

$\text{Sr Ba}_{1-x} \text{TiO}_3$ 陶瓷的频域介电谱^{*}

雷德铭 方传代 李智强

(中山大学物理学系, 广州 510275)

摘 要 用固相反应法制备 $\text{Sr Ba}_{1-x} \text{TiO}_3$ 系列陶瓷. 当 $x = 0.30$ 时呈现显著的弛豫相变特征. 在 5 Hz 至 1 MHz 范围, 相对介电常数的实部 X' 随频率 f 的降低而增大. $1/X'$ 与 $\lg f$ 的关系曲线呈现折曲的 2 段直线. 高频相对介电常数的实部 X'_h 随 x 的增加而增大是与顺电相的增加而对应. 测量点 (X', X'') 随频率 f 的变化分布在复平面的一条直线上.

关键词 频域, 介电谱, 钛酸锶钡, 陶瓷

分类号 O 48

自从 Cole 等于 1941 年在研究电介质的复介电常数随频率变化关系: $X(k) = X'(k) - jX''(k)$ 时发现其实部 X' 和虚部 X'' 的测量点 (X', X'') 分布在复平面的一个半圆上, 称为 Cole-Cole 图. 通常认为是德拜 (Debye) 型介电弛豫规律.

$$X(k) = X_\infty + \frac{X_0 - X_\infty}{1 + jk\tau} \quad (1)$$

的表现. 以后, 为与实验数据拟合而推广于非德拜型关系:

$$X(k) = X_\infty + \frac{X_0 - X_\infty}{1 + (jk\tau)^U} \quad (2)$$

认为 Cole-Cole 图描述了介电弛豫的本质^[1].

近年来, 利用导纳、复阻抗、复压电常数、复应变常数等随频率变化的分析方法^[2-5], 即频域方法, 描述压电振子的单模谐振特性, 研究半导体陶瓷中晶粒、晶界的电阻特性、铁电有机物等的特性.

1 样品制备

按分子式 $\text{Sr Ba}_{1-x} \text{TiO}_3$, $x = 0.05, 0.10, 0.22$ 和 0.30 不同锶成份, 常规电子陶瓷工艺, 制备标号为 0.05, 0.10, 0.22, 0.30 的钛酸锶钡陶瓷样品. 原料为高纯 BaCO_3 、 SrCO_3 和 TiO_2 . 预烧温度为 1000°C , 保温 8 h, 然后粉碎压制成圆片. 烧结温度为 1320°C , 保温 1 h, 样品烧成后, 两面研磨, 成 $16.00 \text{ mm} \times 0.60 \text{ mm}$, 用低温银浆烧被上银电极.

2 测量与结果

2.1 介电温度谱 利用加热器对样品加热升温, 用 HP-4192A 阻抗分析仪测量样品的电容 C 随温度 t 的变化. 测试频率为 1 kHz. 由于样品直径 ϕ 远大于厚度 d , 所以忽略边缘效应, 经计算与作图, 样品的相对介电常数 X' 随温度 t 的变化如图 1 所示.

* 中山大学科研基金资助项目

收稿日期: 1998-03-11 雷德铭, 男, 51 岁, 副教授

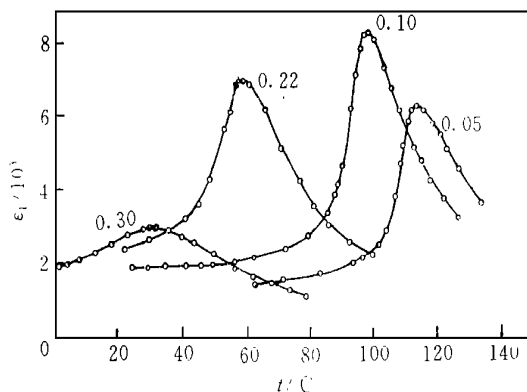


图 1 不同 x 成分的 $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 陶瓷
 X 与 t 的关系

Fig. 1 Relation between X and t
of $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ ceramics

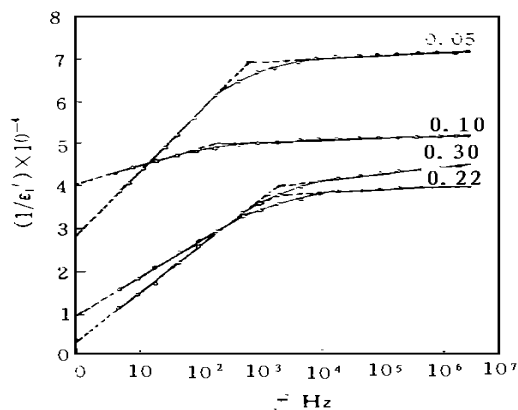


图 2 不同 x 的 $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 陶瓷
的 $1/X'$ 与 $\lg f$ 的关系

Fig. 2 Relation between $1/X'$ and $\lg f$
of $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ ceramics

从图 1 中可以看出, 当 $x = 0.30$ 时, 介电温度关系曲线呈现显著的弛豫相变特征, 其居里-外斯温度约为 30°C 。

2.2 频域介电谱 用 HP-4192 A 阻抗分析仪在室温测出样品的相对介电常数的实部 X' 随频率 f 的变化示于图 2. $(1/X', \lg f)$ 的实验点组成折曲的 2 段直线. 不同 x 值的折线折曲点在 1 kHz 附近. 其高频部分应是铁电晶格的贡献, 而低频部分为电畴运动的贡献, 两者机构不同, 故 2 段直线有不同的斜率. 低频段直线的延线很快可和纵坐标相交. 表明畴运动在足够低频下可以使 $X' \rightarrow \infty$ 发散.

复相对介电常数的测量点 (X', X'') 随频率 f 的变化在复平面的分布如图 3 所示.

虚部 X'' 与实部 X' 的关系可用下式表示

$$X''(k) = g [X'(k) - X_h] \quad (3)$$

(3) 式中的 g 系数和高频相对介电常数的实部 X_h 与样品含铈量 x 值有如下关系: 当 x 为 $0.05, 0.10, 0.22, 0.30$ 时, X_h 为 $1.44 \times 10^3, 1.95 \times 10^3, 2.00 \times 10^3, 2.44 \times 10^3$, g 对应为 $0.825, 0.600, 0.930, 0.800$.

3 讨论

从图 1 可得: $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 系列陶瓷, 当 x 增大到 0.30 时, 呈现显著的弛豫相变特征. 当 x 为 0.22 和 0.30 时, 其居里-外斯温度 t_0 已接近室温, 在低频外电场的作用下, 铁电畴较容易翻转或共振吸收, 故 X' 和 X'' 随 f 的降低而增大.

高频相对介电常数的实部 X_h 随含铈量 x 的增加而增大. 因为 Sr 的增加使 BaTiO_3 铁

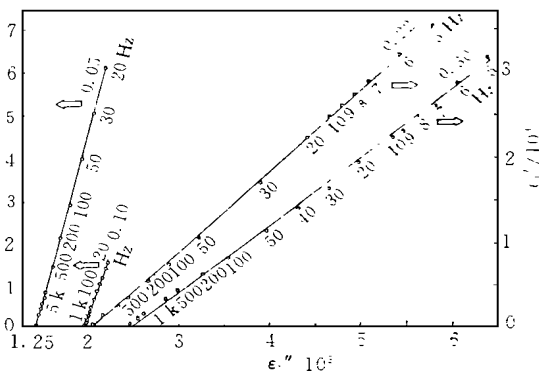


图 3 不同 x 的 $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 陶瓷的
 X', X'' 与 f 的关系

Fig. 3 The complex relative dielectric constant
of $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ ceramics as a function of
frequency plot in the complex plane

电畴分得更散和更细. 易受外电场的作用而增加电矩取向贡献. g 值随 x 值的不规则变化是工艺过程偶然因素所引起.

图 3 表明 f 变化时复相对介电常数平面上的点组成一直线, 这和德拜理论要求实验点分布于半圆周或圆弧的结论完全不符. 由图 1 中可见 f 由 1 MHz 下降了 5 个数量级, 复相对介电常数的虚部仍随实部线性增大. 图 2 已说明 f 足够小时, 实部向 ∞ 发散. 图 3 进一步说明此时虚部也向 ∞ 发散, 其解释可能是① 样品不存在有限制的 X 或② 在低频端用正弦式频域方法测得的 $X(k)$ 不可靠, 样品不存在低频的复 $X(k)$. 由于样品的绝缘性很好, 第①种可能出现机会很小. 有待于改用时域测量方法来证明第②种可能性.

参 考 文 献

- 1 Cole K S, Cole R H. The complex dielectric constant. J Chem Phys, 1941, 9: 341
- 2 方俊鑫, 殷之文. 电介质物理学. 北京: 科学出版社, 1989. 45~ 52, 204~ 208
- 3 Gerhardt R, Nowick A S. Grain-boundary effect in Ceria doped with trivalent cations. J Am Ceram Soc, 1986, 69(9): 641~ 646
- 4 Katsumi H, Toshihisa Y. Piezoelectric relaxation in ferroelectrics and polymers. Ferroelectrics, 1982, 42: 23~ 33
- 5 Frank D M, David P L. Inversion for dielectric relaxation spectra. J Chem Physics, 1994, 100(1): 671

Dielectric Frequency Domain Spectrum of $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ Ceramics

Lei Deming^{*} Fang Chuandai Li Zhiqiang

Abstract The ceramic $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ samples are prepared with their formulation by solid reaction method and they show remarkable diffuse phase transform at $x=0.30$. The frequency domain method is applied to measure the spectra covering the range 5 Hz~ 1 MHz. The real component X' and the imaginary component X'' of relative dielectric constant are found to increase with the decrease of the measurement frequency. The $1/X'$ dependence of $\lg f$ is observed to be in two different slope line segments. The measurement points (X' , X'') as a function of frequency f plotted in the complex plane are in lines, showing the $X''(k)=g[X'(k)-X_0]$ relationship.

Keywords frequency domain, dielectric spectrum, strontium barium titanate ceramics

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