

弛豫铁电体中激活能的讨论^{*}

林国淙, 张进修

(中山大学物理学系, 广东 广州 510275)

摘 要: 从德拜弛豫理论出发, 通过介电温度谱得到弛豫时间温度谱, 由此计算弛豫铁电体的弛豫激活能 Q 和指数前因子 τ_0 . 计算得 $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ (PST) 单晶 (有序度 $S = 0.35$), PST 陶瓷 ($S = 0.40$), $0.85\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.15\text{BaTiO}_3$ (PZN-BT) 陶瓷, $0.93\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.07\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) 陶瓷 4 种典型弛豫铁电体的激活能 Q 分别为 0.50 , 0.38 , 0.43 , 0.73 eV, 与频率无关. 各试样的指数前因子 τ_0 则与频率有关. 显示弛豫铁电体的弛豫特性并非来源于激活能 Q 的分布, 而是来源于指数前因子 τ_0 的分布.

关键词: 弛豫铁电体; 激活能

中图分类号: O482.4 **文献标识码:** A

弛豫铁电体的特性集中表现在介电常数 ϵ 与温度变化的曲线上, 其最基本、最典型的特性在于^[1]: ①弥散相变, 即顺电-铁电相变是逐渐进行而非突变的. BaTiO_3 等典型非弛豫铁电体的一级或者二级铁电相变, 其介电常数 ϵ 的实部 ϵ' 具有尖锐的峰值, 而弛豫铁电体的 ϵ' 是一个宽阔的峰. 这表明: 一级或者二级铁电相变具有明确的相变温度 (居里点), 而弛豫铁电体的相变发生于一个温度范围 (居里区). ②频率色散. 弛豫铁电体 ϵ' 随频率的降低而升高甚至发散. ③ ϵ' 峰值对应的温度随频率的升高向高温方向移动并存在弛豫激活能. 用德拜弛豫理论来解释介电弛豫已有许多年的历史, 并取得很大的成功. 实际上许多在材料结构、键型以及物理和化学差别很大的材料具有相似的介电频率相应特性, Jonscher 等分析了 400 多种材料的介电频谱数据, 总结出了“普适介电响应”, 但其主要是对介电频率谱进行讨论, 而且处理方法较复杂^[2]. 由于通常更容易得到的是介电温度谱, 所以, 我们从德拜弛豫理论出发, 讨论如何用较简易的方法从介电温度谱得到弛豫时间温度谱, 并比较准确地计算弛豫激活能 Q .

1 原 理

单一弛豫时间的介电损耗 $\tan \delta$ 是 $\omega\tau$ 的函数 (ω 是振动的圆频率, τ 是弛豫时间), 可表示为^[3]

$$\tan \delta(\omega\tau) = \Delta \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (1)$$

其中, Δ 是弛豫强度.

由于弛豫强度 Δ 与温度 T 有关, 可以很好地近似以损耗峰值 $\tan \delta_m$ 及对应的温度 T_m 表

* 基金项目: 广州市科委重点项目 (97-J-0-01)

收稿日期: 2000-01-07; 作者简介: 林国淙 (1965-), 男, 副教授.

示为^[4]

$$\Delta = 2 \tan \delta_m \circ T_m / T$$

(2)

所以由介电损耗 - 温度关系可以得到弛豫时间 - 温度关系^[4]

$$\tau(T) = \frac{1}{\omega} \left[\frac{\tan \delta_m \circ T_m}{\tan \delta \circ T} \pm \sqrt{\left(\frac{\tan \delta_m \circ T_m}{\tan \delta \circ T} \right)^2 - 1} \right]$$

(3)

峰的高温侧取一号.

线性弛豫 $\tau(T)$ 应满足 Arrhenius 方程

$$\tau = \tau_0 \exp(Q/kT)$$

(4)

其中, Q 是激活能, k 是 Boltzman 系数, 可以得到

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + Q/kT$$

$\ln \tau$ 与 $1/T$ 成线性关系, 斜率就是 Q/k , 截距就是 $\ln \tau_0$. 所以把不同温度下通过(3)式得到的 τ 转换成 $\ln \tau$ 作为纵坐标, 对应的 T 转换成 $1/T$ 作横坐标, 检验是否满足线性关系, 若满足线性关系, 则可求出 Q 及 τ_0 .

2 数据与处理

选择 PST 单晶 (有序度 $S=0.35$)^[3], PST 陶瓷 ($S=0.40$)^[3], PZN-BT 陶瓷^[9], PMN-PT^[7] 陶瓷 4 种典型弛豫铁电体的介电温度谱进行讨论, 其介电温度谱如图 1 所示.

对于 Debye 峰, 当 $\ln \omega\tau=0$ 时介电损耗 $\tan \delta$ 有峰值^[3], 故利用 (4) 式, 有 $\ln \omega\tau_0 + Q/kT_m=0$, 其中, T_m 为峰温. 由 $\ln \omega$ 与 $1/T_m$ 直线的斜率 Q/k 也可以求出激活能 Q . 由各直线的斜率求出的各试样的激活能 Q' 均很大 (见表 1), 这是由于铁电相变的干扰, 使弛豫过程未能充分发展并使 $\tan \delta$ 提前下降, 导致了 T_m 的偏高和 Q' 的偏高. 当 $T > T_m$ 时, 弛豫铁电体中的极性微区尚未出现明显的铁电交互作用, 整个试样基本上处于顺电状态, 降温时的弛豫过程仍按 Debye 理论中单一弛豫时间的方式进行, 所以上述诸图中 $\tan \delta$ 的高温侧仍可用 Debye 公式描述. 而当 $T < T_m$ 时, 微区之间相互作用增强并使试样逐渐成为铁电相, 此时 $\tan \delta$ 峰的低温侧由于弛豫过程受到干扰而偏离 Debye 理论, 并使 $\tan \delta$ 的下降变得缓慢, 使低温侧出现明显的变化, 图 1 中的 $\tan \delta - T$ 曲线证实了以上分析, 因此, 为了简便起见, 取 $\tan \delta$ 峰的高温侧来进行分析, 而低温侧的曲线在考虑了一温侧峰的宽度后也能进行类似的分析, 但要复杂得多^[4]. 利用(3)式 (其中 $\pm$ 取一号) 得出各温度对应的弛豫时间 $\tau(T)$, 最后作出 $\ln \tau - 1/T$ 关系分别如图 2 所示.

表 1 各试样的激活能

Tah 1 Activation energy of different samples

项目	PST 单晶	PST 陶瓷	PZN-BT 陶瓷	PMN-PT 陶瓷
Q'/eV	4.22	3.86	2.78	4.57
Q/eV	0.50	0.38	0.43	0.73

从图 2 的 $\ln \tau - 1/T$ 关系可以看出: 不同频率得到的 $\ln \tau$ 与 $1/T$ 之间均具有较好的线性关系. 对各数据作线性拟合, 得到各直线的斜率和截距, 发现对同一试样, 不同频率得到的 $\ln \tau$ 与 $1/T$ 直线斜率十分接近, 但截距明显不同.

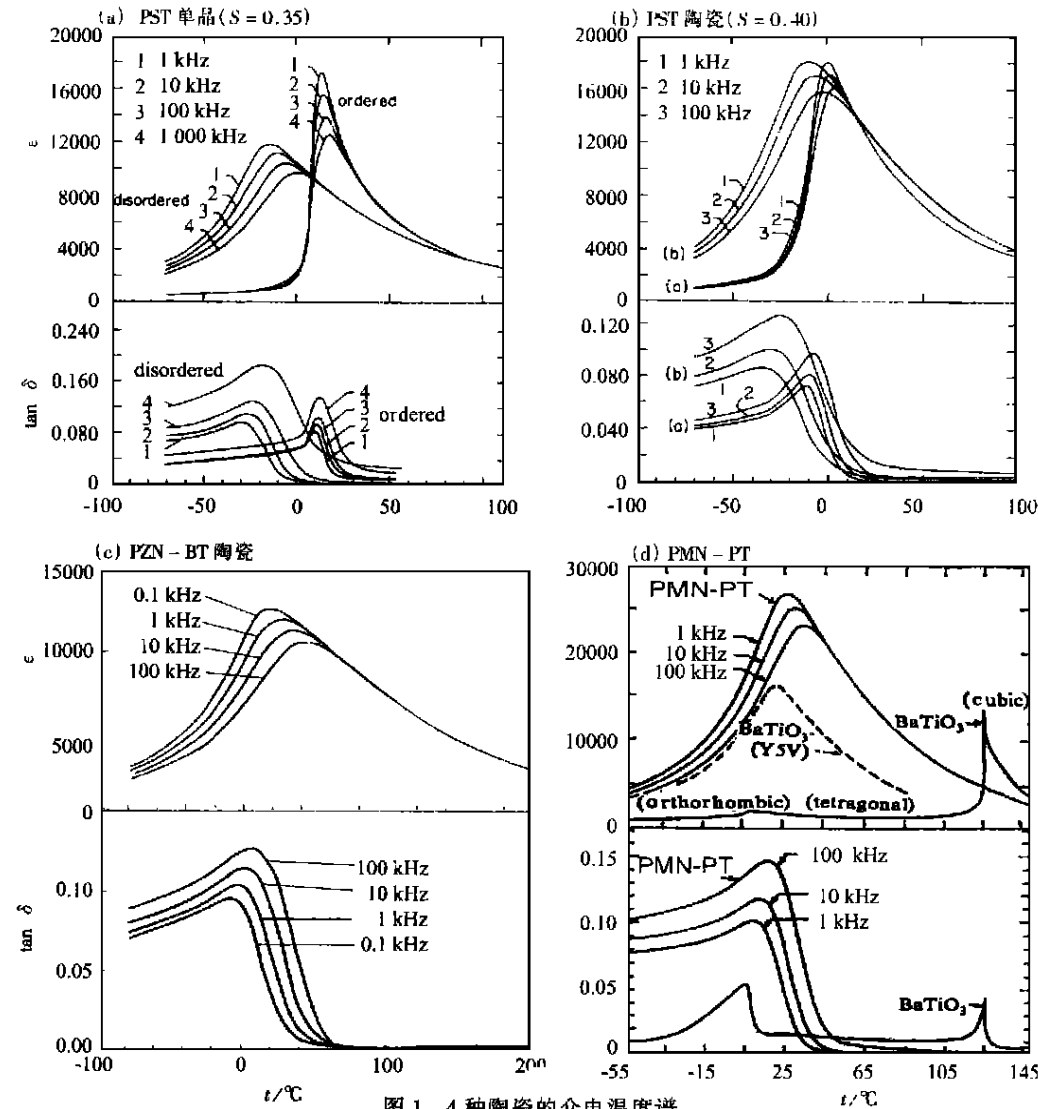


图 1 4 种陶瓷的介电温度谱

Fig.1 Temperature dependence of dielectric constant and dielectric loss of disordered

同一试样, 不同频率得到的 $\ln \tau$ 与 $1/T$ 直线斜率十分接近, 显示激活能 Q 不随频率变化, 通过斜率的平均值可以求出各试样的激活能 Q (见表 1).

求得的激活能 Q 比 Q' 约小 1 个数量级, 这一结果证实了我们上面的分析, 因此用这一方法求得的弛豫过程激活能要比用峰温 T_m 求出的合理, 也和用其他方法求得的激活能 Q 值相近^[3], 但是如果弛豫过程比单一弛豫时间方式要宽得多, 则所得的激活能 Q 值将会偏小^[4]. 对同一试样, 不同频率得到的 $\ln \tau$ 与 $1/T$ 直线截距明显不同, 显示各试样的指数前因子 τ_0 与频率有关. 由于弛豫时间 τ 由激活能 Q 和指数前因子 τ_0 决定, 以上讨论的 4 种典型弛豫铁电体的激活能 Q 不随频率变化, 指数前因子 τ_0 与频率有关, 显示弛豫铁电体的弛豫特性并非来源于激活能的分布, 而是来源于 τ_0 的分布, 而这一分布的起因很可能是由各极性微区的尺寸存在分布引起的.

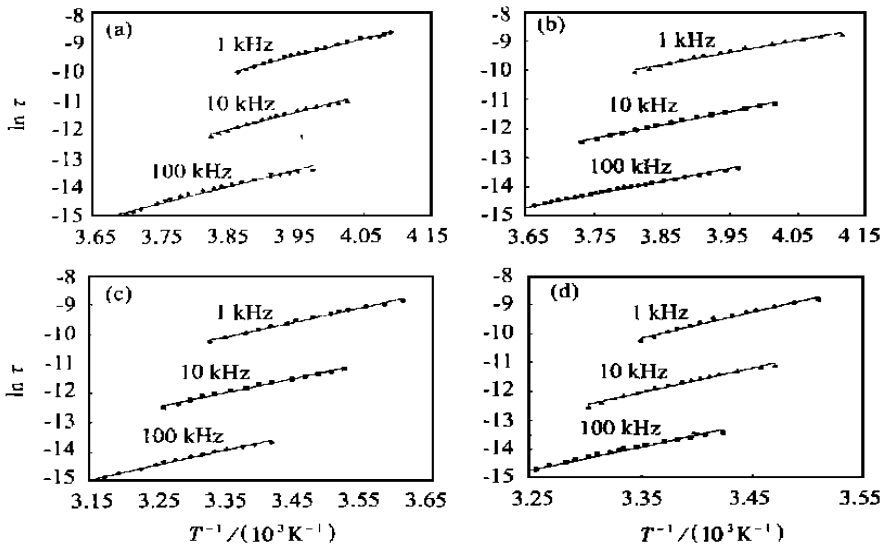


图 2 各试样的 $\ln \tau - 1/T$ 关系

Fig.2 $\ln \tau$ vs $1/T$ plots of different samples

a: PST 单晶; b: PST 陶瓷; c: PZN-BT 陶瓷; d: PMN-PT 陶瓷. τ 的单位是 s

3 结 论

(1) 各试样不同频率时 $\tan \delta$ 峰高温侧的 $\ln \tau$ 与 $1/T$ 之间均具有很好的线性关系, 由此线性关系得到试样的弛豫激活能 Q 和指数前因子 τ_0 ;

(2) PST 单晶 (有序度 $S=0.35$), PST 陶瓷 ($S=0.40$), PZN-BT 陶瓷, PMN-PT 陶瓷 4 种典型弛豫铁电体的激活能 Q 分别为 0.50, 0.38, 0.43, 0.73 eV;

(3) 激活能 Q 与频率无关, 指数前因子 τ_0 则与频率有关, 显示弛豫铁电体的弛豫特性并非来源于激活能 Q 的分布, 而是来源于指数前因子 τ_0 的分布, 这一分布的起因很可能是由各极性微区的尺寸存在分布引起的.

参考文献:

[1] CROSS L E. Relaxor ferroelectrics[J]. Ferroelectrics, 1987, 76: 241~267.
[2] HILL R M, JONSCHER A K. The dielectric behaviour of condensed matter and its many-body interpretation[J]. Contemp Phys, 1983, 24(1): 75~110.
[3] NOWICK A S, BERRY B S. Anelastic relaxation in crystalline solids[M]. New York: Academic Press, 1972.
[4] WELLER M, LI G Y, ZHANG J X, et al. Accurate determination of activation enthalpies associated with stress-induced migration of oxygen or nitrogen in tantalum and niobium[J]. Acta Metallurgica, 1981, 29: 1047~1054.
[5] SETTER N, CROSS L E. The role of B-site cation disorder in diffuse phase transition behavior of perovskite ferroelectrics[J]. J Appl Phys, 1980, 51(8): 4356~4360.
[6] 王晓莉, 姚熹. MnO_2 对 0.85Pb($\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) O_3 -0.15BaTiO $_3$ 陶瓷弛豫现象的影响[J]. 硅酸盐学报, 1994, 22(4): 381~386.
[7] THOMAS R S, JOSEPH P D. Lead based Pb(B_1B_2) O_3 dielectrics for multilayer capacitors[A]. Proceedings of the symposium on ceramic dielectrics[C]. Columbus, Ohio: The American Ceramic Society Inc, 1990, 16.

An Investigation on Activation Energy of Relaxor Ferroelectrics

LIN Guo-cong^{*}, ZHANG Jin-xiu

Abstract: Basing on the Debye relaxation theory, the temperature-dependence of relaxation time can be obtained from the temperature-dependence of dielectric loss. Then the activation energy Q and the pre-exponential factor τ_0 can be determined. The activation energy Q of four typical relaxor ferroelectrics: disordered ($S=0.35$) $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ (PST) single crystal, disordered ($S=0.40$) PST ceramic, $0.85\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.15\text{BaTiO}_3$ (PZN-BT) ceramic, and $0.93\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.07\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) ceramic, is 0.50, 0.38, 0.43, 0.73 eV, respectively. They are independent of frequency. On the other hand, the pre-exponential factor τ_0 depends on the frequency. So the relaxation characteristics of relaxor ferroelectrics come from the distribution of τ_0 , not from the distribution of Q .

Keywords: relaxor ferroelectrics; activation energy

· 简 讯 ·

本 刊 启 事

为适应我国信息化建设需要, 扩大作者学术交流渠道, 本刊已加入《中国学术期刊(光盘版)》和“中国期刊网”等网络和数据库。作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意将文章编入该数据库, 请在来稿时声明, 本刊将做适当处理。