

核壳结构对弛豫铁电体介电行为的影响*

舒明飞 尚玉黎 陈威 曹万强†

(湖北大学材料科学与工程学院, 武汉 430062)

(2012年1月15日收到; 2012年2月16日收到修改稿)

介电弥散和介电隔离率的温度非线性关系是弛豫铁电体的主要特征. 通过对掺杂成分以线性梯度递减的核壳结构进行热力学函数分析, 认为核壳结构能够在低温区保持较高的介电常数, 但不能导致介电隔离率与温度的非线性关系. 通过对不同浓度掺杂的铁电体扩散相变的比较, 认为掺杂浓度会影响晶粒掺杂成分的不均匀性, 在较宽的分布条件下会导致介电隔离率与温度的非线性关系. 因而在介电常数的峰值温度区域, 顺电相与铁电相的晶粒共存. 温度变化会影响两相比例及铁电畴的变化, 从而导致弛豫铁电体的介电弥散性. 核壳结构会增大介电弥散性. 铁电陶瓷的掺杂物种类、掺杂物浓度和烧结温度均会影响核壳结构的成分不均匀性和介电弥散性.

关键词: 核壳结构, 铁电相变, 铁电弛豫

PACS: 77.22.-d

1 引言

德文希尔的铁电唯象理论很好地描述了铁电相变行为及其铁电体在各种外界作用下的响应规律. 其基本结论是相变温度区域内介电常数增大, 并在居里温度达到最大值, 该结论与实验结果完全相符. 大量的实验事实也证明了明显的铁电与介电的特征: 在铁电相区域, 随着温度的下降, 介电常数减小而自发极化强度增大, 即介电常数的温度变化规律不是由铁电体中的固有偶极子决定的, 而是由相变统计理论所提出的瞬时偶极子所支配的. 因此, 纯粹地利用铁电畴的概念解释铁电体在铁电顺电相变区域的介电行为会有极大的难度^[1].

铁电体中的掺杂是改善其介电特性以便使其广泛实用的重要手段. 然而, 掺杂会引起各种难以理解的效应, 如弛豫铁电效应^[2]. 1954年Smolensky提出了弛豫铁电体纳米尺寸的成分起伏理论^[3], 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. 高斯型的成分分布函数解释了

顺电相区域弛豫铁电体的介电隔离率(介电常数的倒数)与温度的非线性关系, 并得到了大量实验事实的确认.

在制备具有良好温度稳定性的铁电材料过程中, 发现掺杂会导致一些铁电体在 -50°C 到 120°C 的温度范围内会出现若干个介电峰, 使介电常数能够满足X7R甚至X8R的应用要求. 微观成分分析发现了此类材料具有核壳结构. 核的部分受掺杂的影响较小, 而壳的部分杂质含量较多, 且呈梯度变化. 因此, 在弛豫铁电体中存在两种成分的非均匀性: 晶粒内的核壳结构和晶粒之间的杂质含量分布. 核壳结构杂质含量随表面到体内的深度增加而呈指数减小, 近似地可用线性替代, 但不能用Smolensky的高斯型成分分布描述, 而晶粒之间的杂质含量可用高斯型成分分布描述.

针对上述两种成分的非均匀分布, 本文以钙钛矿结构为例利用唯象的铁电理论研究了掺杂对铁电体热力学函数的影响; 讨论了核壳结构中杂质含量在晶粒内呈梯度变化的热力学行为和介电行为, 以及晶粒之间杂质含量为高斯型分布的弛豫特征, 得到了两种成分非均匀分布对顺电相区域介电隔

* 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

离率的影响机理. 结合铁电微畴的概念, 分析了导致顺电相区域出现微畴和介电弥散的原因.

2 核壳结构的介电特征

在钙钛矿型铁电体中, 顺电相没有电滞回线, 结构为标准的立方晶体. 无应力下吉布斯自由能可以展开为极化强度的偶函数, 而展开系数仅为温度的函数. 在等温和自由条件下, 考虑四方与立方区域中弹性吉布斯自由能的极化沿着一个固定轴的展开为

$$G = G_0 + \frac{1}{2}\alpha(T - T_0)P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6, \quad (1)$$

其中, G_0 为与温度无关的常数, P 为极化强度, α , β , γ 分别为展开系数. 当铁电材料中有多种钙钛矿结构的铁电体成分时, 第 i 种铁电体成分的吉布斯自由能可以表示为

$$G_i = G_{0i} + \frac{1}{2}\alpha_i(T - T_{0i})P^2 + \frac{1}{4}\beta_i P^4 + \frac{1}{6}\gamma_i P^6. \quad (2)$$

因此, 总的吉布斯自由能可以写为

$$G = \sum_i y_i G_{0i} + \frac{1}{2} \sum_i y_i \alpha_i (T - T_{0i}) P^2 + \frac{1}{4} \sum_i y_i \beta_i P^4 + \frac{1}{6} \sum_i y_i \gamma_i P^6, \quad (3)$$

y_i 表示第 i 种成分占整体的比例. 高温顺电相的介电隔离率 λ 可以由 (3) 式中的参数决定, 即

$$\lambda = \frac{1}{\varepsilon} = \sum_i y_i \alpha_i (T - T_{0i}). \quad (4)$$

考虑只有 1 种掺入物质时的情况. 用数字 1 表示晶粒本身, 数字 2 表示掺入物质, y_h 表示掺入物质在晶粒表面的浓度. 当掺入物质均匀 (homogeneous) 分布在晶粒中时, 该晶粒的吉布斯自由能为

$$G_h = G_{0h} + \frac{1}{2}\alpha_h(T - T_{0h})P^2 + \frac{1}{4}\beta_h P^4 + \frac{1}{6}\gamma_h P^6, \quad (5)$$

(5) 式的系数可由 (3) 式导出如下:

$$\begin{aligned} \alpha_h &= (1 - y_h)\alpha_1 + y_h\alpha_2, \\ T_{0h} &= \frac{(1 - y_h)\alpha_1 T_{01} + y_h\alpha_2 T_{02}}{(1 - y_h)\alpha_1 + y_h\alpha_2}, \\ \beta_h &= (1 - y_h)\beta_1 + y_h\beta_2, \\ \gamma_h &= (1 - y_h)\gamma_1 + y_h\gamma_2. \end{aligned}$$

介电隔离率可以由 (4) 式中的参数决定.

晶粒在高温形成过程中, 掺入的物质会从界面扩散进入体内, 如果烧结的温度足够高及时间足够长, 会形成 (5) 式所表示的效果. 但如果扩散的速率较慢, 物质部分扩散进入晶粒体内, 则会形成核壳结构, 如图 1 所示.

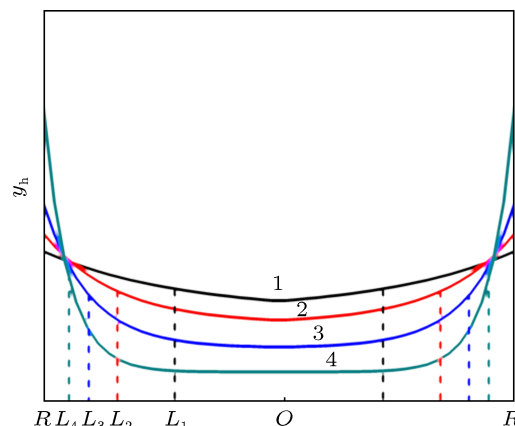


图 1 球形晶粒的核壳结构径向模型图

在图 1 中, R 为球形晶粒的半径长度, L 为与掺杂浓度相关的壳的长度, y_h 表示晶粒表面的掺杂浓度. 图中设晶粒浓度分布服从理想扩散的指数变化关系. 使用工程上的一般处理方法: 将 $1/e$ 的浓度对应的长度定为 L , L 以内的区域为核区, L 到 R 的区域为壳区. 图 1 中数字的增加表示随着烧结温度的下降, 晶粒内平均掺杂浓度的减小与核壳结构中壳区域减小的示意关系. 由于较高温度下杂质大量扩散进入晶粒内部, 表面的浓度会减小. 如果壳内某处杂质含量为 y 时, 该区域介电常数的温度关系可以导出为

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{\partial^2 G_y}{\partial P^2} = \alpha_y(T - T_{0y}). \quad (6)$$

核壳结构中掺入物质的浓度变化一般在壳的部分为最大, 向体内呈现递减, 可用线性变化简单地表示. 当掺杂物扩散到一定程度时, 表面浓度降低, 核的浓度增加. 利用扩散的浓度梯度线性变化及其对局部居里温度的影响, 借助于 (4) 和 (6) 式, 可以导出晶粒的介电隔离率

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{1}{\varepsilon} = C_1 T - C_2 T_{0x}, \\ \frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} &= C_1 (T - T'_0), \end{aligned} \quad (7)$$

式中的参数由可图 1 中晶粒参数及掺入物的参数确定. 其意义为: 不论核壳结构如何变化, 在极小值附近的顺电区, 介电隔离率与温度仍然呈现线性关

系, 即从核壳结构不能得到介电隔离率的温度非线性关系.

在钙钛矿结构中 (如 BaTiO_3 系列陶瓷), 掺杂物质的居里-外斯温度 T_{02} 一般低于本体物质的居里-外斯温度 T_{01} . 因此, 图 1 中核的部分决定了居里点温度. 在较高温度烧结的陶瓷掺杂成分较均匀, 且对应较尖锐的居里峰, 而较低温度烧结的样品掺杂成分呈现较大的浓度梯度变化, 如图 1 中数字的增加所示. 浓度梯度变化对居里点及介电常数的变化关系如图 2 所示.

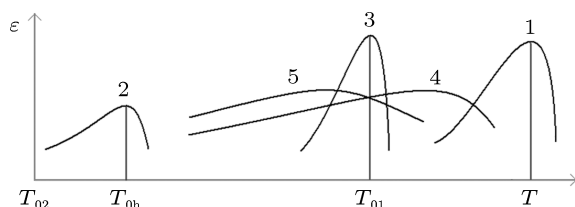


图 2 球形晶粒的介电常数与温度的关系形象图

图 2 中的曲线 1, 2, 3 分别为陶瓷本体、纯掺杂物和掺杂物在陶瓷本体均匀分布时的介电特征. 介电常数均显示了较窄的介电峰形. 曲线 4 和 5 分别示意地表示核壳结构中以核及壳为主的介电常数温度关系. 图 2 形象地描述了核壳结构介电常数随掺杂浓度梯度的变化关系. 晶粒的核对接近 T_{01} 的高温部分介电常数起较大的贡献, 而壳对接近 T_{0h} 的低温部分介电常数起较大贡献. 在一定掺杂量的条件下, 当晶粒的核起主要作用时, 表现为曲线 4 所示的情况, 介电峰在较高的温度; 当晶粒的壳起主要作用时, 表现为很宽的介电常数峰形, 如曲线 5 所示的情况. 在掺杂物扩散速率较慢的条件下, 甚至会出现双峰现象; 多种物质掺杂时, 利用扩散速率的差异会出现多峰现象, 使介电常数的温度关系变得十分平坦.

3 晶粒掺杂成分分布的介电特征

由于掺杂物的分布使居里温度呈分布关系, 导致了介电常数随温度平缓地变化. 当少量掺杂时, 如将微量的 SrTiO_3 掺入 BaTiO_3 , 由 (4) 式近似地有 $T_{01}/T_{02} = 4$. 在均匀分布时可以导出图 2 中居里温度的近似关系

$$T_{0h} \approx \left(1 - \frac{y_h \alpha_2}{\alpha_1 + y_h \alpha_2}\right) T_{01}$$

$$\approx \left(1 - \frac{C_1}{C_2} y_h\right) T_{01}, \quad (8)$$

其中, C_1 和 C_2 分别是 BaTiO_3 和 SrTiO_3 的居里系数, 可以由实验确定. 这种在高温烧结条件下, SrTiO_3 均匀分布在 BaTiO_3 中, 使居里温度线性变化的结论可以在实验结果中体现.

更加重要的是掺杂浓度的变化会对介电性质起较大的影响. 大量的实验证实了改进的居里-外斯公式如下:

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = C(T - T_0)^\gamma, \quad 1 \leq \gamma \leq 2. \quad (9)$$

Smolensky 用高斯型成分分布函数在较宽分布的条件下近似得到了 $\gamma = 2$. 我们的实验结果发现^[4], 在 Nb_2O_5 掺杂的 $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_3$ 陶瓷中, 掺杂量为 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: 掺杂物浓度在晶粒表面呈一定的分布关系, 掺杂浓度越高, 分布也越宽, 晶粒的差异越大, 导致了 (9) 式中 γ 的增大. 将高浓度的掺入物质分布用于核壳结构, 晶粒界面的杂质浓度 y_h 所对应晶粒 T_c 一般为高斯分布 $f(T_c) = \exp[-(T_c - T_m)^2/2\sigma^2]$, 符合 Smolensky 的条件, 也会有与 (9) 式相同的效果.

铁电体中, 掺杂会导致弥散现象, 即形成弛豫铁电体. 当铌在钛酸锶钡的含量为 0.01 时, 显示出了铁电相变的特征, 没有发生弥散; 含量为 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; 当掺杂量达到 0.10 时, 介电峰显示出明显的弥散性^[4]. 相对于施主异价掺杂, 等价掺杂需要较大的掺杂量才会出现弥散性. 如 BaTiO_3 掺铌的掺杂转变点为 0.06^[5], 而 Zr 在 BaTiO_3 中替代 Ti 的含量要达到 0.27 才会成为弛豫铁电体^[6,7]. 由上述实验结果可以看出, 高浓度的掺杂导致介电弥散及晶粒之间较宽的杂质分布. 因而在介电常数出现极大值 T_m 以上的一定温度, 仍然会有一些晶粒保持为铁电相. 由于核壳结构的成分变化, 在一定温度范围内甚至会有一些晶粒内部的核保持为铁电相而壳为顺电相. 由此可以理解高于介电常数峰时弛豫铁电体中出现微畴及能够观察到电滞回线的现象.

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. 掺杂会导致长程有序破坏, 大量的掺杂使固有偶极子的作用明显表现出来, 同时使涨落导致的瞬时

偶极子作用减弱. 固有偶极子效应的叠加, 将会导致介电常数与频率表现为 Arrhenius 关系, 即弛豫时间与峰值温度为指数关系. 玻璃态物质的脆性概念认为, 脆性的增加源于温度诱导的结构变化. 结构不变的强性物质为 Arrhenius 关系, 结构变化的脆性物质为 Vogel-Fulcher 关系. 弛豫铁电体中的弛豫时间 (或测量频率) 与峰值温度为 Vogel-Fulcher 关系, 可以理解为温度变化导致了铁电相与顺电相比例的变化, 即微畴^[8,9] 数量及尺寸随温度而变化^[10]. 这种畴的变化类似于玻璃态物质结构微区的变化. Vogel-Fulcher 函数关系可用于描述偶极子转向的活化过程: 随着测试温度的下降, 势垒能量也随之增大^[11]. 势垒能量的增大来源于铁电畴 (或微区) 的增大. 掺杂成分的非均匀性越大, 势垒能量的变化也越大. 核壳结构的成分不均匀也会增大偶极子转向的活化过程.

掺杂物的种类与掺杂浓度和烧结温度都对介电常数都起着一定的影响作用. 烧结温度增加会使晶粒尺寸增大, 壳的比例减小^[12], 掺杂成分更加均匀^[13]: 在 Ba (Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 陶瓷中, 当晶粒尺寸从 2 μm 增大到 60 μm 时, 介电常数的峰形变窄; 当晶粒尺寸较小时有弥散现象存在, 晶粒增大弥散现象逐步消失. 上述结论说明: 在超大晶粒中, 掺杂物完全渗透并均匀分布, 核壳结构及弥散现象消失.

在实际的应用中, 往往会利用多种元素的活性差异控制其扩散浓度, 将所掺入多种物质进入壳内不同的浓度^[14]; 利用烧结温度控制晶粒大小, 改善介电常数的温度稳定性. 这是目前多层陶瓷电容器可利用的方法. 外界冲击造成的非平衡缺陷不会显著改变体系的自发极化强度和极化翻转过程. 但会观察到外电场作用下显著的缺陷迁移^[15]. 当晶粒尺寸较小时, 核壳结构的影响较小, 介电常数主要与内应力、微畴和晶界因素有关^[16].

4 结论

在一定温度下烧结, 铁电陶瓷的掺杂成分在晶粒内以线性梯度递减, 所形成的核壳结构能够在低温区保持较高的介电常数, 但不能导致介电隔离率与温度的非线性关系. 过高的烧结温度将会使晶粒过长, 导致核壳结构消失, 介电峰变窄及低温区的介电常数下降. 掺杂浓度较高时会使杂质在晶粒之间的不均匀性形成较宽的分布, 此条件是产生弛豫性的主要原因: 在介电常数的峰值温度区域, 顺电相与铁电相共存. 温度的变化会影响两相比例及铁电畴 (微区) 的变化, 从而导致铁电弛豫性. 核壳结构也会增大介电弥散性.

- [1] Viehland D, Jang S J, Cross L E, Wuttig M 1992 *Phys. Rev. B* **46** 8003
- [2] Cross L E 1987 *Ferroelectrics* **76** 241
- [3] Smolenskii G A 1970 *J. Phys. Soc. Jpn.* **28** 26
- [4] Cao W Q, Yang L, Ismail M M, Feng P 2011 *Ceram. Intern.* **37** 1587
- [5] Simon A, Ravez J, Maglione M 2004 *J. Phys. Cond. Matter.* **16** 963
- [6] Hennings D, Schnell H, Simon G 1982 *J. Am. Ceram. Soc.* **65** 539
- [7] Farhi R, Marssi M E, Simon A, Ravez J 1999 *Eur. Phys. J. B* **9** 559
- [8] Yao X, Chen Z L, Cross L E 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 3399
- [9] Yao X, Chen Z L, Cross L E 1984 *Ferroelectrics* **54** 163
- [10] Cross L E 1987 *Ferroelectrics* **76** 241
- [11] Feng P, Cao W Q 2010 *J. non-Cryst. Solids* **356** 1660
- [12] Hennings D, Rosenstein G 1984 *J. Am. Ceram. Soc.* **67** 250
- [13] Tang X G, Wang J, Wang X X, Chan H L W 2004 *Solid State Commun.* **131** 163
- [14] 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]
- [15] Ma Y, Sun L L, Zhou Y C 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 046105 (in Chinese) [马颖, 孙玲玲, 周益春 2011 物理学报 **60** 046105]
- [16] Mao C L, Dong X L, Wang G S, Yao C H, Cao F, Cao S, Yang L H, Wang Y L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5784 (in Chinese) [毛朝梁, 董显林, 王根水, 姚春华, 曹菲, 曹盛, 杨丽慧, 王永令 2009 物理学报 **58** 5784]

Influence of core-shell structure on dielectric behaviour in relaxor ferroelectrics*

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

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

(Received 15 January 2012; revised manuscript received 16 February 2012)

Abstract

Dominant features of relaxor ferroelectrics are dielectric dispersion and the nonlinear relationship between reciprocal dielectric constant and temperature. The result of the analysis of the thermal dynamic function for core-shell structure in a grain shows that the core-shell structure doped with dopant in linear gradient descending ingredients can remain high dielectric constant at low temperatures, but cannot lead to the nonlinear relationship between reciprocal dielectric constant and temperature. By comparing diffusion transitions with different doping ingredients, it is suggested that the concentration of ingredient will affect the inhomogeneity of the doping ingredient. A wide distribution of the ingredient between grains by high doping concentration will result in the nonlinear relationship between reciprocal dielectric constant and temperature, and therefore the coexistence of grains in paraelectric phase and in ferroelectric phase in the peak area of dielectric constant. The change of measurement temperature will affect the ratio of the grains in two phases and the change in ferroelectric domains, which results in ferroelectric dielectric dispersion. The core-shell structure will increase the dielectric dispersion. Ferroelectric ceramics, doping species and their concentrations, and sintering temperature all can influence the inhomogeneity of core-shell structure and dielectric dispersion.

Keywords: relaxor ferroelectrics, core-shell structure, dielectric dispersion

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