

粉料铁电相变的介电效应*

丘翠环¹, 熊正烨², 陈 敏², 李景德²

(1. 广东药学院物理教研室, 广州 510224; 2. 中山大学物理系, 广州 510275)

摘 要: 用3种不同方法测量了钛酸钡细粉料在铁电相变过程中表观介电常数的变化. 若粉料是在室温加工制成的, 则升温通过铁电至顺电相变时, 可观察到显著的介电峰. 但只要粉料经历过一次冷却引起的顺电至铁电相变, 则以后无论是升温或冷却所出现的相变, 用频域测量都永远不能再观察到介电峰.

关键词: 钛酸钡; 铁电相变; 尺寸效应

中图分类号: O4282.4 **文献标识码:** A

钛酸钡单晶在室温为四方铁电相, 温度高于 120 °C 时转变为立方顺电相. 近年出现纳米尺寸粉料后认为钛酸钡粉粒有一个临界尺寸, 约 40 nm; 更小的微晶粒在室温也是立方顺电相, 不存在铁电相^[1]. 研究微晶粉料的尺寸效应成为热门问题. 本文介绍的是研究微晶介电尺寸效应的部分工作.

用由常规陶瓷工艺的固相反应法制成的钛酸钡粉料压块, 在室温粉碎球磨成粒度约 0.1~0.5 μm 的粉料, X 光分析得到的 (002) 峰出现明显的双峰, 表明样品在室温下为四方铁电相. 同一批粉料用三种不同方法做成样品, 以 10 kHz 至 1 MHz 正弦讯号作介电测量. 因为晶粒在电极间的占空比很难控制, 得到的只是无具体意义的表观介电常数; 故直接用含粉料的电容器电容 C 和损耗 $\text{tg } \delta$ 来说明结果. 第一种样品 a 是用干粉料填满样品架两电极之间的空间; 当极间无粉料时 $C_0 = 24.4 \text{ pF}$, $\text{tg } \delta \leq 0.001$. 第二种样品 b 是同样品 a 装料后, 再用标号为 100 cs 的硅油渗入粉料之中以隔离其吸附空气中的水气. 当电极间无粉料而充满硅油时电容为 43.6 pF, $\text{tg } \delta \leq 0.001$. 第 3 种样品 c 是用约 1 ton/cm^2 的压力将粉料压成干片, 在两面加金属电极制成电容器. 三种样品到结果基本一致.

图 1 是一些测量结果. 其中, 曲线 BT-4 是样品 b 测得的电容量在 30~150 °C 范围内的变化, 箭头指出了升温或降温的方向. 因为测量每隔 4 °C 就有一个点, 测点密布成为光滑曲线, 为清楚起见没有将测点描出. 新样品第一次升温时 C 在 100 °C 附近出现很高的峰值, 高于 120 °C 后下降至峰值约 1/5. 因为在此温区硅油的介电常数几乎不变, 故此电容峰只可能是粉料的变化所引起的. 当样品升温至 150 °C 后再连续降至室温, 降温过程却完

* 基金项目: 中山大学青年教师科研启动基金资助项目

收稿日期: 2000-06-29; 作者简介: 丘翠环 (1964~), 女, 讲师; 通讯联系人: 熊正烨.

全看不到粉料的顺电至铁电相变引起的电容峰. 样品在室温放置约一星期后再测量, 发现无论是升温或降温, C 随温度 t 的变化均成为一条完全确定的直线. 测量电压峰值为 1 V, 温度变化也不至太高; 测量过程不可能引起晶粒的任何化学反应. 但经历一次升降温后, 介电测量再也看不见铁电相变所引起的响应了. 而从晶粒的结构和尺寸判断, 在室温至 150 °C 之间的相变仍是存在的.

图 1 是曲线 BT-5 是样品 a 测得的结果. 虽然第 2 次升温 $C(t)$ 曲线仍可觉察到相变引起的介电峰, 要经 2 次热循环才能得到稳定的 $C(t)$ 直线; 但经第一次升降温后 C 随 t 的变化已很微小, 其结果和 BT-4 很类似. 用压片的第 3 种方法制成的样品测得的结果也类似于 BT-4 和 BT-5, 这里不再给出. 曾经在样品制成后先作室温至 150 °C 的循环热处理再作电容测量, 每次升或降温速率约 1 °C/min. 这时的 $C(t)$ 关系已成一直线, 无相变峰出现. 但是, 将经过升降温测量确证无介电峰的粉料从样品盒中取出, 在研钵中研磨 2 h 后再装回样品盒测量, 又可观察到相变引起的介电峰; 参见图 1 的曲线 BT-9.

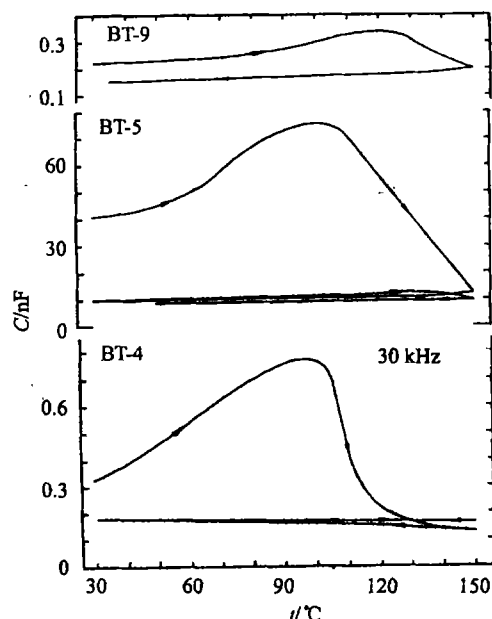


图 1 钛酸钡粉料的介电性

图 2 示出上述测量中得到的损耗 $\lg \delta$ 随测量过程的变化; 同样地用箭头指明了过程的方向. 未曾经历过顺电相的室温下制成的粉料, $\lg \delta > 1$; 这是惊人地大的值. 经历过顺电至铁电相变后, $\lg \delta$ 的室温值可减小近 2 个数量级; 并逐渐达到稳定地随 T 指数上升. 类似于图 1, BT-4 (样品 b) 曲线的变化较平稳; BT-5 (样品 a) 则会大起大落. 在 150 °C 的顺电相, BT-5 竟可在温度不变情况下约 15 min 内下降 1 个数量级. 经历第一个热循环回到室温后, BT-5 在 1 d 内 $\lg \delta$ 又可增大至约 4 倍. 经 2 次热循环后, $\lg \delta$ 才能逐渐达到随温度的稳定变化. 样品盒用 3 mm 厚的黄铜制成, 边缘用聚四氟乙烯封闭, 用螺杆夹紧; 使盒内粉料基本和空气隔离. 故 $\lg \delta$ 的变化只能是盒内粉料本身的变化所引起.

图 1 和图 2 的结果表明, 样品中粉粒在其平衡位置附近是可以运动的. 在起始铁电相, 粉粒在交变电场作用下的来回小角度转动的摩擦造成很大损耗; 另外, 粉粒在常温下也会吸收部分水气, 水气含量高, 损耗也大.

BT-5 (样品 a) 第一次升温至 150 °C 时, 粉粒虽已转变为顺电相, 晶粒表面原有的铁电屏蔽电荷未能完全消失而使之保持极性. BT-5 曲线在 150 °C 上 $\lg \delta$ 的恒温下降正是屏蔽电荷逐渐消失的过程的具体表现. BT-5 样品是干粉粒, 相邻粉粒不易达到互相适应的平衡位置和取向角; 故要经多于一次热循环才能给出稳定的测量结果. BT-4 样品渗入的硅油起了润滑作用, 故测量结果容易达到稳定. 在常温下放置, BT-5 的 $\lg \delta$ 会有些升高, 估计是吸附了水气的缘故, BT-4 的 $\lg \delta$ 没有升高, 这是因为硅油对水气有阻隔作用.

当粉料由高温顺电相冷却转变至铁电相过程中, 相邻颗粒之间出现电偶极矩的作用而

团聚成集团. 更正确地说, 一个晶粒要从邻近晶粒取得屏蔽电荷以达到稳定的铁电相. 近邻晶粒之间的这种电荷转移甚至可形成某种化学键, 使组团变得坚固, 所以图 1 的 BT-9 粉料虽然经研磨而未能完全破坏这种组团; 只给出比 BT-5 小得多的相变介电峰 (当然也可能有一点水汽的影响, 因水汽含量相对减少, 因此峰位有点移动). 总之, 当粉料由高温顺电相冷却转变至铁电相过程中, 在颗粒集团中的铁电自发极化电偶极矩互相抵消, 宏观测量只看见整个集团的顺电性.

较大的粉粒中可以出现电畴, 电畴是二级结构. 晶粒组团是体系的三级结构. 高于一级的结构对体系的介电行为有严重影响^[2]; 上面的测量结果再次证明了研究电介质时必须注意到体系的二级和三级结构. 时域测量是研究电介质高级结构的有力手段, 预期能观察到颗粒集团的铁电相变.

参考文献:

- [1] UCHINO K, SADANGA E, HIROSE T. Dependence of the structure on partical size in barium titanate. J Am Ceram Soc, 1989, 72: 1555 ~ 1558.
- [2] 李景德, 陈敏, 方传代, 等. 极性相变的介电谱研究. 物理学报, 1999, 48 (4): 721 ~ 728.

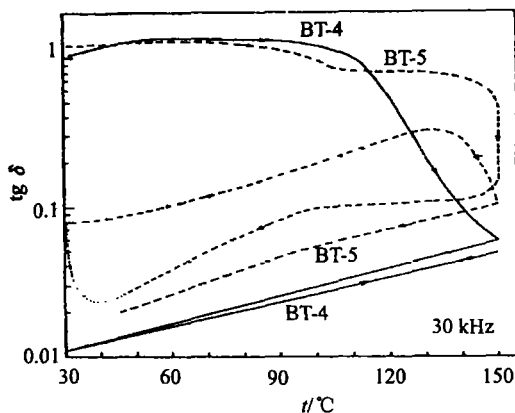


图 2 钛酸钡粉料的介电损耗

Dielectric Response in Ferroelectric Phase Transition in Barium Titanate Powder

QIU Cui-huan, XIONG Zheng-ye^{*}, CHEN Min, LI Jing-de

Abstract: The apparent permittivity of Barium Titanate powder in the ferroelectric phase transformation range has been measured with three different means. A distinct dielectric peak can be obtained by frequency domain method when the powder specimen, fabricated at room temperature, is heated through FE-PE phase transformation, but it never be obtained again after the specimen is cooled through PE-FE phase transformation once.

Keywords: Barium Titanate; ferroelectric phase transformation; size effect

^{*} Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China