

钨酸铅的频域和时域介电谱^{*}

许 华¹, 沈 韩², 王卫林¹, 陈 敏²

(1. 宜春学院物理学系, 江西 宜春 336000;

2. 中山大学物理学系, 广东 广州 510275)

摘 要: 用时域和频域方法在 0~150 °C 研究了掺杂 Y 的 PbWO₄ 单晶的介电谱。样品的复电导率和频率有关, 故频域测量只能表示为导纳谱而不能将复电导率和复介电常数分开。自由弛豫时域测量中不出现外电场, 故只给出用极化分量和响应时间表征的介电谱, 而不受电导影响。这些极化分量和形成晶体闪烁发光中心的各种缺陷有关。

关键词: 钨酸铅; 时域; 介电谱

中图分类号: O738; O482 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2003) 06-0027-04

在不低于射频范围研究介电谱有两种不同的常用方法, 称为频域和时域方法。当 RLC 电路的电容介质中出现非线性效应时, 电路方程

$$L \frac{d^2 Q}{dt^2} + R \frac{dQ}{dt} + \frac{Q}{C} = U(t) \quad (1)$$

式中的 $C = \epsilon C_0$ 与 $U(t)$ 有关。从而不能在 $U(t)$ 为正弦电压时简单地定义阻抗 Z 和导纳 Y 以进行复介电常数 $\epsilon^*(\omega)$ 频域测量; 其中,

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (2)$$

ω 为角频率。另一种情况是电容介质虽是线性的, 存在确定的复 $\epsilon^*(\omega)$, 但介质的电导率

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) - i\sigma''(\omega) \quad (3)$$

为和 ω 有关的复数。这时存在频域电导谱, 电容器的导纳

$$Y = G + iB = 1/Z \quad (4)$$

G 为电导, B 为导纳。若 A 为平板电容器的电极面积, l 为充满介质的极间距离, 则

$$\frac{Yl}{A} = (\sigma' + \omega\epsilon''\epsilon_0) + i(\omega\epsilon'\epsilon_0 - \sigma'') \quad (5)$$

ϵ_0 为真空的介电常数, $C_0 = \epsilon_0 A/l$ 这时, 电导谱和介电谱混杂在一起。频域测量只能给出 $G(\omega)$ 和 $B(\omega)$, 无法将复 $\sigma^*(\omega)$ 分开以得到用 $\epsilon'(\omega)$ 和 $\epsilon''(\omega)$ 表征的纯介电谱。

在上述两种情况下, 频域方法都失去意义。这时只能用时域方法研究介电谱。对于非线性介电谱, 时域方法在研究晶界层电容时取得了成功的例子^[1]; 用时域介电谱研究闪烁晶体钨酸铅可以得到有趣的结果。

1 掺 Y 钨酸铅单晶的阻抗分析

钨酸铅的分子式为 PbWO₄ (PWO)。大量掺杂 PWO 单晶在高温时是快离子导体, 载流子为 O⁻² 空位^[2]。PWO 单晶在辐照下出现闪烁发光, 称为闪烁晶体。近年被欧州核子研究中心 (CERN) 选用于大型强子对撞机 (LHC) 辐射能量的测量, 引起更多的注意^[3]。人工生长的 PWO 单晶具有 CaWO₄ (Scheelite) 型结构, 点群为 C_{4h}。晶体中, (WO₄)⁻² 四面体构成四方晶格, Pb⁺² 填充于其间较大的空隙。晶格常数 $a=b=0.7724$ nm, $c=1.205$ nm。实验用的钇 (Y) 掺杂钨酸铅 (PWO:Y) 晶体样品掺入元素 Y 配方比约 150×10^{-6} 。杂质 Y⁺³ 占据 Pb⁺² 位。晶片法向与 c 轴夹角约为 19°, 厚 $l=3.13$ mm, 两面溅射 Au 电极。四片并联总面积为 $A=4 \times 6.13$ cm²。用 HP4192A 型阻抗分析仪在 1 kHz 测得样品的“电容”

$$C_F = B/\omega, \tan \delta = G/B \quad (6)$$

示于图 1。在 1 kHz 至 100 kHz 范围 C_F 随 ω 和温度 T 的变化很小, 其值在 (200 ± 20) pF 以内。

图 1 还给出了样品的直流电阻 R_s , 室温时高达 $10^{11} \Omega$; 150 °C 时也超过 100 M Ω 。样品在测量温区是良好的绝缘体。但是在加上直流电压后要经很长时间, 样品才能建立稳定的平衡态电导率。故其交流电导率必须用式 (3) 的复数 $\sigma^*(\omega)$ 来描述。因此, 式 (2-5) 使得仪器显示出的式 (6) 的交流“电容” C_F 不是真正物理意义上的电容, 而

* 收稿日期: 2003-05-07

基金项目: 江西省教育厅科技计划资助项目 (2001387); 广东省科技计划资助项目 (C11102)

作者简介: 许华 (1968 年生), 男, 讲师, 通讯联系人, 沈韩; E-mail: stdp11@zsu.edu.cn

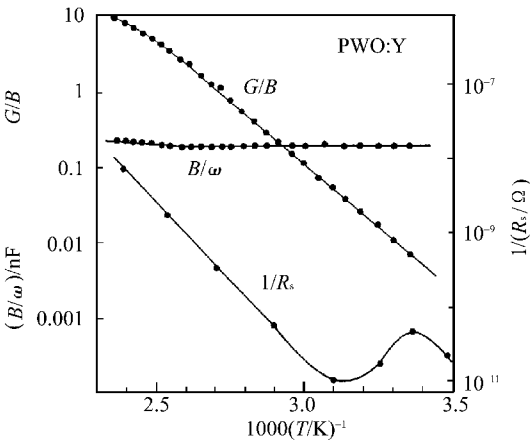


图 1 PWO:Y 晶体的频域测量结果
Fig 1 Experimental results of PWO:Y crystal in frequency domain

$\tan \delta$ 也不再简单地等于 ϵ'/ϵ'' 。就是说,此时频域方法不能将复 ϵ^* 和复 σ^* 分开。

由图 1 的 R_s 曲线可以看出,样品在测量温区的微弱直流电导不是离子导电。因为离子电导 $1/R_s$ 只能随升温而单调增加。但图中曲线在 40°C 附近出现电导率转折的极小。这是典型的极化子导电的结果。样品中杂质 Y 比 Pb 多出的一个价电子构成了荷负电的极化子。它受到 Y^{+3} 比 Pb^{+2} 多出的一个正电荷形成的深为 W_1 的陷阱所俘获。在较高温区极化子跳跃导电还须跨越位垒 W_2 。此时,电导率中含有温度因子 $\exp[-(W_1 + W_2)/kT]$ 。故 $\log[1/R_s]$ 随 $1/T$ 直线地减小。当冷却至转折温度 $T_i = 40^\circ\text{C}$ 时,极化子跳跃导电转变为能带导电, W_2 消失。同时,极化子能带导电的电导率随冷却而略为增大。故图 1 中 $1/R_s$ 曲线在 T_i 的低温侧略为升高。待冷却至更低温度时, $1/R_s$ 再按温度因子 $\exp(-W_1/kT)$ 随冷却而减小。在较低的温度,更多的极化子被陷阱能级俘获而不能参与导电。

2 时域测量和样品的纯电容量

为得到可以重现的结果,在时域测量中采取了严格的措施。先将样品电极短路加热至 160°C ,作 3 h 的热处理,再冷却至低于 160°C 的测点恒温,加上 $U_p = 9.97\text{ V}$ 的直流电压通过 $R = 3.00\text{ M}\Omega$ 对样品极化 3 h;参见图 2 的套图。然后在时间 $t = 0$ 用电子开关 K 令电容器通过 R 自由放电,测量放电电流 $I(t) = U/R$ 。将电流积分即可得到样品电极充有的电荷 Q_s 。按基本定义,

$$C_s = \frac{Q_s}{U_p} = \epsilon_s C_0 \tag{7}$$

因为测量 Q_s 的过程中没有外电压,故 C_s 为纯电

容; ϵ_s 为静态介电常数。图 2 示出了 25°C 和 125°C 时得到的两条放电 $I(t)$ 曲线。测量全过程由计算机控制自动完成。因为最小采样时间间隔为 $30\text{ }\mu\text{s}$,测点实际上布满了连续的 $I(t)$ 曲线,故曲线上没有给出逐个的测点。

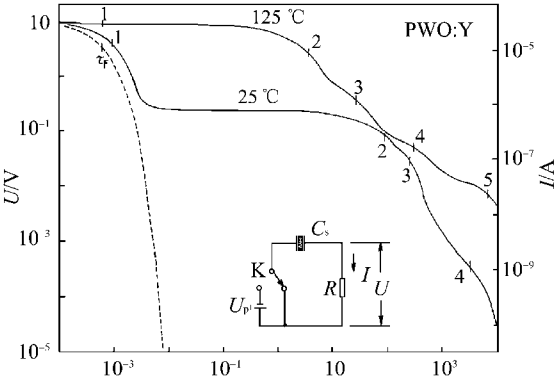


图 2 时域测量的自由放电曲线
Fig 2 Free discharge curves of time domain measurement

如果图 1 用 HP4192A 测出的 $C_F = B/\omega$ 是电容量,并且式 (1) 对样品组成的自由放电电路为正确,则可解出

$$U(t) = U_p \exp\left[-\frac{t}{\tau_F}\right]$$

$$\tau_F = RC_F, T \geq 0 \tag{8}$$

图 2 短划线根据式 (8) 作出,并标明了 τ_F 的位置。它和实际测出的黑线不仅无任何共同点,而且在大多数时间范围相差许多个数量级。这表明频域测量对 PWO 样品完全失去意义。

图 2 的 $I(t)$ 曲线已明显地表现出式 (7) 的 Q_s 可分为 $N \leq 5$ 个项之和,

$$Q_s = Q_1 + Q_2 + \dots + Q_N \tag{9}$$

从而将纯静态电容 C_s 和静态介电常数 ϵ_s 分成 N 个分量,

$$\begin{cases} C_s = \sum_n C_n, & C_n = \frac{Q_n}{U_p} \\ \epsilon_s = \sum_n \epsilon_n, & \epsilon_n = \frac{C_n}{C_0} \end{cases} \tag{10}$$

流过 R 的放电电荷

$$Q_t = \sum_n Q_n \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \right] \tag{11}$$

而测出的放电电流可写为

$$I(t) = \frac{dQ}{dt} = \sum_n \left[\frac{Q_n}{\tau_n} \right] \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \tag{12}$$

时域方法用实数组 (C_n, τ_n) 或 (ϵ_n, τ_n) 表征样品的介电性质,称 τ_n 为 C_n 的第 n 个分量的响应时间。图 2 中带数字 n 的短划线标出了 τ_n 值的位置。

3 PWO:Y 的时域介电谱参数

利用式(9—12) 将测得的 $I(t)$ 解谱.不同温度解谱得到的时域参数(C_n, τ_n) 示于图 3 和图 4.在时域介电谱中规定按 $\tau_1 < \tau_2 < \dots < \tau_n$ 顺序排列各个分量.图 3 表明相邻 τ_n 之间相差超过一个数量级, 因此很容易将不同微观机构贡献的各极化分量分开. τ_n 值表征了样品中第 n 个机构在除去外电压 U_p 后, 通过内部热运动恢复平衡态的响应时间.

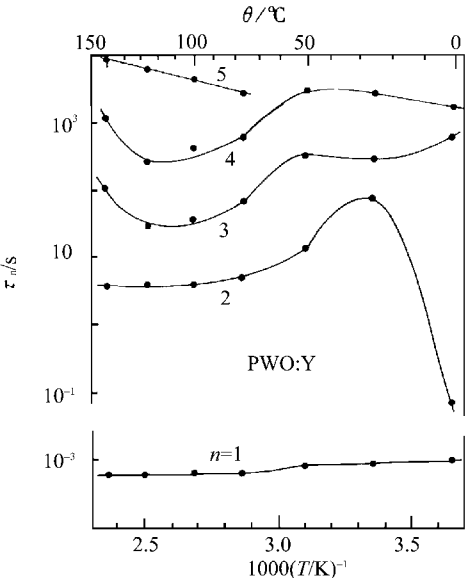


图 3 不同极化机构的响应时间

Fig 3 Response times of different polarization components

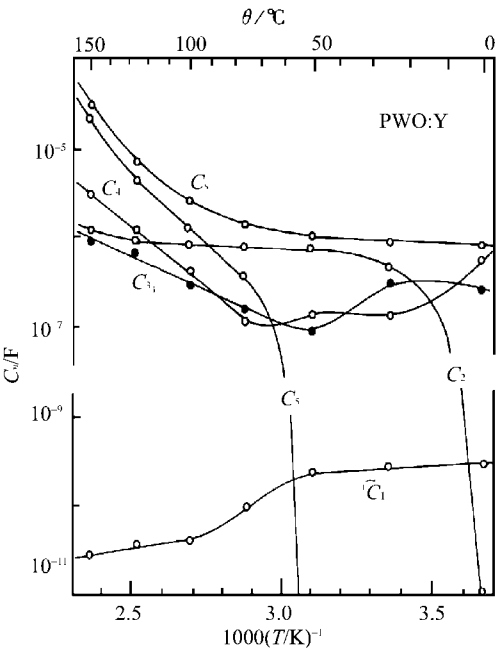


图 4 PWO:Y 单晶中的各个极化分量

Fig 4 Polarization components of PWO:Y single crystal

近 20 年来对单晶、陶瓷、聚合物、多相复合体等不同成份的数百种电介质进行过广泛的时域研究, 国内外刊物都已有大量报导. 一般说来, C_1 和低频 C_F 接近相等; τ_1 和 RC_F 接近相等; 其区别和实验误差有相同数量级. 故称第 $n=1$ 个分量提供的效应为快效应, 而称其它分量提供的效应为慢效应^[4]. 对于慢极化效应, τ_n ($n>1$) 和放电阻 R 无关; 即 $\tau_n \neq RC_n$. 但是对于 PWO:Y, 图 1 的 $C_F = B/\omega$ 和图 4 的区别远超过了实验误差范围, 而 $\tau_1 = RC_F \neq RC_1$; 这是很罕见的特殊例子. 但 $\tau_n \neq RC_n$ ($n>1$) 的情况仍很明显. 例如在 150 °C 时, 图 4 给出 $RC_5 = 6.0$ s; 而实测的图 3 给出 $\tau_5 = 9 \times 10^3$ s, 相差 3 个数量级. 就是说, 慢极化效应不遵从电路方程 (1) 的规律; 不能定义复介电常数描述慢极化效应.

4 时域介电谱的意义

时域介电谱凭响应时间的不同可将体系中复杂的各种极化机构分开, 有助于分析各种电位移运动规律. 由于一般地有 $C_1 \approx C_F$, $\tau_1 \approx RC_F$; 故第 $n=1$ 个分量是 PWO 中基本晶格的贡献. 而其它分量则是晶体中各种缺陷的贡献.

PWO:Y 中的第 $n=2$ 个极化机构可解释为存在于 $(WO_4)^{-2}$ 四面体某个顶角上的 O^{-2} 空位的贡献. 在实验温区, 氧空位不足以从一个四面体迁移至邻近其它 $(WO_4)^{-2}$ 四面体以提供离子导电. 但在外场作用下, O^{-2} 空位可由一个顶角跳至同一个四面体的另一顶角而提供电位移效应. 在室温至 150 °C, C_2 类似于图 1 的 $C_F = B/\omega$, 几乎不随温度变化. 在交流外场作用下, O^{-2} 空位在同一个四面体的两个顶角之间来回跳动会形成电流, 在交流测量中该电流就被看作出现了交流电导. 若用复 σ^* 描述则其虚部 σ'' 通过式 (4, 5) 影响 B 值. 注意图 4 中在高于室温时 C_2 比 C_1 大 4 个数量级. C_2 的很小百分数的贡献就足以改变 C_1 而给出交流 $C_F = B/\omega$. 此外, σ'' 既可以为正值, 也可以为负值. 当冷却至室温以下时, C_2 随降温而急剧减小. 图 4 表明, 在低于 0 °C 时 O^{-2} 空位在同一个四面体的两个顶角之间的跳动成为不可能, C_2 趋向零.

其它慢电容分量也可通过类似方法影响交流测量.

图 3 表明在室温至 50 °C 之间出现峰值. 这是一种临界慢化现象, 意味着在此温区出现了某种结构转变^[5]. 前面已提到, 在 $T_i \approx 40$ °C 附近出现了极化子能带到分立能级的转变. 极化子是束缚于杂

质 Y^{+3} 形成的陷阱中。这种转变必将影响到 Y^{+3} 离子的电位移运动。图 4 表明, 分量 C_5 在 50 °C 的低温侧随降温而急剧减小至零。因此, C_5 可解释为与 Y^{+3} 离子运动有关的贡献。

从晶体化学角度分析, 样品中可以出现以下几种缺陷: O^{-2} 空位, Pb^{+2} 空位, 取代了 Pb^{+2} 的 Y^{+3} 杂质。此外, 晶体在 1 123 °C 生长完成后还继续保持在空气中退火数 10 h。此时氧可以进入晶体形成填隙原子^[9], 这也是一种缺陷。共 4 种缺陷分别提供了 $n = (2, 3, 4, 5)$ 的 4 种慢极化效应。前面只讨论了快分量 C_1 和 2 个慢分量 C_2 和 C_5 。余下的慢分量 C_3 和 C_4 是哪种缺陷的贡献, 还未找到可供参考的证据。这些缺陷俘获由电子或空穴形成的极化子后就会成为闪烁发光中心。时域介电谱将不同闪烁发光中心的极化响应分开了。这是研究闪烁晶体发光机理的一种有效新方法。

5 讨 论

在自由弛豫时域测量过程中不存在外电场, 故得到的是纯介电谱; 其中不出现电导的影响。图 1 表明样品在测量温区的漏电阻 R_s 比自由放电电阻 R 大 2~5 个数量级。故对测量结果引起的误差完全可以忽略。由积分得出式 (10) 的样品静态电容 C_s 也示于图 4。由样品尺寸得到 $C_0 = 1.73$ pF, 故样品的静态相对介电常数在 25 °C 为 1.40×10^5 ; 升温至 150 °C 时增大至 3.94×10^6 。如此之大的介电常数非常罕见。

可提供技术应用的闪烁晶体中必须存在大量缺陷以形成发光中心。而有缺陷的原子团常出现电偶极矩, 提供了可观的介电效应。PWO 单晶生长过

程中因 Pb 容易挥发而出现许多 Pb^{+2} 空位, 化学价平衡要求同样地出现 O^{-2} 空位。 $(WO_4)^{-2}$ 四面体缺了一个 O^{-2} 便成为强极性的原子团 (WO_3)。 O^{-2} 空位在同一个四面体的 4 个顶角之间的位移沿 (a, b 或 c) 轴的分量约为 $0.17c = 0.205$ nm。这样的位移是钛酸钡顺电至铁电相变中的钛离子位移的 17 倍。虽然 PWO 的点群对称决定了它不是铁电体, 但它的介电极化效应比铁电体更为显著。这是有趣的新现象, 其在技术应用上的意义有待研究。

图 2 只给出 $t = 10^{-4} \sim 10^4$ s 的时域测量结果。实际测量曾持续至 $t = 3 \times 10^4$ s 电流 $I(t)$ 衰减至灵敏度为 1 pA 的电流计的读数为零。未见有 n 值更大的其他慢极化分量出现。

致谢: 感谢上海硅酸盐研究所冯锡淇先生提供了实验中所用的 PWO:Y 晶体。

参考文献:

- [1] 李景德, 符德胜, 雷德铭. 晶界层陶瓷慢极化机理[J]. 无机材料学报, 1996, 11(3): 471—475.
- [2] TAKAI S, SUGIURA K, ESAKA T. Ionic conduction properties of $Pb_{1-x}M_xWO_{4+\delta}$ ($M = Pr, Tb$) [J]. Materials Research Bulletin, 1999, 34(2): 193—202.
- [3] 冯锡淇, 林奇生, 满振勇, 等. 钨酸铅晶体的本征色心和辐照诱导色心[J]. 物理学报, 2002, 51(2): 315—321.
- [4] LI J D, CHEN M, ZHENG F, et al. Diffusion theory of slow effect[J]. Science in China, 1997, A40(3): 290—296.
- [5] 李景德, 李家宝, 符史流. 时域方法在铁电相变研究中的应用[J]. 物理学报, 1993, 42(4): 674—680.
- [6] 黄红伟, DONG M, YE Z G, 等. 钒掺杂钨酸铅闪烁晶体的介电双弛豫峰研究[J]. 无机材料学报, 2002, 17(1): 29—34.

Frequency Domain and Time Domain Dielectric Spectroscopy of Yttrium doped Lead Tungstate

XU Hua¹, SHEN Han², WANG Wei-lin¹, CHEN Min²

(1. Department of Physics, Yichun College, Yichun 336000, China;

2. Department of Physics, Sun Yet sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Both time domain dielectric spectroscopy (TDDS) and frequency domain dielectric spectroscopy (FDDS) of PWO₄ single crystal are studied at temperatures from 0 to 150 °C. Since complex conductivity of the sample varies with frequency, only total admittance spectrum can be obtained, but conduction can not be seperated from dielectric effect based on frequency domain measurement. In the case of TDDS, time domain spectrum should not be affected by conduction effects without external electric field applied on the sample during the measurement. Each spectrum is divided into several components characterized by response time and dielectric constant. These components are ascribed to several kinds of defects in the crystal that form scintillation color centers.

Key words: lead tungstate; time domain; dielectric spectroscopy