

$\text{Ba}_{0.98}\text{Bi}_{0.02}(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ 陶瓷的介电性能、弛豫行为与结晶化学特性

彭 勇 丁士华* 宋天秀 王久石 徐 琴 吴小亮

(四川大学材料科学与工程学院, 成都 610039)

摘要: 采用固相合成法, Bi^{3+} 作施主掺杂 A 位, Cu^{2+} 作受主掺杂 B 位, 制备了 $\text{Ba}_{0.98}\text{Bi}_{0.02}(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03$) 陶瓷样品。借助 XRD、LCR 等研究了该陶瓷的结构与介电性能。结果表明: 当 $x=0.03$ 时, 陶瓷样品出现第二相。通过 GULP 模拟, 缺陷偶极子的稳定性从低到高依次为: $[2\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot} + \text{V}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot}]$ 、 $[2\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot} + \text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot}]$ 、 $[\text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot} + \text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$, 结合实验可知: 介电弛豫程度与晶体中缺陷偶极子的存在形式相关, 其中 $x=0.01$ 时, 晶体中以 $[2\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot} + \text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot}]$ 为主。随 Cu^{2+} 掺杂量的增加, 介电常数增加, 介电常数与 B 位键价和呈反比变化、与八面体 BO_6 的体积呈正比变化。

关键词: $\text{Ba}_{0.98}\text{Bi}_{0.02}(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ 陶瓷; 介电弛豫; 缺陷偶极子; 结晶化学

中图分类号: O614.53*2; O614.121; TM22

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)07-1400-07

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.197

Dielectric Properties, Relaxor Behavior and Crystal Chemistry Properties of $\text{Ba}_{0.98}\text{Bi}_{0.02}(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ Ceramics

PENG Yong DING Shi-Hua* SONG Tian-Xiu WANG Jiu-Shi XU Qin WU Xiao-Liang

(College of Materials Science & Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract: $\text{Ba}_{0.98}\text{Bi}_{0.02}(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03$) were prepared by conventional solid-state reaction methods. The effect of Bi^{3+} as donor doping in A-site and Cu^{2+} as acceptor doping in B-site on structure and dielectric properties were investigated by XRD, LCR and other techniques. The results revealed that when $x=0.03$, the second phase occurred. The order of the defect dipoles stability from low to high is $[2\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot} + \text{V}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot}]$, $[2\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot} + \text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot}]$, $[\text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot} + \text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$ by GULP. Combined with the experiments, the analysis shown that the relaxation degree were closely related to the variety of defect dipoles, when $x=0.01$, the defect dipoles $[2\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot} + \text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot}]$ were dominant. With increasing Cu^{2+} content, the dielectric constants increased, and the dielectric constants were inversely proportional to the bond valance sum of B-site and proportional to the varieties of octahedral BO_6 volume.

Key words: $\text{Ba}_{0.98}\text{Bi}_{0.02}(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ceramics; dielectric relaxation; defect dipoles; crystal chemistry

BaTiO_3 陶瓷具有典型的 ABO_3 钙钛矿结构, 由于其优良的铁电、压电、绝缘性能, 被广泛应用于陶瓷滤波器、晶界层电容器以及 PTC 热敏电阻器等电子器件中^[1-4]。纯 BaTiO_3 介质材料, 其居里温度偏高 (约 120 °C), 在室温下介电常数小, 从而影响其使用

性能, 目前, 许多研究^[5-9]集中在 BaTiO_3 基陶瓷材料体系的离子替代、非化学计量比等方面, 以期探索其结构与性能的关系, 而等价替代会在晶体内部引入大量缺陷, 如: 受主掺杂引入氧空缺; 施主掺杂引入阳离子空缺, 同时这也将晶体内部形成大量缺

收稿日期: 2012-12-27。收修改稿日期: 2013-01-30。

国家自然科学基金(No.11074203)、四川大学研究生创新基金(No.YCJJ201258)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: dshihua@263.net

陷团簇。Cha 等^[5]在研究 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{Mn}_y)\text{O}_{3-\delta}$ 陶瓷时发现: 杂质离子和氧空缺形成的缺陷簇只有在较高的温度下($>300\text{ }^\circ\text{C}$)才会发生分离, 在低温时, 带电荷的缺陷缔结在一起, 并把 $150\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 与 $400\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 的激活能差异归咎于缺陷簇 $[\text{Mg}_{\text{Ti}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ 和 $[\text{Mn}_{\text{Ti}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ 。通常, 这些缺陷簇可看作一对缺陷偶极子。关于缺陷偶极子对材料性能的影响, 科研工作者做了大量探索^[10]。Eichel 等^[11]在研究 Cu^{2+} 掺杂 PbTiO_3 陶瓷时发现: Cu^{2+} 较易进入 Ti 位, 因 Cu^{2+} 与最近位置氧空缺补偿易形成缺陷偶极子 $[\text{Cu}_{\text{Ti}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$, 而且与独立缺陷 $\text{Cu}_{\text{Ti}}^{\bullet}$ 、 $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 之间距离相比, 这种稳定的缺陷偶极子 $[\text{Cu}_{\text{Ti}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ 之间距离将减小 0.08 nm 。李等^[12]研究 BaTiO_3 晶体相变时表明介电特性可以通过改变偶极子偏转路径来实现。事实上, 实验^[13]也证实 BaTiO_3 陶瓷中, 缺陷偶极子沿自发极化的方向排列。晶体缺陷是决定陶瓷材料电学性能的主要因素, 缺陷浓度、类型、迁移率都会影响到材料的宏观性能^[14-16]。另一方面, 许多模型^[17-19] 被用来解释弛豫铁电性, 其中, Westphal 等^[17]提出: 铁电体弥散相变与成分波动引起的无规场有关。Chen 等^[20]认为: 偏心杂质离子、补偿电荷及二者缔结的缺陷偶极子均可以看作无规场的来源, 但至今尚不清楚微观存在的缺陷偶极子与宏观介电弛豫之间的关系。

在 BaTiO_3 基陶瓷中, 之前研究^[6-7]表明: Zr^{4+} 替代 Ti^{4+} 能降低居里温度, 而且介电峰值温度变宽; Langhammer^[8]采用 EPR 研究 Cu^{2+} 掺杂 BaTiO_3 陶瓷时, 发现 Cu^{2+} 进入 Ti 位; Bi_2O_3 添加到 BaTiO_3 陶瓷既可作掺杂物也可作为烧结助剂, 能有效降低烧结温度, 增加致密度, 增大介电常数(掺杂量不大于 $0.8\text{mol}\%$), 降低介电损耗^[9]。并且随着掺杂量的增加, 材料均表现出与铅基钙钛矿铁电体相似的弥散相变或弛豫特征。因此, 本实验以 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 为基础配方, 选用 $2\text{mol}\%$ 的 Bi^{3+} 作为施主掺杂在 A 位, 不同含量的 Cu^{2+} 作为受主掺杂在 B 位, 研究不等价替代引入的缺陷偶极子对介电弛豫的影响。同时, 采用键价理论方法, 探索了 A、B 位键价和与介电性能的关系。

1 实验与模拟

1.1 实验过程

以分析纯的 BaCO_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nd_2O_5 、 CuO 为原料, 采用传统固相陶瓷烧结工艺制备 $\text{Ba}_{0.98}\text{Bi}_{0.02}$

$(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03$, 简称 BBZT- x) 陶瓷样品。原料以去离子水为介质球磨 8 h , 经干燥、成型后, 在 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧, 保温 2.5 h , 然后二次球磨, 烘干过筛后加入 $7\text{wt}\%$ 的聚乙烯醇(PVA)水溶液作为粘结剂, 造粒后在 300 MPa 的压强下干压成 $\Phi 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的圆片, 置样品于 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 中排胶 5 h , 然后在烧结炉中以 $3\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速度升至 $1\,260\sim 1\,320\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结, 保温 2.5 h , 随炉冷却。烧结试样经磨光清洗、被银处理后, 在 $810\text{ }^\circ\text{C}$ 烧渗 10 min 。分别用于介电性能测试。

采用 DX-2500 型 X 射线衍射(XRD)仪进行物相分析(管电压 35 kV , 管电流 20 mA , X 射线源为 $\text{Cu K}\alpha_1$, $\lambda=0.1540\,56\text{ nm}$, 其中扫描速度为 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 测量范围 2θ 为 $20^\circ \sim 80^\circ$)、计算晶格常数; 采用 Agilent4284 型 LCR 仪测试样品介电性能, 测试频率范围为 $1\text{ kHz} \sim 1\text{ MHz}$, 测试温度范围为 $-30\sim 130\text{ }^\circ\text{C}$; 用 Sartorius 天平及附件测试样品在空气和蒸馏水的质量, 利用阿基米德原理对样品密度进行计算。

1.2 模拟方法

近些年, 原子模拟被广泛应用于材料科学领域, 尤其是含有钙钛矿结构的氧化物上, 在晶体缺陷化学的计算中, 本文采用 GULP 计算模拟软件^[21]。该软件是基于 Born 的离子晶体模型, 运用能够精确模拟含有晶格缺陷的 Mott-Littleton 方法, 采用相互作用经验势 buckingham:

$$V_{ij}(r_{ij}) = A e^{-r_{ij}/\rho} - \frac{C}{r_{ij}^6} \quad (1)$$

和 Dick 和 Overhauser 的 shell model:

$$\alpha = q^2/k \quad (2)$$

去预测各种本征、非本征缺陷能量, 其中, A , ρ 和 C 分别是 buckingham 的势参数, r_{ij} 为相互作用离子的间距, q 为壳层(shell)电量, k 为核(core)与壳层的弹性系数。计算中采用的势参数如表 1 所示。表 1 BBZT- x 陶瓷样品的势参数

2 结果与分析

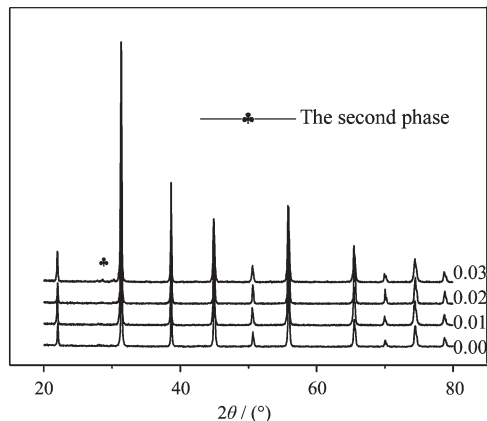
2.1 XRD 分析

图 1 为不同量 CuO 掺杂 BBZT- x 陶瓷样品的 XRD 图。由图 1 可知: 当 $x \leq 0.02$ 时, 各组分样品均形成单一四方 BaTiO_3 结构, 当 $x=0.03$ 时, 在接近 30° 的地方出现微量杂峰, 通过标定第二相为 BaBi_2O_4 , 说明 CuO 在 BBZT- x 陶瓷中的固溶度小于 3% 。

表 1 BBZT-*x* 陶瓷样品的势参数Table 1 Short-range potential parameters for BBZT-*x* ceramics samples

Interaction	<i>A</i> / eV	ρ / nm	<i>C</i> / (eV·nm ⁶)	Reference
O ²⁻ -O ²⁻	22 764.0	0.014 90	43.0	[22]
Ba ²⁺ -O ²⁻	1 214.4	0.035 22	8.0	[22]
Ti ⁴⁺ -O ²⁻	877.2	0.038 10	9.0	[22]
Zr ⁴⁺ -O ²⁻	1 608.1	0.035 09	0.0	[22]
Bi ³⁺ -O ²⁻	49 529.35	0.022 23	0.0	[23]
Bi ³⁺ -Bi ³⁺	24 224	0.032 84	0.0	[23]
Cu ²⁺ -O ²⁻	2 068.04	0.026 876	0.0	[24]

Species	<i>q</i> / e	<i>k</i> / (eV·nm ⁻²)	Reference
O ²⁻	-2.389	0.1841	[22]
Ba ²⁺	1.848	0.291	[22]
Ti ⁴⁺	-35.863	659.74	[22]
Bi ³⁺	-5.51	3.9555	[23]
Cu ²⁺	2	9 999.99	[24]

图 1 BBZT-*x* 陶瓷样品的 XRD 图Fig.1 XRD patterns of BBZT-*x* ceramics samples

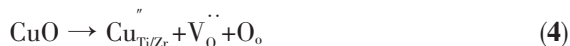
2.2 介电弛豫分析

图 2 为 CuO 掺杂 BBZT-*x* 陶瓷在不同频率的介电常数与温度的关系曲线。由图 2 可知：当掺杂量 $x=0.00$ 、0.02 及 0.03 时，均出现明显的弥散相变和频率色散，即介电峰在峰值介电常数对应的温度 T_m 附近宽化，并且随着频率的增加， T_m 向高温方向移动，即陶瓷 BBZT-*x* ($x=0.00$ 、0.02、0.03) 表现出弛豫铁电体的特征；当掺杂量 $x=0.01$ 时，随着频率的增加，介电峰向高温方向移动不明显，仅表现为弥散相变铁电体特征。

在正常铁电体、带有弥散相变的铁电体和弛豫型铁电体中均可用 Lorenz 型公式来描述相对介电常数的温度依赖性^[25]。采用 Lorenz 公式来描述介电

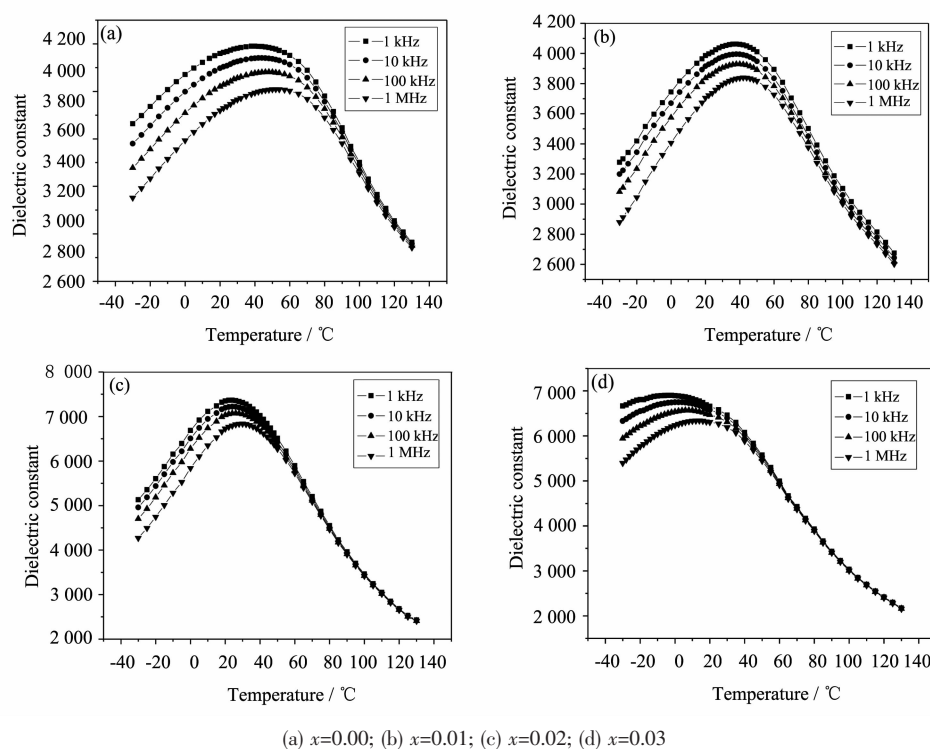
常数 ϵ_r 的温度依赖时^[26]发现：当 $x=0.01$ 时， ϵ_r 在介电峰值温度两侧几乎对称，而其他 3 组样品在峰值温度右侧的下降速度明显快于左侧，在陶瓷 BBZT-0.01 中只有明显的弥散现象，基本无弛豫现象，在陶瓷 BBZT-0.02 中有轻微的弛豫现象，其它 2 组均表现为强烈的弛豫性。

在固相反应中，Bi³⁺ 进入晶格占据 A 位替换 Ba²⁺，Cu²⁺ 占据 B 位替换 Ti⁴⁺/Zr⁴⁺，形成的缺陷补偿形式为：



由缺陷方程(3)、(4)式可知，晶体内部将可能存在 4 种缺陷形式，分别为： $\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot}$ 、 $\text{V}_{\text{Ba}}^{\prime\prime}$ 、 $\text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\prime\prime}$ 、 $\text{V}_0^{\cdot\cdot}$ 。为保持电中性，在 Coulomb 力的作用下，正负离子电荷相互吸引可能形成 3 种缺陷簇，分别为： $[\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot} + \text{V}_{\text{Ba}}^{\prime\prime}]$ 、 $[\text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\prime\prime} + \text{V}_0^{\cdot\cdot}]$ 、 $[\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot} + \text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\prime\prime}]$ 。

根据局域无规场理论，体系中的缺陷(包括缺陷簇)和价态差异必然引起局域无规场，Glinchuk 和 Stephanovich^[27]也指出：在铁电体中，点缺陷和膨胀中心均可导致无规场的产生。而局域无规场将引起局域晶格应变，据能量最低原理，体系为降低内应力，将在晶体内部自发形成极性纳米微区(PNRs)，该 PNRs 的出现将打破晶体内部的长程有序状态，制约 BBZT-*x* 陶瓷固溶体的铁电性，产生弥散相变，进而

图 2 BBZT- x 陶瓷样品的介电常数与温度的关系Fig.2 Temperature dependence of dielectric constant at various frequencies for BBZT- x ceramics samples

导致弛豫现象发生。一般情况下,晶体内部无规场越强,PNRs 密度越高,而无规场与晶体内部缺陷偶极子的形成密切相关^[20],因此,PNRs 的密度与晶体内部缺陷偶极子的存在形式有关,即介电弛豫现象与晶体内部缺陷偶极子存在形式有关。

为研究晶体内部缺陷偶极子的存在形式,首先,通过 GULP 模拟计算 Bi^{3+} 、 Cu^{2+} 进入晶格后的各种本

征、非本征缺陷能量,如表 2 所示;其次,讨论了缺陷簇 $[2\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot} + \text{V}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot}]$ 、 $[\text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot} + \text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$ 、 $[2\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot} + \text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot}]$ 的形成情况,设置计算模型时,缺陷簇分别由 $\text{V}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot}$ 、 $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ 、 $\text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot}$ 为缺陷中心再加上最近位置的取代离子 $\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot}$ 、 $\text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot}$ 、 $\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot}$ 组成,因此,缺陷簇 $[2\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot} + \text{V}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot}]$ 、 $[\text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot} + \text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$ 、

表 2 BBZT- x 陶瓷样品的本征缺陷和非本征缺陷能Table 2 Intrinsic and extrinsic defect energy for BBZT- x ceramics samples

Terms	$E_{\text{vac}}^{\text{O}^{2-}}$	$E_{\text{vac}}^{\text{Ba}^{2+}}$	$E_{\text{vac}}^{\text{Ti/Zr}^{4+}}$	$E_{\text{sub Ba}}^{\text{Bi}^{3+}}$	$E_{\text{sub Ti/Zr}}^{\text{Cu}^{2+}}$
Energy / eV	18.94	20.39	84.35	-27.28	54.03

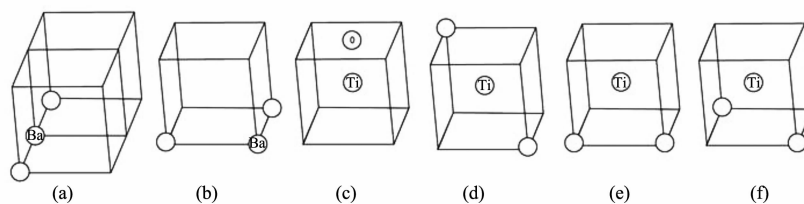


图 3 缺陷簇的微观结构示意图

Fig.3 Micro-structure models of defect clusters $[2\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot} + \text{V}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot}]$ (a, b); $[\text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot} + \text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$ (c); $[2\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot} + \text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot}]$ (d, e, f)

表 3 BBZT- x 陶瓷样品的缺陷簇能Table 3 Defect clusters energy for BBZT- x ceramics samples

Terms	$2\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot} + \text{V}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot}$		$\text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot} + \text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$	$2\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot} + \text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot}$		
Energy / eV	a	b	c	d	e	f
	-34.39	-33.97	71.78	-1.56	-1.43	-1.16

$[2\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot} + \text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot}]$ 在晶体中的存在形式分别为 2、1、3 种,缺陷簇模型如图 3 所示,其中圆圈代表 $\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot}$,圆圈加 Ba 代表 $\text{V}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot}$,圆圈加 O 代表 $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$,圆圈加 Ti 代表 $\text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot}$ 。各种缺陷簇的形成能如表 3 所示,由表 3 可知:缺陷簇 $[2\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot} + \text{V}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot}]$ 、 $[\text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot} + \text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$ 、 $[2\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot} + \text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot}]$ 的最小形成能分别为 -34.39、71.78、-1.56 eV;最后,对比研究了这 3 类缺陷簇的稳定性,通常,缺陷簇的稳定性用

$$E_{\text{binding-energy}} = E_{\text{defect-associate}} - E_{\text{isolated-defect}} \quad (5)$$

来描述,其中 $E_{\text{defect-associate}}$ 指缺陷簇能, $E_{\text{isolated-defect}}$ 指孤立点缺陷能。当 $E_{\text{binding-energy}}$ 为负值时,即缺陷簇稳定。由式(5)计算可知:这 3 类缺陷簇的 $E_{\text{binding-energy}}$ 分别为 -0.22、-1.19、-1.03 eV。因此,缺陷簇的稳定性从低到高依次为: $[2\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot} + \text{V}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot}]$ 、 $[2\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot} + \text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot}]$ 、 $[\text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot} + \text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$ 。

当掺杂量 $x=0.00$ 时,缺陷补偿方程如(3)式所示,晶体内部只存在缺陷簇 $[2\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot} + \text{V}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot}]$,伴随 Cu^{2+} 进入晶体,缺陷补偿方程(4)式也将发生,由上文缺陷簇 $[2\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot} + \text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot}]$ 比缺陷簇 $[2\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot} + \text{V}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot}]$ 稳定可知: Cu^{2+} 进入晶体引入的 $\text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot}$ 会打破缺陷簇 $[2\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot} + \text{V}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot}]$ 的稳定,形成缺陷簇 $[2\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot} + \text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot}]$,据电中性条件: $2\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot} + \text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot}$,说明当 $n_{\text{Bi}}:n_{\text{Cu}}=2:1$ 时,杂质离子进入晶体 A、B 位所形成的缺陷电荷达到平衡,即当 $x=0.01$ 时,施主掺杂与受主掺杂引入的缺陷电荷相互补偿,达

到平衡,由 Bi^{3+} 引入的补偿缺陷 $\text{V}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot}$ 浓度最低,随着掺杂量的继续增加,因缺陷簇 $[\text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot} + \text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$ 比缺陷簇 $[2\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot} + \text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot}]$ 稳定,即补偿缺陷 $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ 将随掺杂量的增加而增加。故 $x=0.00$ 时,补偿缺陷 $\text{V}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot}$ 浓度最高, $x=0.01$ 时,补偿缺陷 $\text{V}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot}$ 浓度最低,由价态差异与缺陷偶极子引起的无规场最弱,形成的 PNRs 密度最低,对体系长程有序的破坏程度最低,因此在测试频率下观察不到弛豫性,只表现为强烈的弥散性,而随着掺杂量继续增加($x>0.01$),晶体内补偿缺陷 $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ 也将增加,缺陷簇逐渐由以 $[2\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot} + \text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot}]$ 为主过渡到以 $[\text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot} + \text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$ 为主,无规场逐渐增强,其中在 $x=0.03$ 时, $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ 浓度达到最大,晶体内缺陷浓度增大,无规场最强,故陶瓷 BBZT-0.02 有轻微的弛豫现象,陶瓷 BBZT-0.03 有强烈的弛豫性。

2.3 结晶化学分析

键价理论方法被广泛应用于固态化学领域,尤其是钙钛矿氧化物中。据键价理论^[28-29],键价和、键价与键长的关系如下:

$$V_i = \sum_j v_{ij} \quad (6)$$

$$v_{ij} = \exp[(R_{ij} - d_{ij})/b] \quad (7)$$

其中, b 为常数 0.37, R_{ij} 为键价参数^[22],属经验常数, d_{ij} 为键长。在 BBZT- x 陶瓷,取 XRD 衍射峰对应的晶面指数(hkl)及角度(2θ)值,利用最小二乘法原理计算各个样品的晶格常数 a 、 c ,如表 4 所示。B 位

表 4 B 位阳离子与氧离子的平均键长

Table 4 Average bond length between B-site cations and oxygen ions

Samples	Lattice parameter		B-site	
	$a=b$ / nm	c / nm	$d_{\text{B-O1}}$ / nm	$d_{\text{B-O2}}$ / nm
0.00	0.402 66	0.403 09	0.201 55	0.201 33
0.01	0.406 56	0.392 95	0.196 48	0.203 28
0.02	0.402 79	0.403 36	0.201 68	0.201 40
0.03	0.403 11	0.403 88	0.201 94	0.201 56

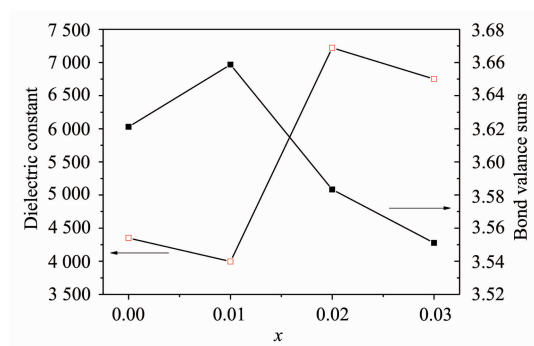


图 4 BBZT- x 陶瓷样品介电常数、B 位键价和与掺杂量的关系

Fig.4 Dielectric constant and B-site bond valence sums for BBZT- x ceramics samples as a function of doping content

离子与氧离子的平均键长仅决定于晶格常数 a, c , 即 $d_{\text{B-O1}}=c/2, d_{\text{B-O2}}=a/2$, 其中 $d_{\text{B-O1}}, d_{\text{B-O2}}$ 为 B 位离子与 2 种不同位置氧离子的平均键长, 计算结果如表 4 所示。

图 4 为 BBZT- x 陶瓷 T_m 处介电常数、B 位键价和与掺杂量的关系曲线(10 kHz)。由图 4 可知:(1)随着 Cu^{2+} 掺杂量的增加, B 位的键价和呈下降趋势。其中在 $x=0.01$ 时出现异常, 这可能与随着掺杂量的增加, 缺陷簇由 $[2\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot} + \text{V}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot}]$ 过渡到 $[2\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot} + \text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot}]$ 有关, 此时晶体内部的补偿缺陷 $\text{V}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot}$ 浓度最低, 即晶体内部空缺最少。(2)随着 Cu^{2+} 掺杂量的增加, 介电常数呈现上升趋势, 之前研究^[30]表明在 ABO_3 钙钛矿结构中, 介电常数的变化不仅与 A、B 位离子极化率有关, 还与 B 位的键价和 related, 随着 B 位键价和的减小, 键强减弱, 在 BBZT- x 陶瓷中, BO_6 八面体活动性增强, 即介电常数增加。其中, 在 $x=0.01$ 时, 介电常数与 B 位键价和同时出现异常, 因此, 虽无法定量描述介电常数与 B 位键价和的关系, 但可确定介电常数与 B 位键价和呈反比变化趋势。另一方面, 除以上影响介电常数的因素外, Ohsato^[31]指出介电常数变化还与八面体 BO_6 体积、倾斜程度有关, 由表 4 可知: 随着掺杂量的增加, BBZT- x 陶瓷晶格常数 a, c 增大, B-O 平均键长增加, 故介电常数与八面体 BO_6 的体积呈正比变化趋势。在 Ba 基钙钛矿中, A 位键价和约大于 2.05 或 B 位键价和约小于 3.7 时, BO_6 八面体不发生倾斜^[32], 因此 BO_6 倾斜对 BBZT- x 陶瓷的介电常数的影响可以忽略。(3)在 $x=0.03$ 时, 介电常数略有下降, 这与当掺杂量 $x=0.03$ 出现第二相有关。

3 结 论

(1) 采用固相反应法制备 $\text{Ba}_{0.98}\text{Bi}_{0.02}(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03$) 陶瓷样品, 其中 $x=0.03$ 时, 陶瓷样品出现第二相。陶瓷 BBZT-0.01 中只有明显的弥散现象, 基本无弛豫现象, 陶瓷 BBZT-0.02 中有轻微的弛豫现象, 而陶瓷 BBZT-0.00、BBZT-0.03 均表现为强烈的弛豫性。

(2) 介电弛豫程度与晶体内缺陷偶极子的存在形式有关, 随着 Cu^{2+} 掺杂量的增加, 晶体内缺陷偶极子的变化依次为: $[2\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot} + \text{V}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot}] \rightarrow [2\text{Bi}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot} + \text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot}] \rightarrow [\text{Cu}_{\text{Ti/Zr}}^{\cdot\cdot} + \text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$, 当 $x=0.01$ 时, 缺陷 $\text{V}_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot}$ 浓度最低, 无规场最弱, 陶瓷仅表现弥散相变特性。

(3) 随 Cu^{2+} 掺杂量的增加, 介电常数增加, 介电常数与 B 位键价和呈反比变化、与八面体 BO_6 的体积呈正比变化。

参考文献:

- [1] SUN Xiao-Hong (孙晓红), ZHENG Chun-Ming (郑春明), ZHANG Fu-Xiang (章福祥), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, *24*(1):93-97
- [2] Ahmad M M, Yamada K, Meuffels P, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *90*:112902(1)-112902(3)
- [3] HAO Su-E (郝素娥), WEI Yong-De (韦永德), WANG Jin-Fu (王进福), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**, *18*(10):1042-1044
- [4] DING Shi-Wen (丁士文), PAN Bin (潘彬), JIA Guang (贾光), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**, *28*(1):40-44
- [5] Cha S H, Han Y H. *J. Appl. Phys.*, **2006**, *100*:104102(1)-104102(4)
- [6] Hennings D, Schnell A, Simon G. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1982**, *65*(11):539-544
- [7] Ke S M, Fan H Q, Huang H T, et al. *J. Appl. Phys.*, **2008**, *104*:034108(1)-034108(7)
- [8] Langhammer H T, Muller T, Bottcher R, et al. *Solid State Sci.*, **2003**, *5*:965-971
- [9] Wu S H, Wei X S, Wang X Y, et al. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2010**, *26*(5):472-476
- [10] DU Gang (杜刚), LIANG Rui-Hong (梁瑞虹), LI Tao (李涛), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)* **2013**, *28*(2):123-130
- [11] Eichel R A, Erhart P, Traskenlin P, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, *100*:095504(1)-095504(4)

- [12] LI Xiao-Bing(李晓兵), ZHAO Xiang-Yong(赵祥永), WANG Yao-Jin(汪尧进), et al. *Acta Phys. Sin.(Wuli Xuebao)*, **2009**, **58**(6):4225-4229
- [13] Warren W L, Dimos D, Pike G E, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, **67**:1689-1691
- [14] LU Yu-Dong(陆裕东), WANG Xin(王歆), ZHUANG Zhi-Qiang(庄志强), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(7):1234-1237
- [15] ZHANG Si(张思), MA Ying(马颖), ZHOU Yi-Chun(周益春). *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)* **2012**, **27**(11):1169-1173
- [16] LIU Bai-Nian(刘柏年), MA Ying(马颖), ZHOU Yi-Chun(周益春). *Acta Phys. Sin.(Wuli Xuebao)*, **2010**, **59**(5):3377-3383
- [17] Westphal V, Kleemann W. *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, **68** (6): 847-850
- [18] Setter N, Cross L E. *J. Appl. Phys.*, **1980**, **51**:4356-4360
- [19] Cross L E. *Ferroelectrics*, **1987**, **76**:241-267
- [20] Chen X B, Hui R, Zhu J, et al. *J. Appl. Phys.*, **2004**, **96**(10): 5697-5700
- [21] Gale J D. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997**, **93**(4):629-937
- [22] Lewis G V, Catlow C R A. *J. Phys. Chem. Solids*, **1986**, **47** (1):89-97
- [23] Pirovano C, Islam M S, Vannier R N, et al. *Solid State Ionics*, **2001**, **140**:115-123
- [24] Zhang X, Catlow C R A. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **1992**, **1**:45-52
- [25] Ke S M, Fan H Q, Huang H T, et al. *App. Phys. Lett.*, **2008**, **93**(11):112906(1)-112906(3)
- [26] WANG Jiu-Shi(王久石), DING Shi-Hua(丁士华), SONG Tian-Xiu(宋天秀), et al. *J. Chinese Ceram. Soc.(Guisuanyan Xuebao)*, **2011**, **39**(6):946-952
- [27] Glinchuk M D, Stephanovich V A. *J. Phys.: Condens. Matter*, **1994**, **6**:6317-6328
- [28] Brown I D, Shannon R D. *Acta Cryst.*, **1973**, **A29**:266-282
- [29] Brese N E, O'Keeffe M. *Acta Cryst.*, **1991**, **B47**:192-197
- [30] Kim E S, Yoon K H. *J. Euro. Ceram. Soc.*, **2003**, **23**:2397-2401
- [31] Ohsato H. *J. Euro. Ceram. Soc.*, **2001**, **21**:2703-2711
- [32] Park H S, Yoon K H. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2001**, **84** (1):99-103