

Dielectric Effect of Distributed Curie Temperature in a Model of Cubic Core-Shell Grain

Jing Wu¹, Wanqiang Cao², Xunzhong Shang^{2*}

¹School of Physics and Electronic Science, Hubei University, Wuhan

²Hubei Collaborative Innovation Center for Advanced Organic Chemical Materials, School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan

Email: xzshang@hubu.edu.cn

Received: Jul. 15th, 2014; revised: Aug. 14th, 2014; accepted: Aug. 25th, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

A model of cubic core-shell grain with the distribution of the Curie temperature is proposed for simulation of the polyhedron core-shell structure to obtain the size related dielectrics. When the shell is a very thin layer with low dielectric constant, the shell has the grain-size effect: dielectric constant decreases and the peak moves to low temperature. When the shell is thick with different dielectric peak from the core one, the contribution of the core to the dielectric constant is a linear relation to the square of its size. The distribution of the Curie temperature will move dielectric peak to high temperature with dropping dielectric constant, and the temperature relation of impermeability in paraelectric phase can not be expressed by the power-law. Ferroelectrics will have high stability of relation of dielectric constant with temperature for the combination of the shell in linear distribution and the core in Gaussian distribution. It is the square of spontaneous polarization in ferroelectrics that has the same function as dipole in dielectrics for contribution to the complex dielectric constant, and therefore a temperature dependent dielectric loss of the distribution of the Curie temperature is derived.

Keywords

Ferroelectric Transition, Polarization, Dielectric Constant

立方核壳晶粒模型的分布介电效应

吴 静¹, 曹万强², 尚勋忠^{2*}

*通讯作者。

¹湖北大学物理学与电子科学学院, 武汉

²湖北大学材料科学与工程学院, 有机化工新材料湖北省协同创新中心, 武汉

Email: xzshang@hubu.edu.cn

收稿日期: 2014年7月15日; 修回日期: 2014年8月14日; 录用日期: 2014年8月25日

摘要

用立方晶粒模型模拟多面体核壳结构, 得到了有效介电常数与核壳尺寸的关系。当壳层为极薄的低介电常数时, 该关系表现为晶粒尺寸效应: 介电峰移向低温及介电常数下降; 当壳层较厚且核与壳介电常数峰不同时, 核对介电常数的贡献为其尺寸平方比相关的线性叠加关系。二阶铁电相变时, 分布的居里温度会使介电峰向高温移动, 同时介电常数减小; 分析结果发现: 其顺电相介电隔离率的温度关系不能用幂律表示。壳层居里温度的线性分布与核的高斯分布结合能够得到较为平稳的介电常数温度关系。认为铁电体极化强度的平方相当于偶极子的作用, 利用偶极子复介电常数关系, 导出了分布式铁电相变的损耗温度关系。

关键词

铁电相变, 极化强度, 介电常数

1. 引言

由于铁电体具有优良的铁电、压电和介电性能而被广泛地用于通信系统、多层陶瓷电容器(MLCCs)、印刷电路嵌入电容和致动器[1]-[4]。高温介电稳定特性是应用的一个重要标准, 特别是部分日常及汽车电子器件要求在 150℃以下具有良好的温度稳定性。近十年来, 各种晶粒改性技术[5] [6]、晶粒尺寸控制技术[7]-[9]、掺杂和成份梯度陶瓷技术被广泛地尝试, 积累了大量的实验结果并取得了显著的成效[10]-[12]。元器件微型化的快速发展, 要求陶瓷有更细小的核壳微结构的晶粒, 且微壳为可控的杂质梯度掺杂[12]。然而实验发现: 晶粒的微型化会使铁电性降低, 介电常数下降及居里温度受大比表面的复杂影响而变化。因此, 从更切合实际的模型和最基础的物理原理出发, 探讨各种因素对铁电性的影响无疑具有重要的实际意义。

Papet[13]研究了尺寸在 300 and 600 nm 的致密陶瓷, 根据观测到的缺陷在陶瓷体内的迁移提出了纳米晶粒表面存在极薄的低介电常数死层的概念, 提出了相关的球形介电模型, 认为两相的体积比对介电常数的峰值有如下影响:

$$1/\varepsilon_{\max} = (V_{\text{shell}}/\varepsilon_{\max \text{ core}} + V_{\text{core}}/\varepsilon_{\max \text{ shell}})/V_{\text{shell}} \quad (1)$$

由于接近晶界存在缺陷等低极化能力的区域, 经典的两相混合为其各自介电常数的对数关系之和:

$$\ln(\varepsilon_{\max}) = V_{\text{shell}} \ln(\varepsilon_{\max \text{ shell}}) + V_{\text{core}} \ln(\varepsilon_{\max \text{ core}}) \quad (2)$$

尽管上述两个关系常被人们引用, 但均以球形模型为基础, 介电常数的计算是从体内到表面, 而实际测试是从表面一端到另一端。因此, 必须考虑符合测试条件的模型, 并导出相关结论才能更满意地说明实验结果。

我们已经在核壳结构对介电性能影响的定性分析[14]、二阶相变的分布函数应用[15]及铁电相变的损

耗[16]方面做了初步的探索。由于现有的球形晶粒模型仅适用于纳米颗粒体系,难以描述紧密排列的多边形晶粒构成的陶瓷体系。为此本文提出了立方晶粒模型,用于近似实验观测到的多边形构成的晶粒,并将此模型与上述三者有效结合,系统地分析了晶粒中高斯分布杂质的介电和极化效应;晶界及纳米晶粒的薄壳层效应,宽壳层线性和平均分布杂质的介电及损耗效应。

2 立方核壳结构晶粒模型

2.1. 立方晶粒模型

立方晶粒或类似的多边体不仅可以较好地占满整个空间,也能够与电极紧密接触,符合陶瓷体晶粒之间紧密排列的实际状况,同时也便于计算核壳结构晶粒的有效介电常数。设晶粒的外尺寸长为 L ,核的尺寸为 d ,核占整个晶粒的一维尺度比为 $\rho = d/L$,核与壳的介电常数分别为 ϵ_{core} 和 ϵ_{shell} ,则整个晶粒的有效介电常数 ϵ 为:

$$\epsilon = \frac{\rho^2 \epsilon_{\text{core}} + \epsilon_{\text{shell}} (1 - \rho^2)}{\rho + (1 - \rho) \left[(1 - \rho^2) + (\epsilon_{\text{core}} / \epsilon_{\text{shell}}) \cdot \rho^2 \right]} \quad (3)$$

当纳米晶粒存在死层时,其壳的厚度极小, ρ 近似为1,壳与核介电常数的比值也为小量,因此(3)式可以简化为:

$$\epsilon = \frac{\rho^2 \epsilon_{\text{core}}}{1 - \rho^2 + \rho^3 + (1 - \rho) \rho^2 \cdot (\epsilon_{\text{core}} / \epsilon_{\text{shell}})} \approx \frac{1}{1/\epsilon_{\text{core}} + (1 - \rho)/\epsilon_{\text{shell}}} \quad (4)$$

当晶粒处于顺电相时,接近相变温度的核的介电常数满足居里定律 $1/\epsilon = a_0 (T - T_c)$ 。将其代入(4)式,可以得到如下结论:

$$\epsilon = \frac{1}{\alpha_0 [T - T_c + \theta]}, \quad \theta = \frac{1 - \rho}{\alpha_0 \epsilon_{\text{shell}}} \quad (5)$$

其中, $a_0 = 1/C$, C 是居里常数。从(5)式可以看出,实际测量的介电常数峰比居里温度要低, θ 表示两者之差,它依赖于壳层厚度和壳层介电常数的大小。壳层厚度越大且介电常数越小时,测量得到的介电峰与居里温度的偏离会越大。此结论与Papet所导出的(1)式相比,壳层占的比例较大(长度比与体积比的差别),与Emelyanov等人利用球形有效场得到的结论也完全相同[17],但表达形式更为简洁。按照姚熹院士对畴边界的解释(见致谢),(5)式的物理原理可以理解为:在畴的表面,因热激活效应及偶极子间相对弱的相互作用使偶极子并非完全平行排列,处于相对高的能量状态,对电场的响应相对较弱[18],对介电常数的贡献也相对较小, θ 的增大导致居里温度和介电常数的下降。与钛酸铅系材料相比,这种尺寸效应在钛酸钡基材料中更为明显[19][20]。如果考虑制备铁电材料时从晶粒外进行掺杂扩散,很容易形成较厚的壳层,且壳层的温度变化不同于晶粒内部,考虑两者较为近似时,(3)式可以简化为:

$$\epsilon = \rho^2 \epsilon_{\text{core}} + \epsilon_{\text{shell}} (1 - \rho^2) \quad (6)$$

与经典的(2)式相比,(6)式更能直接地反映介电常数在整个温区的变化规律,且更容易从实验结果导出壳层的介电性质。由于厚的铁电壳层是由掺杂物从外向里扩散形成的,是一种不均匀的浓度梯度。另外,对于达到 μm 量级的晶粒来说,体内的成份也是不完全均匀的,因此,必须用相应的分布函数描述。

2.2. 分布居里温度对介电常数和极化的影响

杂质在晶粒内的掺杂会因随机涨落而发生不均匀的现象。烧结温度越高,离子扩散导致的均匀性也

越高。最早的弛豫铁电体的理论就是基于成份的随机涨落而提出的，这种分布一般用高斯函数描述。另外，各种物质的原料在混合后的烧结过程中，是从表面扩散到体内逐渐均匀的，这种扩散形成的掺杂分布表现为从表面到体内的浓度梯度。特别是目前实验中大量采用的纳米核壳技术及大颗粒核壳形成技术均会导致表面浓度梯度的形成，理论上服从指数关系，而实际上常用线性函数近似。由于大多数元素在陶瓷体内的掺杂会导致居里温度与成分的线性变化，因而在理论上可以用居里温度的分布对介电特性进行描述和计算。

二阶相变时，居里温度的高斯函数可以表示成[15]：

$$f(T_c) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta T_c} \exp\left[-\frac{(T_c - T_{c0})^2}{2\Delta T_c^2}\right] \quad (7)$$

其中， T_{c0} 为分布中心， ΔT_c 为分布宽度，铁电相与顺电相的介电隔离率和总介电隔离率可以分别表示为：

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = \frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} = \frac{1}{\varepsilon} = \alpha_0 (T - T_{c0}) [2 - 3F(T)] + \frac{3\Delta T_c}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(T - T_{c0})^2}{2\Delta T_c^2}} \quad (8)$$

根据(8)式可以得出不同分布宽度时的介电常数与极化强度如图 1 所示。

在图 1 中，介电隔离率和极化强度平方含有分布宽度为 0 的直线，表示极限情况。各曲线向低温和高温方向的变化最终都趋向这两条直线。由于分布对曲线的变化影响较大，高温段的曲线不能用幂律表示，即 Smolenski 的二阶相变成份起伏公式在理论上是不成立的，对实验结果的拟合与幂律相符是由于其它因素引起的，而不是成份的起伏。

介电常数的变化和峰值随温度的移动往往反映了铁电体内部的物理机理。图 1(b) 显示出介电常数分布宽度的增加会导致介电常数的下降和介电峰移向高温。(8)式的计算证明：峰移动的温度距离与居里温度的分布宽度成正比。其机理是：由于自发极化强度的出现，使铁电相介电常数随温度的下降比顺电相快一倍。另外，无掺杂时晶粒的尺寸效应也会对介电峰和大小有类似的影响：晶粒尺寸减小时，介电峰下降，并移向低温。因此，从介电峰的移动方向可以相关机理。一阶铁电相变的自发极化对介电常数的影响更大，峰移动的温度距离也更明显。例如：铁电陶瓷微量掺杂的 Ca 和 Bi 所形成的一阶相变体，介电峰可以明显观察到移向高温，而元素的替代效应和缺陷效应往往难以解释。

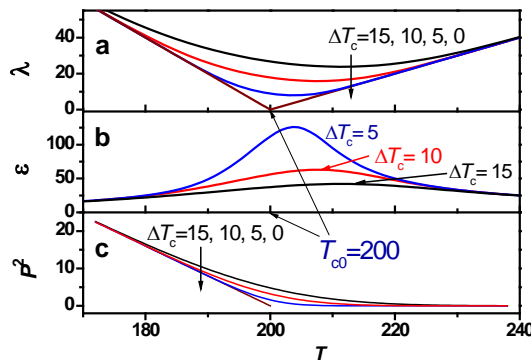


Figure 1. Under the conditions of different distribution width in the second order phase transition (a) Dielectric impermeability, (b) Dielectric constant, (c) Relation of squared polarization with temperature. In the numerical simulation for Eq. (8) $T_{c0} = 200$, $\alpha_0 = 0.001$, $\alpha_0/\beta = 0.8$

图 1. 不同分布宽度条件下二阶相变的(a) 介电隔离率，(b) 介电常数和(c) 极化率平方随温度的变化关系。(8)式的数值模拟中 $T_{c0} = 200$, $\alpha_0 = 0.001$, $\alpha_0/\beta = 0.8$

铁电晶粒形成过程中掺杂物从表面向体内的扩散渗透形成了浓度的指数减少，当烧结温度足够高及保温时间足够长，会形成较为均匀的分佈或高斯分佈。通过限制烧结时的元素扩散，可控制晶粒壳层的厚度形成核壳结构，其浓度分佈近似为线性，相应的居里温度也为线性分佈。设晶粒体内的居里温度为 $T_{c0} = 200$ ，表面掺杂较高的杂质形成了低居里温度，设为100。归一化的线性分佈函数可以导出为 $f(T_c) = 2 \times 10^{-4} \times (200 - T_c)$ 。通过类似于(8)式的推导，可以得到如图2(a)所示的结果。

为了制备具有较高温度稳定性的铁电陶瓷，报道过各种均匀分佈掺杂的实验研究，即不同比例杂质掺杂后先预烧出晶粒，在保持晶粒完整性的条件下压片，在较低的烧结温度通过抑制晶粒间的扩散而形成陶瓷。设居里温度在 100 到 200 均匀分佈，归一化的分佈函数为 $f(T_c) = 0.01$ 。推导得出的结论如图 2(b)所示，其曲线为温度的二次函数。因此，在设计高温稳定性铁电陶瓷时，成份比例应该是中间大两边小的抛物线关系。核壳结构具有更加稳定的介电温度关系：图 2(a)和图 2(b)的曲线 2 比较可以发现，居里温度线性分佈有更好的效果。

2.3. 分佈居里温度对介电损耗的影响

由于铁电体中介电常数的定义为微分电容率，偶极子相关的效应常用极化率的平方 (P^2) 表示，如铁电性相关尺寸参量为 $c/a - 1 = kP^2$ ， k 为电致伸缩系数相关参量[21]。通过图 1(a)和图 1(c)在铁电相的比较可以发现，介电隔离率与极化强度平方的温度变化一致。另外，偶极子对介电常数的贡献表现为复数形式： $\varepsilon^*(\omega) \sim \varepsilon_0(1+i\omega\tau)^{-1}$ ，相应的介电隔离率为： $\lambda^*(\omega) \sim \lambda_0(1+i\omega\tau)$ 。二阶铁电相变的铁电和顺电相介电隔离率分别为[22]：

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{ferro}} &= \alpha_0(T - T_0) + 3\beta P^2 \\ \lambda_{\text{para}} &= \alpha_0(T - T_0) \end{aligned} \quad (9)$$

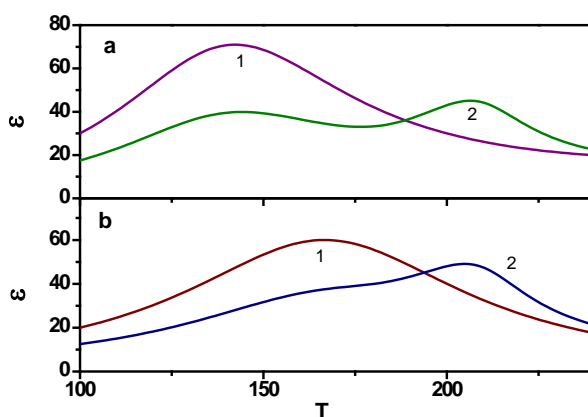


Figure 2. Influence of Curie temperature distribution with core-shell structure on the dielectric constant in cubic model. (a) Curve 1 is result of a linear distribution of the Curie temperature; curve 2 is a result of distribution of Curie temperatures in linear shell and gaussian core with $\Delta T_c = 10$ and $\rho^2 = 0.5$; (b) Curve 1 is result of a uniform distribution of the Curie temperature; curve 2 is a result of distribution of uniformed shell and gaussian core with $\Delta T_c = 10$ and $\rho^2 = 0.5$

图 2. 立方模型中分佈居里温度与核壳结构对介电常数的影响。(a) 曲线 1 为居里温度线性分佈；曲线 2 为居里温度线性分佈的壳与高斯分佈的核在 $\Delta T_c = 10$ 及 $\rho^2 = 0.5$ 时的结果；(b) 中的曲线 1 为居里温度均匀分佈；曲线 2 为居里温度均匀分佈的壳与高斯分佈的核在 $\Delta T_c = 10$ 及 $\rho^2 = 0.5$ 时的结果

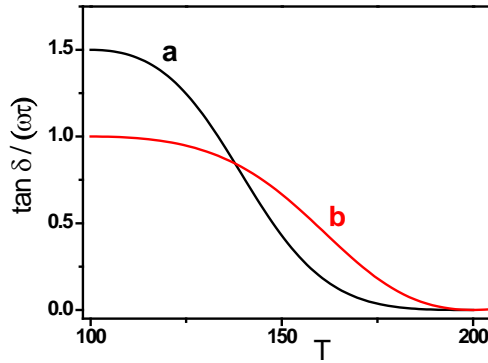


Figure 3. Relation of dielectric losses with the Curie temperature in (a) linear distribution, (b) uniformed distribution

图 3. 线性分布(a)和均匀分布(b)居里温度时的损耗温度关系

考虑电场作用下偶极子的上述滞后效应所产生的复数形式，因而有：

$$\lambda = \alpha_0(T - T_0) + 3\beta P^2(1 + i\omega\tau) \quad (10)$$

(10)式对应的损耗只出现在铁电相，其表达式为

$$\tan\delta = \frac{3\beta P^2 \omega\tau}{\alpha_0(T - T_0) + 3\beta P^2} \quad (11)$$

在居里温度为线性和均匀分布的条件下，得到的损耗如图3所示。

由于线性分布居里温度时低居里温度所占比例较大，因此其介电峰在较低温度，损耗也以低温为主。值得注意的是，损耗的单位为 $\omega\tau$ ， τ 的性质与自发极化时的偶极子相关， ω 与测试频率相关。由此可以解释钛酸锶钡陶瓷在应用上(如热释电红外探测成像)将居里温度调整在0度附近，实际工作区域的损耗极小。然而，在梯度薄膜的应用中，应该考虑自发极化的梯度分布效应增大自由能的效应[23]。

3. 结论

立方晶粒模型得到了多面体核壳结构晶粒中核与壳对介电常数的贡献关系。当存在极薄的低介电常数壳层时，表现为常见的晶粒尺寸效应：介电峰移向低温的同时介电常数下降。当壳层较厚且两者的介电常数峰不同时，核对介电常数的贡献为其尺寸平方比相关的线性叠加关系，不同于球形模型得到的体积比相关的线性叠加关系。

分布的居里温度对二阶相变铁电体的介电常数和极化有重要影响。居里温度向高温移动的距离与分布宽度成正比，同时介电常数减小。分布的居里温度会使介电峰向高温移动，同时介电常数减小，其顺电相介电隔离率的温度关系不能用幂律表示。壳层的居里温度分布为线性和均匀关系时，介电常数会出现温度三次方和二次方的峰值。其中线性分布与核的高斯分布结合能够得到较为平稳的介电常数温度关系。

铁电体的铁电性和介电常数实部与极化强度的平方相关，当其虚部也为相同关系时，利用偶极子复介电常数关系，导出了铁电相变时损耗的温度关系和居里温度分布时的损耗温度关系。上述二阶相变铁电体的研究结果对铁电体介电性能的应用有重要的意义。

基金项目

国家自然科学基金(11175062)。

参考文献 (References)

- [1] Haertling, G.H. (1999) Ferroelectric ceramics: History and technology. *Journal of American Ceramic Society*, **82**, 797-818.
- [2] Lacourse, B.C. and Amarakoon, V.R.W. (1995) Characterization of the firing schedule for positive temperature coefficient of resistance BaTiO₃. *Journal of American Ceramic Society*, **78**, 3352-3356.
- [3] Cheng, H.-F., Lin, T.-F., Hu, C.-T., et al. (1993) Effect of sintering aids on microstructures and PTCR characteristics of (Sr_{0.2}Ba_{0.8})TiO₃ ceramics. *Journal of American Ceramic Society*, **76**, 827-832.
- [4] Ho, I.-C. and Hsieh, H.-L. (1993) Influence of potassium on preparation and performance of PTC resistors. *Journal of American Ceramic Society*, **76**, 2385-2388.
- [5] Cao, W.Q. and Chen, W. (2014) Dielectric properties of Y₂O₃ donor-doped Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, **143**, 676-680.
- [6] Kim, C.H., Park, K.J., Yoon, Y.J., et al. (2008) Role of yttrium and magnesium in the formation of core-shell structure of BaTiO₃ grains in MLCC. *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 1213-1219.
- [7] Wang, X.H., Chen, R.Z., Gui, Z.L., et al. (2003) The grain size effect on dielectric properties of BaTiO₃ based ceramics. *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials*, **99**, 199-202.
- [8] Arlt, G., Hennings, D. and With, G. (1985) Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics. *Journal of Applied Physics*, **58**, 1619-1625.
- [9] Shakh, A.S., Vest, R.W. and Vest, G.M. (1989) Dielectric properties of ultrafine grained BaTiO₃. *IEEE Transactions on Ultrasonic Ferroelectrics and Frequency Control*, **36**, 407-412.
- [10] Kishi, H., Kohzy, N., Iguchi, Y., et al. (2000) Study of occupational sites and dielectric properties of Ho-Mg and Ho-Mn substituted BaTiO₃. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1—Regular Papers Short Notes & Rev*, **39**, 5533-5537.
- [11] Li, B., Zhang, S., Zhou, X., Wang, S. and Chen, Z. (2007) Preparation of BaTiO₃-based ceramics by nanocomposite doping process. *Journal of Materials Science*, **42**, 2090-2096.
- [12] Wada, N., Hiramatsu, T., Tamura, T. and Sakabe, Y. (2008) Investigation of grain boundaries influence on dielectric properties in fine-grained BaTiO₃ ceramics without the core-shell structure. *Ceramics International*, **34**, 933-937.
- [13] Papet, P., Dougherty, J.P. and Shrout, T.R. (1990) Particle and grain size effects on the dielectric behavior of the relaxor ferroelectric Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃. *Journal of Materials Research*, **5**, 2902-2909.
- [14] 舒明飞, 尚玉黎, 陈威, 曹万强 (2012) 核壳结构对弛豫铁电体介电行为的影响. *物理学报*, **17**, Article ID: 177701.
- [15] 尚玉黎, 舒明飞, 陈威, 曹万强 (2012) 钛酸钡基施主掺杂弛豫铁电体介电弥散的唯象分析. *物理学报*, **19**, Article ID: 197701.
- [16] 甘永超, 曹万强 (2013) 铁电相变中极化与介电性的随机场效应. *物理学报*, **12**, Article ID: 127701.
- [17] Emelyanov, A.Y., Pertsev, N.A., Hoffmann-Eifert, S., Böttger, U. and Waser, R. (2002) Grain-boundary effect on the curie-weiss law of ferroelectric ceramics and polycrystalline thin films: Calculation by the method of effective medium. *Journal of Electroceramics*, **9**, 5-16.
- [18] 屈少华, 曹万强 (2014) 球形无规键无规场模型研究弛豫铁电体极化效应. *物理学报*, **4**, Article ID: 047701.
- [19] Chen, X.Q. and Fang, C. (2013) Study of electrocaloric effect in barium titanate nanoparticle with core-shell model. *Physica B: Condensed Matter*, **415**, 14-17.
- [20] Fang, C., Zhou, D.X. and Gong, S.P. (2011) Core-shell structure and size effect in barium titanate nanoparticle. *Physica B: Condensed Matter*, **406**, 1317-1322.
- [21] Zhao, Z., Buscaglia, V., Vivian, M., Buscaglia, M.T., Mitoseriu, L., Testino, A., et al. (2002) Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics. *Physics Review B*, **70**, Article ID: 024107.
- [22] 钟维列 (1996) 铁电物理学. 科学出版社, 北京, 73.
- [23] Bratkovsky, A.M. and Levanyuk, A.P. (2005) Smearing of phase transition due to a surface effect or a bulk in homogeneity in ferroelectric nanostructures. *Physics Review Letters*, **94**, Article ID: 107601.