

超高介电常数非铁电单晶^{*}

沈 韩¹⁾ 许 华²⁾ 陈 敏¹⁾ 李景德¹⁾

¹⁾ 中山大学物理系, 广州 510275)

²⁾ 宜春学院物理系, 宜春 336000)

(2003 年 5 月 13 日收到 2003 年 9 月 9 日收到修改稿)

用时域方法测量了掺钇(Y)钨酸铅(PWO:Y)单晶的非线性介电常数. 在不高于 150℃和不太高的外电场中, 晶体具有良好的绝缘性. 其静态介电常数高达 3.94×10^6 , 比铁电体居里点上的介电常数峰值要高得多. 时域谱分析表明, 这种极化性质是由晶体中各种荷电缺陷的局部位移所提供的. 时域方法可定量分析晶体中缺陷的含量.

关键词: 静态介电常数, 时域谱, 钨酸铅, 快离子导体, 缺陷

PACC: 7720, 6170, 6630

1. 引言

有些晶体在高于某个温度时可以出现快离子导电. 其中的部分离子在外场作用下可贯穿晶体体积迁移运动而成为载流子, 这些载流子也可因热运动而出现在晶体的各处. 当冷却时, 快离子导体一般仍保持离子导电而失去快离子导电性^[1]. 但若这类晶体具有复杂的合适的结构, 当温度足够低和外场不太强时, 原来导电的离子可以保持在晶胞内某个原子团附近作局部位移运动而失去穿越不同晶胞的迁移运动能力. 从而可提供特殊的介电极化性质.

本文以微量掺杂的 PbWO_4 (PWO) 单晶为例说明上述特殊介电性质. PWO 在高于 400℃ 时出现快离子导电^[2], 其中的载流子为氧空位^[3]. 人工 PWO 具有 CaWO_4 型结构, 点群为 C_{4h} , 因此, 它不是铁电体. 晶体中 $(\text{WO}_4)^{-2}$ 离子团组成四面体; Pb^{+2} 离子穿插于各四面体之间, 每个 Pb^{+2} 近邻有 8 个 O^{-2} 离子. 近年, PWO 因被欧洲核子研究中心 (CERN) 选用于大型强子对撞机 (LHC) 测量电磁辐射能量而引起注意^[4]. 实验所用钇掺杂钨酸铅 (PWO:Y) 晶体掺入钇 (Y) 配方量为 150ppm, Y^{+3} 离子占据 Pb^{+2} 位置. 晶片法向与 c 轴成 19° 角, 厚 $l = 3.13\text{mm}$. 两面溅射 Au 电极, 四片并联总面积 $A = 4\text{cm} \times 6.13\text{cm}$.

2. 掺 Y 钨酸铅晶体的电导性质和静态介电常数

以直流电压 U_p 在时间 $t = 0$ 加于样品测得通过样品的电流 $I(t)$ 的变化示于图 1. 测量由计算机控制时域介电谱仪自动完成, 电流灵敏度达 $10^{-11}\text{A}^{[5]}$. 为保证测量的重复性, 每次测量前都将样品两电极短路, 在 160℃ 保温 3h 进行热清洗, 再降至所需温度进行测量. 测量最小采样时间间隔为 $30\mu\text{s}$, 测点很密. 故图中只给出一些连续曲线. 在时间 10^{-2} 至 10s 范围, $I(t)$ 好像已趋向稳定值. 但随 t 的增大, $I(t)$ 又迅速减小. 当 U_p 较大时, $I(t)$ 在 $t = t_m$ 时出现极小值 I_m , 参见图 1 短线标出的位置. $t > t_m$ 时, 电流又继续回升. 类似现象作者曾在离子导电的玻璃中见到过. 这可解释为长时间离子导电引起的物质迁移改变了样品的化学组成所致.

图 1 表明当外电压 $U_p < 10\text{V}$ 时, 电流可在有限时间内趋向稳定值 I_m 从而可以测量出直流电阻 $R_s = U_p / I_m$. 图 1 中插图表明在 0 至 150℃ 温区, 样品对小电压的绝缘电阻高达 10^8 至 $10^{11}\Omega$; 可认为是良好的绝缘体. 电导 $1/R_s$ 在 40℃ 附近出现极小, 这是极化子导电的标志^[6]. 当 $U_p > 10\text{V}$ 时, I_m 只是电流的极小值而非稳定值; 此时的样品不能定义一个可测的直流电阻. 其实在快离子导体中, 也无法测出直流

^{*} 广东省科技计划项目 (批准号: C11102) 和江西省教育厅科技计划项目 (批准号 2001387) 资助的课题.

[†] E-mail: stdp11@zsu.edu.cn; 电话: 020-84113390 (O), 84039155 (H).

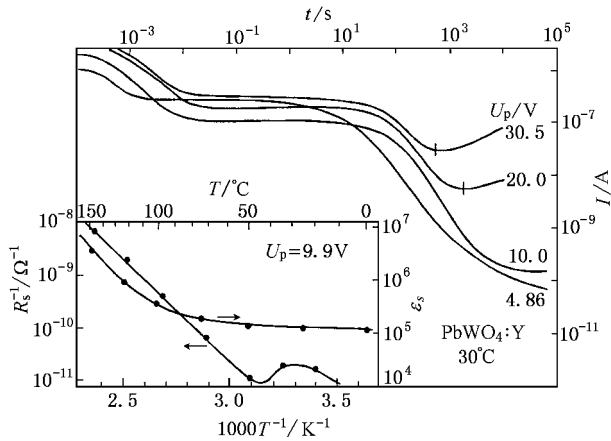


图 1 PWO:Y 晶体的离子导电和极化子导电

电阻而只能用交流电阻来描述^[1].

图 1 的 $I(t)$ 曲线是电压 U_p 加在样品和电阻 $R = 3.2\text{M}\Omega$ 的串联电路中测得的. 若将样品看成一个电容器 C 则 $t < 10^{-2}\text{s}$ 时的 $I(t)$ 可解释为 RC 充电电流随时间的衰减. 图 1 的电流在 $t < 100\text{s}$ 时还有一个衰减过程, 表明样品还有另一种极化性质提供另一种电容. 前者称为快极化, 后者称为慢极化^[7]. 快和慢极化提供的总电容为

$$C_s = \epsilon_s \epsilon_0 A / l = \epsilon_s C_0, \quad (1)$$

其中 ϵ_0 为真空的介电常数, ϵ_s 就是静态介电常数.

通常是通过交流阻抗谱来测量样品的介电常数和损耗^[8]. 但由于交流测量中样品两端有外电压, 故无法将传导电流和位移电流分开, 测得的介电性质受传导效应的影响较大. 特别是对同一种离子既可以提供介电效应又可以提供传导效应的离子导体和快离子导体来说, 传导效应的影响更大. 文献 [8] 中 PWO:Y 晶体的 $\tan\delta$ 峰值高达 13 也很好地说明了这个问题. 同样地, 图 1 给出的电流 $I(t)$ 是 U_p 作用下通过样品的传导电流与极化位移电流之和, 由此得到的 ϵ_s 受到漏电流的影响而不可靠. 若先用 U_p 将样品充分极化 (3h) 后再于时间 $t = 0$ 除去 U_p , 令样品通过 R 自由放电, 则测出的 $I(t)$ 纯粹是样品的退极化位移电流. 此时样品的漏电电阻比 R 大二至五个数量级, 对测量结果的影响完全可以忽略. 则按定义可得

$$\epsilon_s = C_s / C_0 = Q_s / U_p C_0 = (1 / U_p C_0) \int_0^\infty I(t) dt. \quad (2)$$

根据 (1) 和 (2) 式在不同温度下测出的 ϵ_s 示于图 1

的插图. 在 0 至 150°C 温区 ϵ_s 都大于 10^5 . 在 150°C 时甚至高达 3.94×10^6 . 如此大的静态介电常数是由什么极化机构造成的, 是一个有趣的新问题.

3. 时域介电谱分析

图 2 给出了自由弛豫^[7]过程中的一些退极化放电电流的测量结果. 根据时域谱学理论^[9], 可将样品中的极化机构依响应时间 τ_n 由小到大分为第 $n = 1, 2, \dots, N$ 种. 每种提供一个电流分量 $I_n(t)$. 而

$$\begin{aligned} I(t) &= \sum_n I_n(t) \\ &= \sum_n Q_n (\alpha_n / \tau_n) \chi(t / \tau_n)^{-1} \exp[-(t / \tau_n)^{\alpha_n}], \end{aligned} \quad (3)$$

$$\alpha_1 = 1, \quad 1/2 \leq \alpha_n < 1, \quad n > 1.$$

从而静态介电常数 ϵ_s 被分解为不同极化机构提供的 N 个项, 即

$$\epsilon_s = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_N, \quad \epsilon_n = Q_n / U_p C_0. \quad (4)$$

图 2 带数字的虚线标出了 τ_n 的位置. 各 τ_n 相差 1—4 个数量级, 故解谱时很容易将不同极化机构分开. 若记 $C_n = \epsilon_n C_0$, 则图 2 的实线给出了 $U_p = 9.9\text{V}$ 时的分量电流

$$I_1(t) = (Q_1 / \tau_1) \exp(-t / \tau_1). \quad (5)$$

第 $n = 1$ 个分量称为快分量, 它的特征为有关系 $\tau_1 = RC_1$. 其余分量称为慢分量, $n > 1$ 时总有关系 $\tau_n \neq RC_n$.

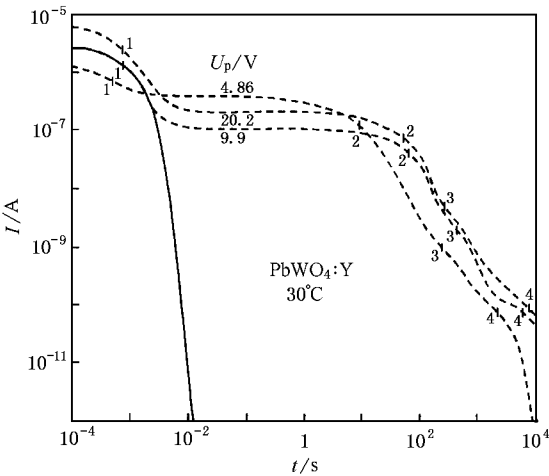


图 2 自由弛豫的放电电流衰减曲线

在 30℃测得的 $\chi(t)$ 曲线解谱得到的 (ϵ_n, τ_n) 结果示于图 3. 对于 $n > 1$ 的慢极化, 实验表明 $U_p < 40\text{V}$ 时 $0.99 < \alpha_n < 1$; 故近似取为 $\alpha_n = 1$. U_p 再增大时慢 α_n 有减小的趋势, $U_p = 50.8\text{V}$ 时 $\alpha_n = 0.95$ ($n > 1$). 在 30℃用不同 U_p 均只找到 $N = 4$ 个分量. 当温度升高时, 还发现有逐渐增大至不可忽略的第 $N = 5$ 个分量. 图 1 插图中的 ϵ_s 在 $T > 50^\circ\text{C}$ 时共包括了 5 个分量的贡献.

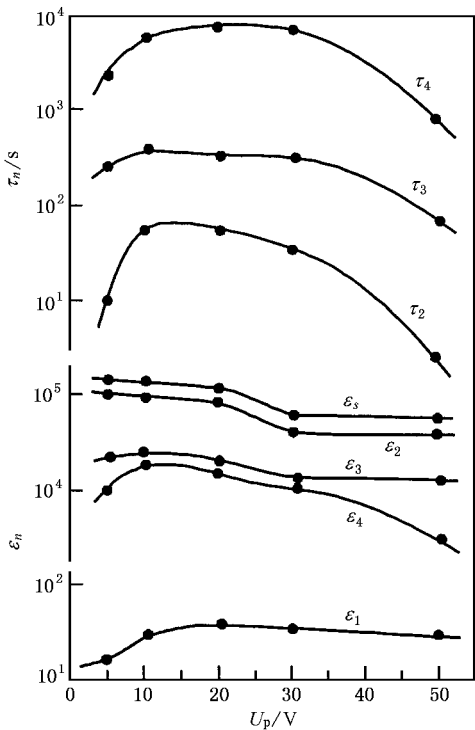


图 3 PWO:Y 晶体在 30℃的时域介电谱参数

图 3 的测量结果表明 PWO:Y 中的各个介电常数分量 ϵ_n 都是非线性的. 当电容器介质出现非线性时, 基于正弦波的频域测量方法将不再适用.

4. PWO:Y 晶体的慢极化分量

图 4 示出一个 PWO 晶胞. 细实线画出一些沿 c 轴略为压扁的正方体. W^{+6} 离子位于体心, 四个 O^{-2} 在顶角位置, 形成 $(\text{WO}_4)^{-2}$ 离子团. 黑点代表 Pb^{+2} 离子. 晶体在人工生长过程中因铅容易挥发, 故晶体中必存在 Pb^{+2} 缺位. 化学平衡使得晶体中出现大致同样多的 O^{-2} 缺位. 掺入的 Y^{+3} 离子占据 Pb^{+2} 位形成另一种缺陷. 晶体生长完成后还要经数十小时的高

温退火, 此过程中周围空气中的氧可以进入晶体^[4], 占据以 W^{+6} 为体心的直角六面体的空着的顶角而成为添隙离子. 由于库仑相互作用, Pb^{+2} 空位将和 O^{-2} 空位为邻组成另一种缺陷集团. 实验所用单晶无色透明, 掺 Y 量也很少, 缺陷总数不会多. 故各缺陷集团之间相隔着许多完整的晶胞. 可认为每个缺陷集团在晶体中的局部位置相对固定, 组成了晶体的多级结构^[10].

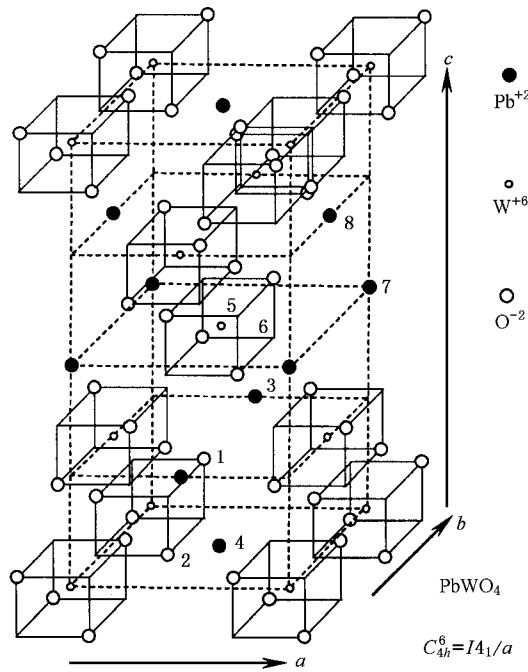


图 4 PWO 晶体的晶胞结构

完整的晶胞是一级结构^[10], 它提供的是快极化效应. 这是图 4 中分量 ϵ_1 的来源. 这包括了外电场作用下电子云的畸变和离子偏离平衡位置的微小位移. 缺陷集团中各缺陷的相对位置属于二级结构. 前面提到的 ϵ_2 至 ϵ_5 都可解释为二级结构的贡献.

图 4 中的数字标出了晶胞中的某些位置. $(\text{WO}_4)^{-2}$ 离子团构成了一些四面体. 设位置 2 出现一个 O^{-2} 缺位. 在高温快离子导电态, 这个缺位可因热运动扩散至晶体中任一 O^{-2} 占有的四面体顶角上. 在外电场作用下, 它就成为快离子导电的载流子. 当温度不够高和不太强的外电场作用下, O^{-2} 缺位 2 不能迁移至其他四面体但可在同一个四面体中位移. 例如在沿 c 轴电场作用下位移 $0.17c = 0.20\text{nm}$ 至位置 1 而给出介电效应. 从而提供了图 4 中的 ϵ_3 . 所谓缺位 2 位移至位置 1, 其实是位置 1 上的 O^{-2} 位移至未有 O^{-2} 占据的位置 2. 当位置 2 出现

一个 O^{-2} 缺位时, 化学平衡倾向于在其附近例如位置 3 出现一个 Pb^{+2} 缺位. 在 c 轴方向向外电场作用下, 位置 4 上的 Pb^{+2} 可位移至位置 3, 位移量大于 $0.17c$, 这可解释为多个慢 ϵ_n 中最大的 ϵ_2 的来源.

设位置 5 上有一个 O^{-2} 添隙离子, 在 c 向外电场作用下可以位移至位置 6 而贡献 ϵ_4 . 位置 5 上多出的 O^{-2} 倾向于使例如位置 7 上的 Pb^{+2} 被 Y^{+3} 离子所取代. 在 c 向外场作用下, 这个 Y^{+3} 可以和位置 8 上的 Pb^{+2} 互换位置而贡献 ϵ_5 . 这种位置的互换在室温下显得不大可能. 故非零的 ϵ_5 只出现在高于 $50^\circ C$ 的温区.

5. PWO :Y 晶体中缺陷数目的分析

根据图 3 给出的 ϵ_n 值, 结合(4)式可计算出 $30^\circ C$ 时自由弛豫时域介电谱各极化分量对应的电荷值, 示于图 5 的 Q_1 至 Q_4 , 此温度下 $n = 5$ 的慢分量不出现. 当 $U_p > 10V$ 时, 快分量 Q_1 (U_p) 近似线性地随 U_p 增大而增大. 但当 $U_p > 30V$ 时, 全部慢分量 (Q_2, Q_3, Q_4) 均分别趋向于饱和值

$(\bar{Q}_2, \bar{Q}_3, \bar{Q}_4)$

$= (1.07 \times 10^{-5}, 3.5 \times 10^{-6}, 2.3 \times 10^{-6}) C. \quad (6)$

这表明提供慢极化效应的 Pb^{+2} 空位, O^{-2} 空位, 和填隙 O^{-2} 等缺陷具有有限个可位移位置.

设样品中 Pb^{+2} 空位, O^{-2} 空位, 和填隙 O^{-2} 各有 m_2, m_3, m_4 个, 它们沿 c 轴可能最大的位移分量记为 Δ_2, Δ_3 和 Δ_4 . 根据图 4 可得

$\Delta_2 = 0.60nm, \quad \Delta_3 = \Delta_4 = 0.20nm. \quad (7)$

因为晶片法向与 c 轴成 19° , 而 $\cos 19^\circ = 0.946 \approx 1$, 故 Δ_n ($n = 2, 3, 4$) 可近似认为就是这些缺陷的最大极化位移. 在零外场的平衡态, 缺陷等概率分布于各可能位置, 故在出现饱和 $\bar{Q}_n$ 时只有平均为 $m_n/2$ 个缺陷产生 Δ_n 的位移, 按定义

$\bar{Q}_n/A = P_n = 2e\Delta_n(m_n/2)(1/A)^{-1};$

$m_n = \bar{Q}_n l / e\Delta_n, \quad n = 2, 3, 4. \quad (8)$

其中, P_n 为极化强度的第 n 个分量, e 为电子电荷 ($1.60 \times 10^{-19} C$). 由(6)至(8)式可估计出

$m_2 = 5.54 \times 10^{20}, \quad m_3 = 3.42 \times 10^{20},$

$m_4 = 2.25 \times 10^{20}. \quad (9)$

利用图 4, 注意到晶格常数 $a = b = 0.546nm, c = 1.205nm$, 可计算出样品为理想的无缺陷的单晶时, 其中的 Pb 原子个数为 $M = 8.54 \times 10^{22}$ 个. 同样地, 同

一样品中 $(WO_4)^{-2}$ 离子团的个数也为 M . 由 m_n/M 可知样品中 0.65% 的 Pb^{+2} 位置出现空位, 有 0.40% 的 $(WO_4)^{-2}$ 四面体出现 O^{-2} 缺位, 有 0.26% 的四面体中出现填隙 O^{-2} 离子.

曾用时域介电谱检测出液体的汽油中存在的 10^{-7} 的杂质^[11]. 现在定出了单晶中 10^{-3} 的缺陷. 图 5 表明此时的慢 Q_n ($n > 1$) 比快 Q_1 大 10^3 倍. 由于当样品中慢极化效应提供的电荷大于快电荷 Q_1 的 0.1% 时, 就可用时域介电谱仪检测出来^[5], 由此估计时域介电谱约可检测出单晶中 10^{-8} 至 10^{-7} 的缺陷.

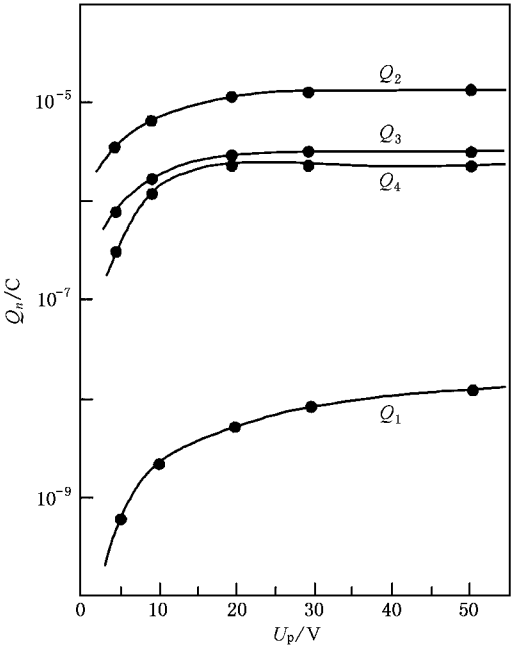


图 5 PWO :Y 晶体的非线性介电效应

6. 结 论

铁电体的高介电常数出现于相变点附近很窄范围的居里峰. 例如 $BaTiO_3$ 在 $120^\circ C$ 的介电常数峰值为 1×10^4 . 其他铁电体相变点的介电常数峰值也难以超过 10^5 , 而非铁电体的介电常数更要小得多. 实验给出 PWO :Y 的 ϵ_s 在 0 至 $50^\circ C$ 范围高达 $(1.3$ 至 $1.6) \times 10^5$, 在 $150^\circ C$ 时更增大至 3.94×10^6 . 图 3 表明, 慢响应时间 τ_n ($n \geq 2$) 很长. 如果用基于正弦讯号的频域方法测量, 则只能在超低频段才能觉察这种高介电常数的存在. 但图 3 已显示出样品介电极化的非线性效应, 这时的频域结果是不可靠的.

时域介电谱可克服频域方法的困难, 测出

PWO :Y 晶体的超高静态介电常数.该方法可定量地分出晶体中各种缺陷的含量,及其提供的极化效应在总效应中所占的份量.实验表明,时域方法可检测出单晶中 10^{-8} 至 10^{-7} 含量的缺陷.

感谢中国科学院上海硅酸盐研究所冯锡淇教授提供了本实验所用的 PWO :Y 晶体.

[1] Solamon M B 1979 *Physics of Superionic Conductors* (New York : Springer)p222

[2] Greenink J A and Binsma H 1979 *J. Solid State Chemistry* **29** 227

[3] Takai S ,Sugiura K and Esaka T 1999 *Materials Research Bulletin* **34** 193

[4] Lin Q S and Feng X Q 2000 *J. Inorganic Materials* **15** (2) 193 [in Chinese] 林奇生、冯锡淇 2000 无机材料学报 **15** (2) 193]

[5] Chen M , Zheng B and Li J D 1998 *Scientirum Naturalium Universitatis Sunyatseni* **37** (4) 61 [in Chinese] 陈 敏、郑 彬、李景德 1998 中山大学学报(自然科学版) **37** (4) 61]

[6] Lei D M *et al* 1991 *J. Inorganic Materials* **6** (1) 5 [in Chinese] 雷德铭 等 1991 无机材料学报 **6** (1) 5]

[7] Li J D *et al* 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1225 [in Chinese] 李景德 等 1996 物理学报 **45** 1225]

[8] Huang H W *et al* 2001 *Phys. Stat. Sol. (a)* **187** 563

[9] Li J D , Chen M and Zheng F 1997 *Science in China A* **40** 290

[10] Chen M , Cao W Q and Li J D 1998 *Scientirum Naturalium Universitatis Sunyatseni* **37** (6) 30 [in Chinese] 陈 敏、曹万强、李景德 1998 中山大学学报(自然科学版) **37** (6) 30]

[11] Deng R Z , Zheng F , Chen M and Li J D 1997 *Scientirum Naturalium Universitatis Sunyatseni* **36** (2) 115 [in Chinese] 邓人忠、郑 凤、陈 敏、李景德 1997 中山大学学报(自然科学版) **36** (2) 115]

Non-ferroelectric single crystal of ultra-high dielectric constant^{*}

Shen Han^{1†} Xu Hua²⁾ Chen Min¹⁾ Li Jing-De¹⁾

¹⁾ *Department of Physics , Zhongshan University , Guangzhou 510275 ,China)*

²⁾ *Department of Physics , Jiangxi Yichun College , Yichun 336000 ,China)*

(Received 13 May 2003 ; revised manuscript received 9 September 2003)

Abstract

Time domain method has been used to measure the nonlinear dielectric constants of yttrium-doped lead tungstate(PWO :Y) single crystals. Under the action of a moderate external electric field and at temperatures below 150℃ , the crystal is ideally insulated. It has a static dielectric constant as high as 3.94×10^6 , much higher than that of ferroelectrics at Curie point. This kind of abnormal polarization effect is ascribed to the local area displacements of several kinds of charge defects in the crystal. And time domain method can analysis these defects quantitatively.

Keywords : static dielectric constant , time domain spectroscopy , lead tungstate , fast-ion conductor , defect

PACC : 7720 , 6170 , 6630

^{*} Project supported by the Guangdong Provincial Key Research Project of Science and Technology , China(Grant No. C11102) , and the Research Project of Science and Technology of Jiangxi Education Department , China(Grand No. 2001387).

[†] E-mail : stdp11@zsu.edu.cn ; Tel 020-84113390 (O) 84039155 (H).