

BaTiO₃ 陶瓷中氧缺位引起的弛豫内耗峰^{*}

张进修, 陈 岚, 孟 荟, 熊小敏

(中山大学物理科学与工程技术学院//光电材料与技术国家重点实验室, 广东 广州 510275)

摘 要: 用弯曲振动法观测到 BaTiO₃ 陶瓷中用扭转振动法观测不到的氧缺位导致的弛豫内耗峰及二级相变时的内耗峰和模量极小。这说明振动模式的不同将导致内耗结果的差异, 因此, 应重新审视以往的内耗研究结果。

关键词: 内耗; 弯曲振动; BaTiO₃; 氧缺位

中图分类号: O483 文献标识码: A 文章编号: 0529-6579 (2004) 06-0181-02

BaTiO₃ 是发现得最早和研究得最为透彻的钙钛矿型铁电材料, 由于其高的介电常数及热释电等性能以及容易掺杂等特点, 它被广泛用于陶瓷电容器, 压电器件, 热释电器件, 电光器件等的制作。在 120 °C 以上, 立方相的 BaTiO₃ 晶格中氧离子处于 Ba 和 Ti 离子组成的八面体中心, 在从约 120 °C 降温转变为四方相时, 氧离子沿 C 轴位移而偏离其八面体中心的位置, 加上 Ti 离子沿 C 轴的移动 (与氧原子相互靠近), 因而出现自发电极化。因此, 氧八面体及氧缺位在钙钛矿型铁电材料性能中起了十分重要的作用^[1], 但是, 以往对此没有进行过深入的研究。作者之一在用扭摆法研究 BaTiO₃ 陶瓷及其掺杂材料中的相变内耗时, 也未观测到氧缺位导致的弛豫内耗峰^[2]。新近, 我们用弯曲振动法在微米级 BaTiO₃ 陶瓷中则观测到了氧缺位导致的弛豫内耗峰, 它们对 BaTiO₃ 陶瓷中的相变和性能均将产生重要的影响^[3]。微米级 BaTiO₃ 陶瓷是用通常的固相烧结法, 按 BaO 与 TiO₂ 的摩尔比为 1:1 在 1 350 °C 烧结而成。试样尺寸为 1 mm×6 mm×50 mm。经 Raman 谱测量, 证实其为单一的 BaTiO₃ 相, BaTiO₃ 陶瓷的平均晶粒尺度约为 10 μm。内耗测量是在瑞士产的 DMA (dynamic mechanical analysis) SDTA861° 上, 用恒应变单悬臂模式 (强迫弯曲振动) 进行的, 仪器的频率测量范围为 0.01 ~ 100 Hz。内耗的分辨率为 5×10⁻⁴, 温度的精度为 0.1 °C。

图 1 给出了刚烧成微米级 BaTiO₃ 陶瓷试样的内耗 tan δ (图 1 上方) 和储能模量 G' (图 1 下方) 随温度的变化曲线。数字计算表明, 图 1 所示的内耗温度谱是单一弛豫时间的 Debye 内耗峰, 作为对比, 图 1 中给出了测量频率为 1.6 Hz 时单一弛豫时间的 Debye 峰曲线和实验结果的比较。此外, 在

约 115 ~ 120 °C 处出现了模量极小 (模量亏损) 和内耗的极大, 且模量亏损大小和内耗峰高均正变于测量频率; 这与以往观测到的一级相变的表现刚好相反^[2], 而与文献中报道的高频 (声频以上) 测得的二级相变点特征相同^[4]。

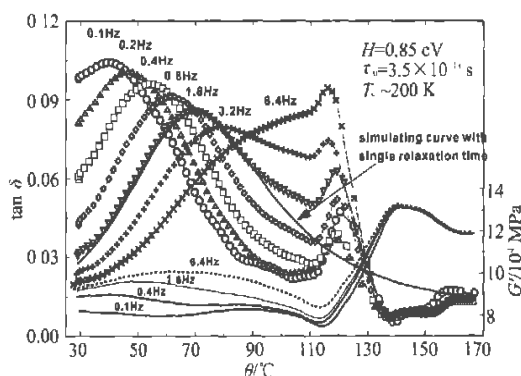


图 1 刚烧成微米级 BaTiO₃ 陶瓷试样的内耗 tan δ 和储能模量 G' 随温度的变化曲线

Fig. 1 Plots of internal friction tan δ and stored modulus G' vs. T of BaTiO₃ ceramics

图 2 给出了由图 1 中内耗峰数据计算出的扩散激活能和指数前因子 τ₀。其中激活能 H=0.85 ± 0.02 eV; 指数前因子 τ₀ 为 3.5×10⁻¹⁴ s, 与氧的单空位扩散十分符合^[4], 因而该内耗峰可认为是氧缺位在应力诱导下扩散所致。

BaTiO₃ 在顺电的立方相时的晶胞边长约为 0.4 nm, 每个晶胞含一个化学式单元, 各原子的坐标为 Ba(0, 0, 0); Ti(1/2, 1/2, 1/2); 3O(1/2, 1/2, 0); (1/2, 0, 1/2); (0, 1/2, 1/2, 0)。氧离子或氧缺位在 3 个坐标方向上是等价的。室温时, BaTiO₃ 为铁电的四方相, a = b = 0.399 2 nm, c = 0.403 6 nm。各原子的坐标为 Ba(0, 0, 0), Ti(1/2, 1/2, 1/2+0.013 5), O I: (1/2, 1/2, -0.025 0), 2O II: (1/2, 0, 1/2-0.015 0);

* 收稿日期: 2004-10-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (10027001)

作者简介: 张进修 (1937 年生), 男, 教授, 博士生导师; E-mail: stdp28@zsu.edu.cn

(0, 1/2, 12/-0.015 0)。此时, O I 与 O II 位置的氧离子或氧缺位的对称性不再相同^[5]。

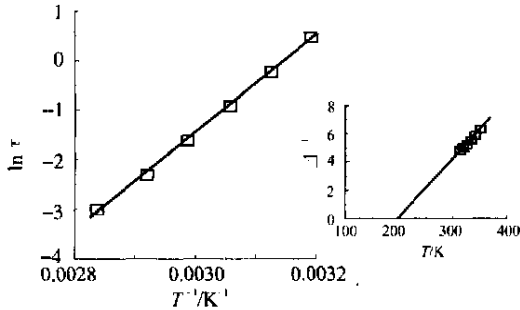


图 2 BaTiO₃ 陶瓷试样的 $\ln \tau - T^{-1}$ 曲线和 $\Delta^{-1} - T$ 曲线

Fig 2 $\ln \tau - T^{-1}$ and $\Delta^{-1} - T$ plots of BaTiO₃ ceramics

Nowick 等^[4] 用热力学方法预言: 如果参与应力诱导扩散的点缺陷作有序扩散, 则存在一个临界有序化温度 T_c , 当测量温度达到或小于该温度时, 应力诱导扩散将被冻结; 当测量温度大于 T_c 时, 弛豫峰的高度将随频率的降低而升高, 因此, 将弛豫强度倒数对温度 T 作图时, 将出现在正温度处的交点, 就是点缺陷位置将被冻结的临界有序化温度 T_c 。作者之一等人在冷加工 Ta-O 固溶体^[6], YBaCuO 陶瓷^[7] 和 PES (polyaryl ether sulfone) 高分子材料中^[8] 均观测到有序的弛豫内耗峰, 求得了缺陷运动被冻结的临界有序化温度 T_c , 证实了他们的预言。本文则进一步在 BaTiO₃ 陶瓷中观测氧缺位的有序弛豫内耗峰, 其氧缺位跳动被冻结的临界有序化温度 $T_c \sim 200$ K (见图 2 右下方的插入图)。

对于四方相 BaTiO₃ 陶瓷, 如果氧缺位优先出现在 O I 位置, 在交变应力作用下诱导扩散时, 它将在 O I 位置与最近邻的 O II α 及 O II γ 位置间来回跳动, 但当振动停止时, 氧缺位要回到 O I 位置, 此时将出现有序的弛豫内耗峰。如果氧缺位优先出现在 O II α (或 O II γ) 位置, 它将在 O II α 位置与最近邻的 O II γ 或 O I 位置间来回跳动, 振

动停止时, 由于 O II α 位置与 O II γ 的等同性, 氧缺位将停留在 O II α 位置或 O II γ 位置, 因此将出现无序的弛豫内耗峰。从本文图 1 所示的有序内耗峰应该是 O I 位置的氧缺位所致, 因此将会降低材料的介电性能。

应特别强调的是: 以往用扭摆法未能观测到 BaTiO₃ 陶瓷中由于氧缺位引起的弛豫内耗峰, 也未能观测到 BaTiO₃ 陶瓷中的二级相变内耗峰和相应的模量极小及其频率效应。这或许是由于氧缺位和二级相变对于扭转振动和弯曲振动响应的差别所致。这一结果对固体内耗的研究是十分重要的, 因为以往很少用 DMA 法来研究结晶固体内耗, 因而丢失了许多用内耗方法应能得到的十分重要的信息。关于扭转振动和弯曲振动所测得内耗和模量的异同, 相应的理论和实验工作正在继续进行中。

参考文献:

[1] 曾汉民, 姚熹. 高技术新材料要览[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993.
[2] ZHANG J X, ZHENG W, FENG P C W, et al. Internal friction study of transformation dynamic in BaTiO₃ ceramics [J]. J Alloys and Compounds 1994, 211/212: 378-380.
[3] REN X B. Large electric-field induced strain in ferroelectric crystals point defect mediated reversible domain weiching [J]. Nature Materials, 2004, 3: 91.
[4] NOWICK A S, BERRY B S. Anelasticity relaxation in crystalline solids[M]. New York: Academic Press, 1972.
[5] 钟维烈. 铁电物理学[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
[6] SEEGER A, WELLER M, DIEHL J, et al. The snoek-koster relaxation in Niobium and tantalum containing oxygen [J]. Z Metallkd, 1982, 73: 1.
[7] ZHANG J X, LIN G M, ZENG W G, et al. Anelastic relaxation of oxygen vacancies and high- T_c superconductivity of YBa₂Cu₃O_{7-x} [J]. Supercond Sci and Technol, 1990, 3: 113-117.
[8] ZHANG M Q, ZENG H M, ZHANG J X. Study on the internal friction characteristics of a polyaryl ether sulfone with bulky substituent below the glass transition temperature [J]. Makromol Chem, 1991, 192: 293.

Relaxation type Internal Friction Peak due to the Oxygen Vacancy in BaTiO₃ Ceramics

ZHANG Jin xiu, CHEN Lan, MENG Hui, XIONG Xiao min

(Department of Physics //State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: With the method of applying bending vibration to ceramic BaTiO₃, a relaxation internal friction peak due to oxygen vacancy and another internal friction peak accompanied by a modulus minimum due to the second order phase transformation are readily observed, but have not been found by applying the conventional torsional method. These results clearly demonstrate that different vibration modes lead to different observations in the internal friction measurement, and imply that it is very necessary to re examine those obtained in previous internal friction researches.

Key words: internal friction; bending vibration; BaTiO₃ ceramics; oxygen vacancy
(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>