 14 日收到)

用正电子湮没寿命谱技术对有意掺杂的或被杂质替代的钙钛矿结构压电陶瓷中的点缺陷进行了研究. 掺杂了 La^{3+} 的 PbTiO_3 , 掺杂了 Sr^{2+} , Cd^{2+} 和 La^{3+} 的 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.375}\text{Ti}_{0.375}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$, 掺杂了 Ca^{2+} 的 BaTiO_3 和掺杂了 Nb^{5+} 的 SrTiO_3 为试验材料. 研究发现, 正电子会被阳离子空位、氧空位以及晶格形变等多种缺陷俘获. 但正电子被这些缺陷俘获的动力学正电子比俘获率以及正电子在缺陷中的湮没特性因缺陷种类而异. 提出了一种测定钙钛矿结构压电陶瓷中的点缺陷种类的正电子寿命谱方法.

PACC: 7870B; 8120N; 6170P

1 引 言

在压电陶瓷化合物中, 化学式为 ABO_3 的化合物 (如 BaTiO_3 和 PbTiO_3) 常常形成钙钛矿结构. 压电陶瓷中的晶格缺陷可以是掺杂引起的, 也可以是替代物引起的. 在 ABO_3 钙钛矿结构中, 有着不同化合价的掺杂物可能在 A 位或 B 位或 O 位生成空位^[1]. 比如掺杂了原子百分数浓度 x 为 2% La^{3+} 的 PbTiO_3 可写作 $(\text{Pb}_{1-1.5x}\text{La}_x\Box_{0.5x})\text{TiO}_3$, $\Box_{0.5x}$ 表示在此结构的 A 位上有 1% 是空的. 生成何种缺陷取决于不等价杂质进入哪个位置, 也与杂质离子大小有关. 表 1 给出了与我们工作有关的杂质离子的大小. 压电陶瓷中的其它晶

表 1 掺杂物离子大小

	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	La^{3+}	Zr^{4+}	Ti^{4+}	Ca^{2+}
配位数	12	12	12	12	12	6	6	6
半径/nm	0.149	0.131	0.144	0.161	0.136	0.072	0.061	0.100

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

[†] 通讯联系人.

格缺陷还包括间隙原子和晶格形变等. 晶格形变是由相同化合价而有不同的离子大小的杂质替代形成的. 虽然杂质原子进入 A 位还是 B 位, 以及有多少进入 A 位或 B 位有一定的不确定性, 但对于多数简单情况, 通过选择掺杂物种类和数量, 用可控制的方法是可以将合意的缺陷种类和数量引入陶瓷中的.

2 样品的制备

有很多因素会影响压电陶瓷材料的正电子湮没特性, 因此要对尽可能多的样品作精细的设计和实验比较才能获得有意义的信息. 我们的所有样品都按照类似的陶瓷烧结过程制作. 起始材料都是金属氧化物粉末, 都按所要求的成分称重配料, 并在球磨机中充分混合后压成片, 然后在适当的温度下烧结.

根据样品的成分将样品分成 4 组. 第 1 组用于阳离子空位俘获正电子的研究. 阳离子空位是由 A 位施主掺杂形成的. 选 PbTiO_3 为基质材料, La^{3+} 为掺杂原子. 因为 La^{3+} 离子比 Ti^{4+} 离子大得多, 它不可能进入钙钛矿结构中的 B 位, 只能进入 A 位替代 Pb^{2+} 离子. 为保持电中性, 2 个 La^{3+} 离子将替代 3 个 Pb^{2+} 离子而形成阳离子空位. 我们希望阳离子空位的浓度随着掺杂原子数量的增加而增加, 但又没有太多的晶格形变而保持钙钛矿结构. 这就要求掺杂物的数量小于临界值. 其它组样品按同样的思路设计制作. 第 2 组样品用于阳离子空位和等价替代而形成缺陷的正电子俘获的研究. 第 3 组样品用于氧空位的正电子俘获的研究. 第 4 组样品用于 B 位施主掺杂引起的氧间隙原子的正电子俘获的研究. 各组样品的名义成分见表 2. 为保持数据的一致性, 所有样品除了不同的烧结温度外, 都按同样的过程制作. 烧结温度根据烧成样品的密度必须优于它的理论密度的 95% 的原则来确定. 为了考察每片样品是否产生同样的正电子湮没信息, 对第 2 组样品的每一个成分制作了 4 片样品.

表 2 样品的名义成分

组 号	样品代号	成分式
1	PT(La^{3+})	$\text{Pb}_{1-1.5x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.01-0.09$)
2a	PMN-PZT(La^{3+})	$\text{Pb}_{1-1.5x}\text{La}_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.375}\text{Ti}_{0.375}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ ($x=0.01-0.05$)
2b	PMN-PZT(Cd^{2+})	$\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.375}\text{Ti}_{0.375}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ ($x=0.01-0.05$)
2c	PMN-PZT(Sr^{2+})	$\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.375}\text{Ti}_{0.375}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ ($x=0.01-0.05$)
3	BT(Ca^{2+})	$\text{BaTi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{3-x}$ ($x=0.0-0.02$)
4	ST(Nb^{5+})	$\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3+0.5x}$ ($x=0.0-0.02$)

3 正电子寿命的测量

正电子寿命在 γ 快-快符合系统上测量. 正电子源是将 $^{22}\text{NaCl}$ 水溶液蒸发到厚度为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的镍片上制成的. 探头采用 BaF_2 晶体作为闪烁体. 在正电子的能窗条件下 ^{60}Co 瞬发

符合曲线半高宽(FWHM)为 260 ps. 每个寿命谱总计数为 10^6 . 用 POSITRONFIT EXTENDED 程序对数据进行拟合^[2], 每个寿命谱按 3 个寿命成分拟合, 但只取最短的和中间的寿命成分计算平均寿命 τ_m , 即 $\tau_m = I_1 \tau_1 + I_2 \tau_2$. 长寿命成分(1—2 ns, 强度低于 3%)认为是正电子在源和样品表面上湮没的结果. 对于第 3 组样品 $\text{BaTiO}_3(\text{Ca}^{2+})$, 还使用了快-慢符合系统, 以便核对测量结果是否可靠. 在快-慢系统下, 用自编的多指数拟合程序进行数据处理, 分解成 2 个寿命成分以求得平均寿命. 最终的平均寿命由两种方法平均得出. 对于第 2 组样品 PMN-PZT 的寿命谱测量, 我们的安排使得有可能检查仪器的稳定性和检查由样品片与片之间的差异引起的数据分散性. 为了有一个好的参考, 测量了单晶硅样品和充分退火的多晶纯铁样品的正电子寿命. 对于每一种成分的样品, 制作了 4 个同样的片子, 每次选两片做夹层, 一共得到 4 个正电子湮没寿命谱. PMN-PZT 样品的测量延续了 200 h 左右, 平均寿命的涨落与 Si 或 Fe 的情况一样, 是在 ± 2 ps 范围内. 但是有一组有着相同成分的样品的 4 次测量中出现了稍大一点的涨落, 代表性数值是 ± 2 ps, 但有时达到 ± 5 ps. 只取中间两个值计算平均寿命的值, 而略去最大的和最小的平均寿命值.

我们对实验中所有的 PMN-PZT 样品都做了 X 射线衍射实验和强度测量, 所有样品的相对密度都超过 95%.

4 实验结果

为清楚和可靠计, 只用平均寿命来表征样品的正电子湮没特性.

4.1 A 位施主掺杂 $\text{PT}(\text{La}^{3+})$ 样品

$\text{PT}(\text{La}^{3+})$ 表示掺杂了 La^{3+} 离子的 PbTiO_3 样品. 根据固体化学可知, 不等价杂质的加入会导致结晶无机化合物中的点缺陷. 在 PbTiO_3 中, 每个掺杂 La^{3+} 离子将替代 Pb^{2+} 而占据 12 配位的 A 位, 从而产生二分之一的 Pb 空位. 这是因为八面体的 B 位的空间太小, 不能接纳大的 La^{3+} 离子. 我们预期平均寿命 τ_m 将随着掺杂量的增加而增加, 因为正电子可以被阳离子空位俘获而产生更长的寿命. 实验测得的正电子在 $\text{PT}(\text{La}^{3+})$ 样品中湮没的平均寿命 τ_m 与 $\text{PT}(\text{La}^{3+})$ 中的 La^{3+} 离子的原子百分数浓度 x 的关系曲线如图 1 所示. 从图 1 可清楚地看到, 当掺杂物浓度 x 较小时, τ_m 随 x 增加而增加; x 较大时 τ_m 似乎达到饱和, 这意味着几乎所有的正电子被阳离子空位所俘获.

4.2 “弛豫体”PMN-PZT 中的 A 位等价替代和施主掺杂

在“弛豫体”PMN-PZT 中^[3], 八面体的 B 位部分地被相对于简单钙钛矿原形的受主与施主杂质的补偿混合所占据. 在 PMN-PZT 中, 由于某种等价杂质替代 Pb^{2+} 会有效地降低烧结温度而引起人们的兴趣. 这种杂质可能占据 A 位而导致晶格形变. 有理由认为正电子对这种晶格形变是敏感的. 图 2 曲线 b 和 c 分别是实验测得的 PMN-PZT 样品中的正电子平均寿命 τ_m 与杂质 Cd^{2+} 和 Sr^{2+} 的浓度 x 的关系曲线. Cd^{2+} 和 Sr^{2+} 与 Pb^{2+} 的化合价相同, 但离子大小不同. 图 2 曲线 a 是实验测得的 PMN-PZT 样品中的正电子平均

寿命 τ_m 与掺杂物 La^{3+} 浓度 x 的关系曲线。 La^{3+} 的化合价比 Pb^{2+} 高,产生阳离子空位.由图 2 可以看出:1) τ_m 随 x 的增加,在 A 位施主掺杂 La^{3+} 样品中比在 A 位等价替代样品中大得多;2) Cd^{2+} 替代引起 τ_m 的增加变慢,而且似乎没有饱和的迹象,而 La^{3+} 掺杂的饱和倾向是明显的;3) 在 Sr^{2+} 替代中, τ_m 的增加不大,这可能是因为 Sr^{2+} 离子的大小接近 Pb^{2+} ,引起的晶格形变不大的缘故.图 3 显示了 X 射线对施主掺杂、等价替代和 PMN-PZT 原体衍射的结果.从 Cd^{2+} 替代样品有衍射结果中可看到有意义的线分裂现象,这表明 Cd^{2+} 替代样品有很大的晶格形变.在 Sr^{2+} 替代样品的衍射结果中没有明显的线分裂现象,这说明在 Sr^{2+} 替代样品中晶格形变很小.

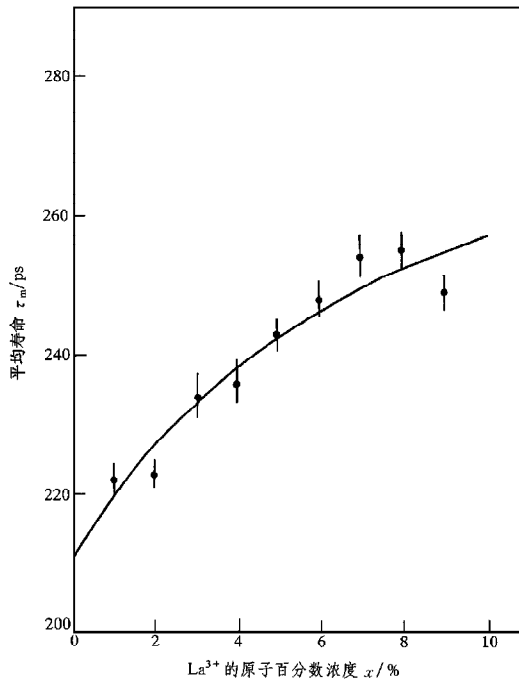


图 1 正电子在 PT(La^{3+}) 样品中的平均寿命与 La^{3+} 浓度 x 的关系曲线

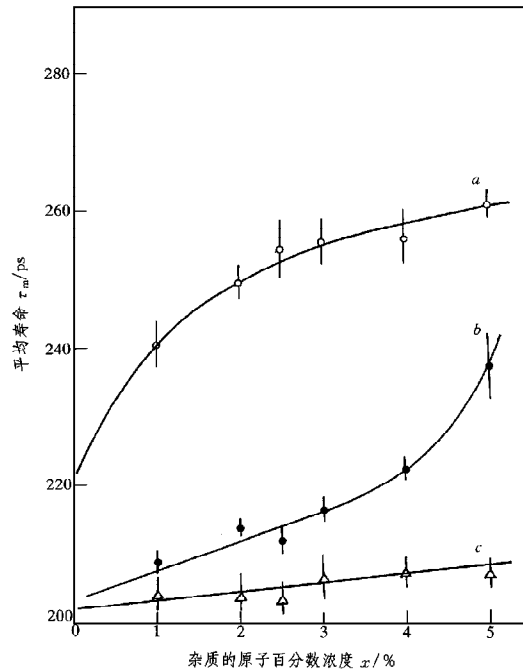


图 2 正电子在 PMN-PZT 样品中的平均寿命 τ_m 与杂质浓度 x 的关系曲线 ○为 La ; ●为 Cd ; △为 Sr

4.3 B 位受主掺杂 BaTiO_3 样品

在 BaTiO_3 化合物中, Ca^{2+} 更倾向进入 A 位.但如果在成分中缺少 Ti^{4+} , 则 Ca^{2+} 会被迫进入 B 位而产生一个氧空位 V_O ^[4]. 对于 $\text{BaTi}_{1-x}\text{CaO}_{3-x}$ 样品, 我们预期 V_O 随 Ca^{2+} 离子浓度的增加而增加. 实验结果见图 4. 图 4 清楚地显示出 τ_m 随 x 增加而增加, 而且 τ_m 的增加有饱和倾向, 但 τ_m 的最大增加似乎被限制在比图 1 更小的值上.

4.4 B 位施主掺杂 SrTiO_3 样品

对于钙钛矿结构中的 B 位施主掺杂, 多余的氧滞留在氧气氛中, 电荷补偿要由离子缺陷来实现. 可能的选择对象只能是 V_A , V_Ti 和 O_I . 然而, 在我们的配方(见表 2)是假定

有氧间隙原子 O_i 存在的. 图 5 中的实验结果表明 τ_m 随着掺杂 Nb^{5+} 浓度 x 的增加几乎成线性关系增加.

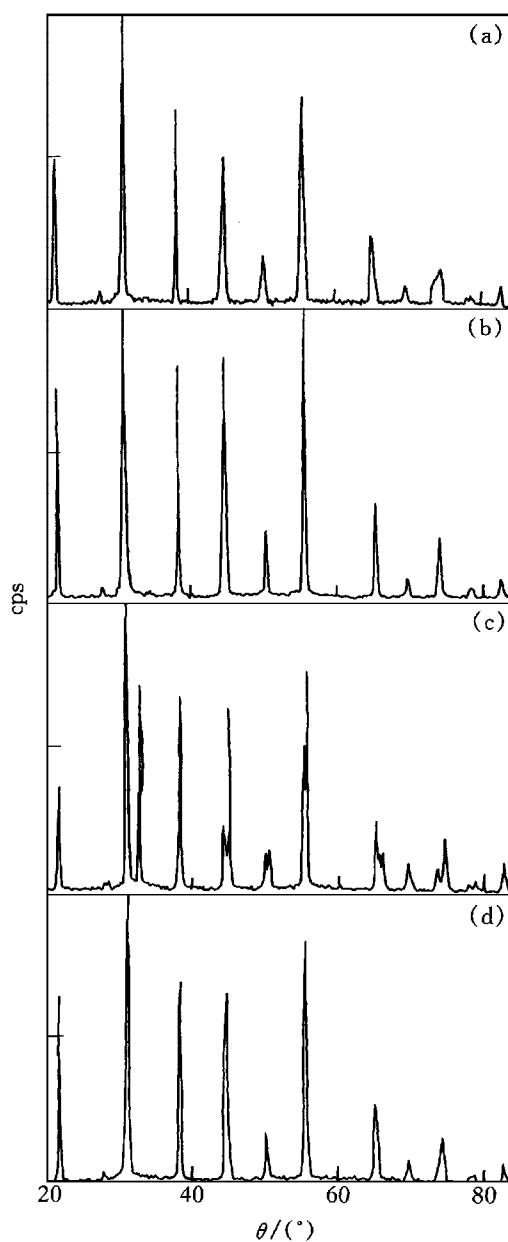


图 3 X 射线衍射谱 (a) 为 PMN-PZT(La^{3+}); (b) 为 PMN-PZT 原体;
(c) 为 PMN-PZT(Cd^{2+}); (d) 为 PMN-PZT(Sr^{2+})

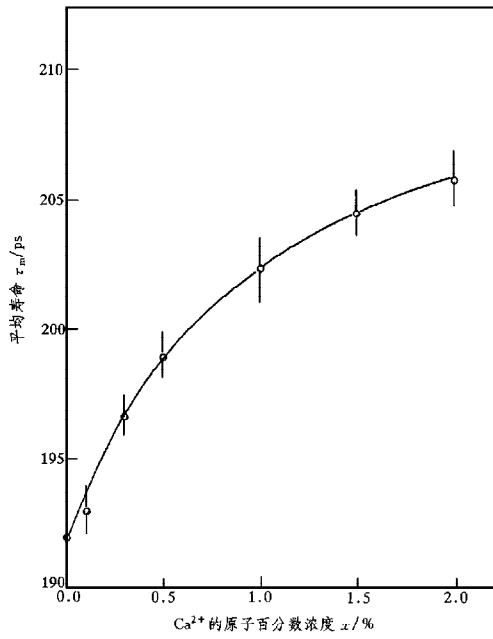


图 4 正电子在 BT(Ca²⁺) 样品中的平均寿命 τ_m 与 Ca²⁺ 浓度 x 的关系曲线

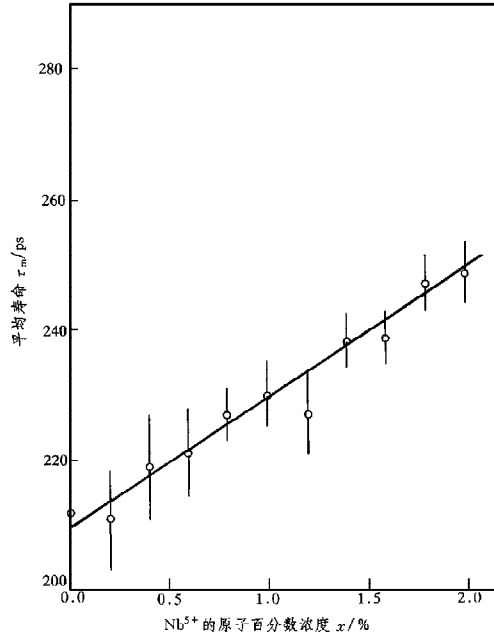


图 5 正电子在 ST(Nb⁵⁺) 样品中的平均寿命 τ_m 与 Nb⁵⁺ 浓度 x 的关系曲线

5 分析与讨论

在考虑固体中的点缺陷俘获正电子时,通常都采用两态俘获模型^[5].根据两态俘获模型,正电子的平均寿命 τ_m 为

$$\tau_m = I_1 \tau_1 + I_2 \tau_2, \quad (1)$$

式中 τ_1, τ_2 分别为实验测得的两个成分的寿命值; I_1, I_2 分别为这两个成分的相对强度.可以证明,对于两态俘获模型应有

$$\tau_m = \tau_b I_b + \tau_d I_d, \quad (2)$$

式中 τ_b 和 τ_d 分别是正电子在体内和在缺陷处的寿命值; I_b 和 I_d 分别是正电子在体内和在缺陷处湮没的相对强度.当忽略正电子从缺陷处的逃逸效应时,(2)式可写成

$$\tau_m = \tau_b \frac{1 + \kappa \tau_d}{1 + \kappa \tau_b}, \quad (3)$$

式中 κ 为缺陷对正电子的俘获率.在本工作中,由掺杂物产生的缺陷浓度达 10^{-2} ,样品制作过程中产生的热缺陷和其它缺陷可略去不计.因此,(3)式可写成

$$\tau_m = \tau_b \frac{1 + \mu \epsilon x \tau_d}{1 + \mu \epsilon x \tau_b}, \quad (4)$$

式中 x 为掺杂物的原子百分数浓度; ϵ 为一个掺杂原子产生的点缺陷数,对特定的掺杂物 ϵ 是常数; μ 为某种特定缺陷的正电子比俘获率.

对图 1、图 2 曲线 *a* 和图 4 的数据点用(4)式进行拟合,得到的 μ , τ_b , τ_d 与 ϵ 值,见表 3.值得指出的是,不论是阳离子空位还是氧空位的比俘获率(约为 10^{11}s^{-1})与金属中或半导体中的空位的比俘获率(分别为 $(10^{14}\text{--}10^{16})$ 和 $(10^{14}\text{--}10^{15})\text{s}^{-1}$)^[6,7]相比,都是很小的.这可能是由于氧化物中很小的正电子扩散常数,或者是由于缺陷复合体的形成.类空位型缺陷总是紧密地与掺杂原子缔合在一起,其结果使缺陷复合体的局部有效电荷被

表 3 μ , τ_b , τ_d 和 ϵ 的值

基质材料	缺陷种类	ϵ	τ_b/ps	τ_d/ps	$\mu/10^{11}\text{s}^{-1}$	$(\tau_d - \tau_b)/\text{ps}$	$(\tau_d - \tau_b) : \tau_b / \%$
PT(La^{3+})	V_{Pb}''	0.5	211 ± 5	297 ± 12	1.1 ± 0.2	86	41
PMN-PZT(La^{3+})	V_{Pb}''	0.5	220 ± 3	275 ± 2	5.3 ± 0.5	55	25
BaTiO ₃ (Ca^{2+})	V_{O}	1.0	192 ± 2	213 ± 2	5.2 ± 0.1	21	11

中和,因此俘获能力减小.另外值得指出的是,被 BaTiO₃(Ca^{2+})中氧空位俘获的正电子的寿命比体内的仅大 21 ps,而被阳离子空位俘获的正电子寿命比体内的要大得多,在 PbTiO₃(La^{3+})中大 86 ps,在 PMN-PZT(La^{3+})中大 55 ps.如果认为氧空位不是空的,而是有电子与它相适应,那么湮没率就会增加,这就能得到解释.再有,氧空位的有效电荷不可能是正的,或是中性的或是负的.

图 2 曲线 *b* 和 *c* 表明,由 A 位等价杂质替代产生的缺陷俘获正电子的能力是很弱的,这意味着该缺陷没有宽的开空间.也就是说,起支配作用的缺陷是晶格形变.晶格形变没有宽的开空间,而且它的俘获能力随杂质浓度增加而加强.用(4)式对图 2 曲线 *b* 和 *c* 中的数据点进行拟合是不会有好的结果的,因为(3)式表示的是一条凸的曲线.要想对图 2 曲线 *b* 和 *c* 中的数据点进行拟合,需要有某种能预示 τ_m - x 曲线是凹的或至少是直线的模型.这就要求有某种随缺陷浓度增加会发生协作增强效应的俘获机制.

用(4)式对图 5 中的数据点进行拟合也不可能有好结果.不过,我们还是用(4)式作了拟合,得到 $\tau_d = 464\text{ ps}$, $\mu = 0.23 \times 10^{11}\text{s}^{-1}$.如果缺陷是阳离子空位,那么要解释这样低的比俘获率和特别大的 τ_d 值是困难的.因此,我们认为图 5 对应的缺陷是氧间隙原子引起的晶格形变.

综上所述,如果 τ_m 与 x 的关系曲线是凸的,即曲线有饱和倾向,则缺陷是空位型的,如果曲线是直线或凹的曲线,则缺陷是晶格形变.通过分析 $(\tau_d - \tau_b) / \tau_b$ 值,有可能预言缺陷是阳离子空位还是氧空位.

6 结 论

1. 在压电陶瓷中由不等价掺杂所产生的阳离子空位能俘获正电子,正电子湮没的寿命有较大的增加,但有很低的比俘获率.可以用两态模型来描述正电子的俘获湮没行为.
2. 在 BaTiO₃ 中由 B 位受主(Ca^{2+})掺杂产生的氧空位也能俘获正电子,并使正电子湮没的寿命有一定程度的增大.寿命值增加较少表明样品中可能是形成了一种缺陷复合体.
3. 由等价杂质替代产生的晶格形变也能微弱地俘获正电子.晶格形变俘获正电子的

行为不能用两态俘获模型来描述,而应该用某种缺陷浓度增强俘获模型来描述。

4. 利用正电子湮没来区分缺陷的种类是可能的。比如,压电陶瓷中的阳离子空位、氧空位和晶格形变。

- [1] D. M. Smyth, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **15**(1985), 329.
- [2] P. Kirkegaard, M. Eldrup, *Computer Phys. Commun.*, **3**(1972), 240.
- [3] T. R. Shrout, A. V. Halliyal, *Am. Ceram. Bull.*, **66**(1987), 704.
- [4] H. M. Chan, M. P. Harmer, D. M. Smyth, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **31**(1984), 345.
- [5] W. Brandt, *Appl. Phys.*, **5**(1974), 1.
- [6] R. M. Nienin, M. J. Manninen, in *Positrons in Solids*, ed. by P. Hautojarvi (Springer-Verlag, Berlin, 1979), ch. 4.
- [7] G. Dlubek, R. Krause, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **102**(1987), 443.

POINT DEFECT STUDIES ON PEROVSKITE STRUCTURED PIEZOELECTRIC CERAMICS USING POSITRON ANNIHILATION

HE YUAN-JIN MA XING-KUN

(Department of Modern Applied Physics, Tsinghua University, Beijing 100084)

GUI ZHI-LUN LI LONG-TU

(Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

(Received 14 May 1997)

ABSTRACT

A systematic investigation of different types of lattice defects in intentionally doped or impurity substituted piezoelectric ceramics was carried out by using positron annihilation. La^{3+} doped PbTiO_3 , Sr^{2+} , Cd^{2+} , and La^{3+} doped $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.375}\text{Ti}_{0.375}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$; Ca^{2+} doped BaTiO_3 ; and Nb^{5+} doped SrTiO_3 were chosen as testing materials. It was found that positrons can be trapped by cation vacancies, oxygen vacancies, as well as defects associated with lattice deformations, but with different dynamic specific trapping rates and annihilation characteristics. A new possible method for determining the defect species in perovskite structured piezoelectric ceramics is presented.

PACC: 7870B; 8120N; 6170P