

文章编号: 0529-6579 (1999) 02-0038-04

钛酸锶钡的极性相变和介电谱^{*}

方传代, 于少萍, 李智强, 李景德

(中山大学物理学系, 广东 广州 510275)

摘 要: 从不同含锶量的 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 陶瓷的频域介电谱测量结果看出, 德拜偶极取向极化理论不适用于 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 陶瓷. 结合 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 的时域介电谱分析可知, 频域 C_h 偏离了严格定义的快 C_1 是由慢极化对频域测量的干扰所引起的.

关键词: 钛酸锶钡; 介电谱; 极性相变

中图分类号: O 482 4 **文献标识码:** A

钛酸锶在低温下是反铁电体. 钛酸钡在降温过程中先后出现 3 次铁电相变. 故固溶体 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST) 在不同温度下出现复杂的偶极取向运动; 当 $x = 1$ 时 BST 成为钛酸锶 (ST). 传统用德拜取向极化理论描述, 认为存在频域复相对介电常数 $\epsilon(\omega) = \epsilon' - j\epsilon''$; 当 ω 变化时复 $\epsilon(\omega)$ 平面上的点扫过一个半圆. 但最近发现 BST 在复 $\epsilon(\omega)$ 平面上的点组成一直线^[1]; 更严重的是当 $\omega \rightarrow 0$ 时, ϵ' 和 ϵ'' 均有向正无穷大发散的趋势. 类似情况文献上只在强极性聚合物中报道过^[2]. 晶态物质的情况很值得进一步研究. 关于 BST 的结果, 原来只限于 $x \leq 0.30$ 时的频域测量, 下面扩大到 $x = 0.50$ 和 1, 并给合时域方法研究.

图 1 是用 1 kHz 测得的不同 x 值 BST 陶瓷的 ϵ' 变化. 当 $x < 0.5$ 时可清楚地从 ϵ' 的峰值看出 BST 的 3 个铁电相变温度. 当 $x = 0.5$ 时 3 个相变温度开始合为 1 个; 并在低温下 ϵ' 随 x 值有明显增大. $x = 1$ 的 $\epsilon'(T)$ 曲线表明了反铁电相变的存在. 图 2 是 $x = 0.5$ 和 1 时的频域介电谱, 在 5 Hz ~ 13 MHz 范围, 室温和低温 ST 的 ϵ' 均和频率 f 无关; 耗损 $\tan \delta$ 也都很小, 小于 1%. 当 ST 和等量

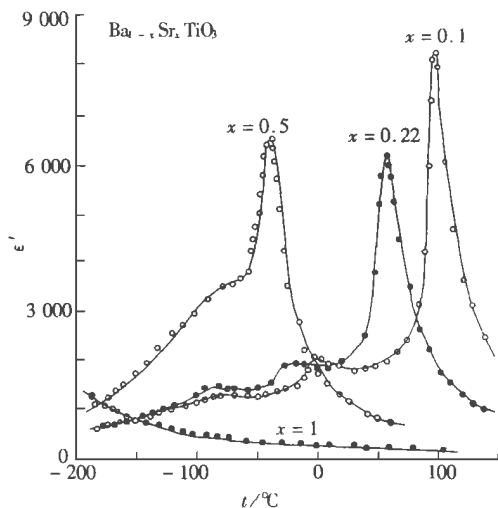


图 1 BST 介电常数随温度的变化

Fig 1 ϵ' of BST dependence of temperature

* 基金项目: 中山大学科研基金资助项目 通讯联系人: 李景德

收稿日期: 1998-06-15 作者简介: 方传代, 男, 1965 年生, 讲师, 宜春师专访问学者.

的钛酸钡(BT)成为固溶体时, ϵ' 在低频端却无限增大, 显然, 这种现象是 BT 所引起的.

图 2 中 BST 的 $\epsilon'(\omega)$ 曲线可能解释为样品等效 R_pC_p 并联电路^[3]; 其中 R_p 解释为样品介质的漏电流所引起, 此时电路的导纳为 $Y = (1/R_p) + i\omega C_p$. 而德拜弛豫理论把样品等效于 RC 串联电路, 其阻抗为 $Z = R - (i/\omega C)^{[3]}$, 德拜弛豫时间 $\tau = 1/RC$. 如果客观存在的是 R_pC_p 并联模式, 而用 RC 串联模式的 C 去计算 ϵ' , 则由 $Z = 1/Y$ 和 $\tan \delta = \omega RC$ 可得到

$$C = \epsilon' C_0 = C_p + (\omega^2 C_p R_p^2)^{-1} \quad (1)$$

$$\epsilon'' = \epsilon' / \omega C_p R_p \quad (2)$$

从而必然导致 $\omega \rightarrow 0$ 时 $\epsilon' \rightarrow \infty$ 和 $\epsilon'' \rightarrow$

∞ . 在频域介电谱测量中, 并联和串联模式的混淆常会引起麻烦. 很难找到足够的理由确认含有介质的电容器可简单地等效为并联或串联电路, 这也是频域方法在物理原理上的严重缺点, 尽管方法在技术应用上很方便; 正是这种方便使人忘记了它的缺点.

但是, 定量的分析表明上述解释不适用于图 2 中 $\epsilon'(\omega)$ 的实验结果. 因为室温下样品的直流漏电电阻高达 $10^8 \Omega$, 而用 5 Hz 测得的 C_p 为 12 nF; 此时 (1) 式右边第二项比第一项小 3 个数量级, ω 的减小远不足以引起 C 值急剧上升. 此外, (2) 式表明当 ω 减小时 ϵ'' 随 ϵ' 的增大变快. 但图 3 的复 $\epsilon(\omega)$ 平面图表明 ϵ'' 随 ϵ' 的增大是近似线性的; (2) 式也和实验不符. 如果将图 2 中对 ST 的复 $\epsilon(\omega)$ 测量结果也标在图 3 上, 则不同 ω 的测点将重合在实 ϵ' 轴附近的一个点上; 温度下降时这个点沿 ϵ' 增大方向移动. 因此, 德拜取向极化理论完全不适用于 BST 和 ST 中电偶极矩的取向运动; 当然, 理论也不适用于 BT 陶瓷.

从时域介电谱的测量结果可以说明上述矛盾的出现原因. 在时域测量中先用直流电压 $U_p = 19 \text{ V}$ 将样品极化约 30 min 使之达到平衡, 再在时间 $t = 0$ 除去 U_p 并以 $R = 1 \text{ M}\Omega$ 电阻将两电极连接放电; 测量放电电流 $I(t)$. 根据微分时域谱理论, $tI(t)$ 实验曲线可分解为 N 个峰的叠加^[4]

$$tI(t) = \sum_{n=1}^N F_n Q_s \alpha_n (t/\tau_n)^{\alpha_n} \exp[-\{t/\tau_n\}^{\alpha_n}] \quad (3)$$

从而静态介电常数 $\epsilon_s = Q_s/U_p C_0$ 可分解为 N 个分量

$$\epsilon_s = \sum \epsilon_n, \quad \epsilon_n = F_n \epsilon_s \quad (4)$$

其中, C_0 是样品电极间为真空时的电容. $n = 1$ 的项称为快极化, 其余为慢极化. 只有快极化才能用频域方法测量; 并且 $\tau_1 = R\epsilon_1 C_0$. 对于慢极化, 不存在复 $\epsilon(\omega)$ 的概念. 图 4 给出 ST 和 BST 的室温结果; ST 有 $N = 2$, BST 有 $N = 3$. 图中短线标出了各个峰的位置 $t = \tau_n$; $\alpha_1 = 1$, $n > 1$ 时 $\alpha_n = 1/2$. 因为不同分量的响应时间 τ_n 相差超过 2 个数量级, 故各峰可清楚地分开.

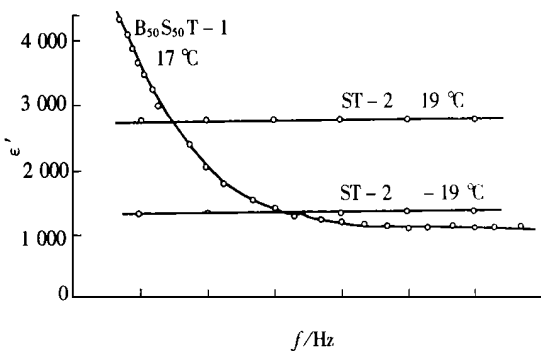


图 2 BST 的频域介电谱

Fig 2 Dielectric spectroscopy of BST in frequency domain

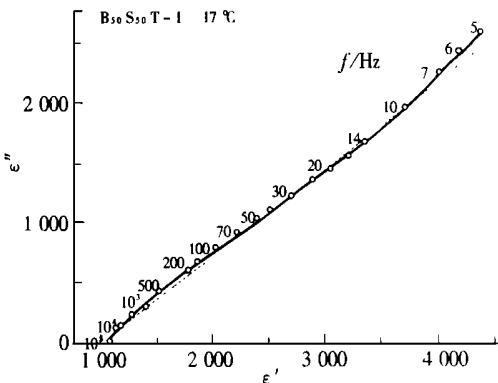


图 3 BST 的复 $\epsilon(\omega)$ 图

Fig 3 Complex $\epsilon(\omega)$ of BST plotted in the complex plane

实验中所用ST 样品直径 12.44 mm, 厚 0.56 mm; BST 直径 16.48 mm, 厚 0.52 mm.

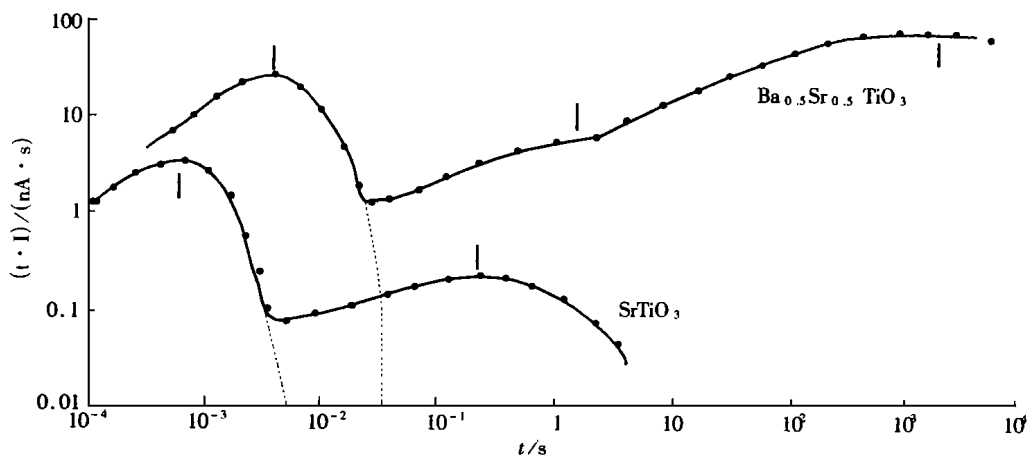


图 4 ST 和 BST 的时域介电谱

Fig 4 Time domain dielectric spectroscopy of ST and BST

图5 给出ST的2个时域电容分量 $C_1 + C_2 = C_s$ 在不同温度下的结果, 其中的短划线是同一样品在图 1 中的测量结果; 在较低温度下 1 kHz 的频域电容和时域快电容 C_1 一致. 此时慢 C_2 比快 C_1 小 2 个数量级, 故慢极化分量的存在对频域测量的干扰可忽略不计. 但是升温至高于 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 慢 C_2 随温度急剧增大至只比快 C_1 小 1 个数量级; 慢极化对频域测量的干扰使短划线偏离了 C_1 测量.

静态电容 $C_s = Q/U_p$ 是严格按电学基本定义给出的; 分量 $C_n = F_n C_s$ 保证了 $\sum C_n = C_s$, 故 C_n 的定义也是严格的, 它无需将含介质的电容“等效”为任何无源两端网路. 图5 中频域 C_h 偏离了严格定义的快 C_1 表明, 当慢 $C_L = C_s - C_1$ 不能忽略时, 测量电容量的方法不能再用任何无源两端线性等效电路. 实验证明 C_L 在测量中能出现源的作用^[3]. 从这个角度就很容易解释 BST 的频域测量结果.

利用 (3) 式将图 4 中 BST 的结果解谱得到 $C_1 = 3.42\text{ nF}$, $C_2 = 0.364\text{ nF}$, $C_3 = 21.9\text{ nF}$. 故按平衡态热力学定义样品的 C_s 是存在确定值的物理量而非无限大; 它相当于静态相对介电常数 $\epsilon_s = 7\,075$, 其中快 $\epsilon_1 = 943$. 图 3 中用 5 Hz 测得的 ϵ' 为 4 355; 此值比遵从麦克斯韦方程的快 ϵ' 大 5 倍, 这是不遵从麦克斯韦方程的慢 $\epsilon_L = \epsilon_s - \epsilon_1$ 的存在所造成的. 在 ϵ_s 中不适用普通交流电路理论的 ϵ_L 占了 87%; 此时仍根据这种理论来测量所得到的任何结果将完

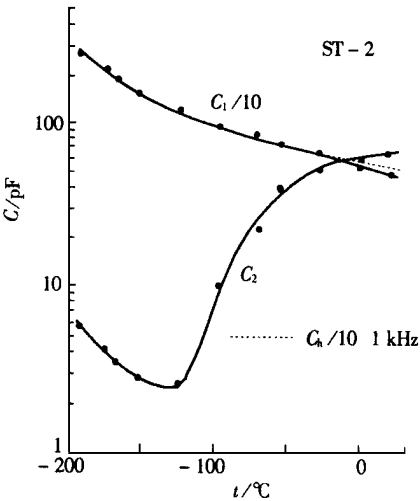


图 5 ST 的时域电容分量

Fig 5 Copacitance components of ST in time domain

全失去确切的物理意义。

图 4 中 BST 的慢响应时间 $\tau_3 = 2\,040\text{ s}$; 但慢 C_3 对 5 Hz 的频域测量仍可使之偏离快 C_1 多倍, 这归因于慢电容在放电中的电荷衰减按

$$Q_3(t) = C_3 U_p \exp(-\sqrt{t/\tau_3}) \quad (5)$$

的规律. $Q_3(t)$ 对 t 的微商在 $t = 0$ 时等于无穷大; 在电路中这相当于慢 ϵ_3 可以产生很大的瞬时电流, 它出现于 U_p 作阶跃式变化的瞬时. 若外加电压按正弦式变化, 这个瞬时电流接近于和外电压同位相. 它等效于显著减小了样品的漏电电阻 R_p , 从而使得 (1) 式右边第二项甚至可以比第一项大; 这就是图 2 和图 3 中 BST 的 ϵ' 随频率下降而急剧增大的原因. (2) 式表明, ϵ' 增大时 ϵ'' 也同时增大. 在室温的 BST 固溶体中, BT 的铁电性欲出现而又受 ST 的抑制; 在这种状态下最易束缚大量空间电荷以使晶格平衡, 在图 4 中 $n = 3$ 的峰是其贡献. ST 无此特大慢峰, 故其频域测量结果近似正确; 但频域方法也只能觉察而不能测出 ST 的慢 C_2 分量.

参考文献:

- [1] 雷德铭, 方传代, 李智强. $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 陶瓷的频域介电谱 [J]. 中山大学学报 (自然科学版), 1998, 37 (6): 106~108.
- [2] KOHLER W, ROBELLO D R, WILLANG C S, et al. Dielectric Relaxation study of some novel polymers for nonlinear optics [J]. Macromolecules, 1991, 24: 4589.
- [3] 方俊鑫, 殷之文. 电介质物理学 [M]. 北京: 科学出版社, 1989. 22~24.
- [4] 李景德, 陈敏, 郑凤, 等. 慢响应的扩散理论 [J]. 中国科学 (A), 1996, 26 (11): 1044.
- [5] 雷德铭, 符德胜, 李景德. ZnO 陶瓷中慢极化机构的特性 [J]. 无机材料学报, 1993, 8 (2): 201.

The Polar Phase Transition and Dielectric Spectroscopy of Barium Strontium Titanate

FANG Chuan-dai^{*}, YU Shao-ping, LI Zhi-qiang, LI Jing-de

Abstract: The frequency domain dielectric spectroscopy measurement shows that the Debye's polarization theory is unsuitable for barium strontium titanate ceramics. The analysis of time domain measurement also confirms that it is the slow polarization effect which causes a deviation for C_h in the frequency domain measurement from strictly defined C_1 .

Keywords: barium strontium titanate; dielectric spectroscopy; polar phase transition

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