

Fe-Ni-BaTiO₃ 复合材料的介电行为及其机理研究^{*}

黄集权¹⁾ 洪兰秀²⁾ 韩高荣¹⁾ 翁文剑¹⁾ 杜丕一¹⁾

1) 浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

2) 浙江大学电气工程学院, 杭州 310027)

(2005 年 10 月 28 日收到, 2006 年 1 月 18 日收到修改稿)

利用金属铁、镍(Fe 与 Ni 保持 mol 比为 22:78 不变)与钛酸钡复合,在保护气氛下成功烧结制备了高介电常数 Fe-Ni-BaTiO₃ 复合陶瓷材料,并研究了该复合材料的电导和介电性能及其物理机理.分析结果表明,由于渗流效应,随着陶瓷中金属含量的增加,材料经历了绝缘体—导体突变.同时,在渗流阈值附近,材料的介电常数有了极大的提高.当金属体积含量为 0.23 时,即在绝缘体向导体转变的渗流阈值附近,复合材料的介电常数达到了 22000,为同条件下制备的纯钛酸钡陶瓷体介电常数的 12 倍,同时材料的介电损耗仍保持为较低值.材料具有明显的 Maxwell-Wagner 效应特征,这表明传导机理对材料的介电常数的提高起到了很重要的作用.分析了传导机理对介电的影响.

关键词: Fe-Ni-BaTiO₃, 渗流理论, 介电性能, Maxwell-Wagner 效应

PACC: 7340N, 6460A, 7700

1. 引 言

迄今为止,在陶瓷基体中添加金属以进行复合的工作已经开展了许多.众所周知,金属的引入能够有效地改善陶瓷的力学性能^[1].除此之外,从已有的一些报道^[2-6]来看,一定含量的导体(比如金属或者导电碳黑等)的引入,也能够有效的提高陶瓷材料的介电常数.但是,能够对导电相的这种介电增强效应提供较好指导意义的只有渗流理论^[4,7,8].

渗流理论认为,在导体-绝缘体复合体系中,随着导电相含量的不断增加,材料会经历从绝缘体向导体转变这一过程,而且这一转变是一种突变过程^[4,8].亦即导体达到一定含量时,微小增加便可以使材料的电导率大幅增大,从而实现从绝缘体向导体转变.在经历这个转变时,复合体系中的导体体积含量便称为渗流阈值.人们发现,在渗流阈值附近,材料的介电常数也发生了非线性突变^[2-7]:当导体的体积分数从低于渗流阈值的地方逐渐向渗流阈值逼近时,材料的介电常数迅速增大.也就是说,对于由导电微粒分散到电介质基体中所构成的复合材料体系,利用其介电性能随导电粒子含量的变化所产

生的“渗流效应”,可改变这种复合材料导电性并大大提高介电常数.然而,所谓的渗流理论,是基于分形原理和自相似假设建立起来的,在许多方面并未深入涉及材料的物理本质.在过去的几十年中,尽管人们对渗流理论进行了广泛的研究,但迄今为止,许多物理机理还不是十分清楚^[4].尽管如此,基于渗流理论的导体-绝缘体复合材料,已经引起了人们的广泛研究^[1-6].Pecharronan 等人报道了 Ni-BaTiO₃ 材料^[3],该材料的介电常数高达 80000,介电损耗仍保持为与钛酸钡基体较为接近的低值,同时材料的介电常数随频率和温度变化很小,从而具有较好的实用性.考虑到 Ni 是一种优良的磁性物质,该复合体系实际上将同时具有磁性和电容性.我们知道,Fe 具有比 Ni 更高的磁导率,其磁性能与 Ni 存在一定的差异,Fe 部分取代 Ni 将在一定程度上影响复合体系的磁性能.与此同时,Fe, Ni 均为良导体,且原子半径、晶体结构均较为相近,根据渗流理论,一定量的 Fe 取代等体积的 Ni 将不会明显影响复合体系的渗流阈值以及介电性能.因此,我们可以以等体积的 Fe 取代部分 Ni,从而在不影响复合体系的介电性能的基础上,改变材料的磁导率或磁电耦合系数,希望下一步在磁电材料领域得到新的应用.

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50372057 和 50332030)和国家重点基础研究专项基金(批准号 2002CB613302)资助的课题.

[†] E-mail: dupy@zju.edu.cn

本文采用具有较小颗粒度的金属镍和金属铁以及纳米钛酸钡复合,在氮气保护气氛中制备了超高介电常数 Fe-Ni-BaTiO₃ 复相材料,并对材料结构以及金属对复相陶瓷电导、介电性能的影响及其物理机理等进行了研究。

2. 实验

采用传统的陶瓷烧结法制备 Fe-Ni-BaTiO₃ 三元复相陶瓷材料.将具有相同颗粒度的 Ni 和 Fe 的粉末按 78:22 的 mol 比进行混合,并在玛瑙研钵中研磨 2h 使之混合均匀,制成混合金属原料.再将获得的镍铁混合金属粉和钛酸钡按不同的体积比进行混合(金属的体积分数 f_{Metal} 为 0, 0.10, 0.15, 0.20, 0.21, 0.22, 0.23, 0.24),并研磨 2h.然后在 10MPa 的压力下模压成型,以氮气为保护气体,在 1250℃ 中烧结并保温 2h 后随炉冷却.所获得样品经表面抛光处理后镀银电极,利用 Agilent 4294A 阻抗分析仪测试材料的阻抗和介电性能,利用 Keithley 6571 高阻仪测试材料的直流电导(电阻)。

3. 结果与讨论

图 1 给出了 Fe-Ni-BaTiO₃ 复合体系的电导率、介电常数和介电损耗随金属(22mol% Fe + 78mol% Ni)体积分数的变化关系.在金属体积含量 f_{Metal} 小于 0.22 时,如图 1(a)所示,电导率变化并不明显,但当 f_{Metal} 介于 0.23 和 0.24 之间时,电导率发生突变,由约 10^{-8} 变为约 10^{-2} S m^{-1} ,变化了约六个数量级,同样,如图 1(b)所示.对于未掺有金属的钛酸钡陶瓷,其介电常数大约为 1800,当 $f_{Metal} = 0.20$ 以后,介电常数随着金属体积分数的增大而迅速增加.对于 $f_{Metal} = 0.23$ 的复合材料,介电常数达到了 22000,约为同条件下制备的纯钛酸钡陶瓷体介电常数的 12 倍,而材料的介电损耗并没有显著的增大,仍保持为较低值.我们知道,一方面材料的介电性能可能受掺杂影响,另一方面,根据渗流理论,导电相与界电相复合后可以引起渗流效应.通过 XRD 对 BaTiO₃ 的衍射峰位和利用阻抗分析仪对其介电温谱进行的测定表明,体系中引入金属 Fe、Ni 后其居里温度和衍射峰位都不随之改变,因而可以排除可能由固溶或扩散引起 BaTiO₃ 介电性能变化等原因^[9].显然,材料的电导和介电常数变化规律均与渗流转变相关,

也表现出了明显的渗流效应.根据渗流理论,导体-绝缘体复合材料的电导率与导电相体积分数之间存在着如下的幂律关系^[4, 10]:

$$\sigma = \sigma_M (f_{Metal} - f_c)^t \quad f_{Metal} > f_c, \quad (1)$$

$$\sigma = \sigma_0 (f_c - f_{Metal})^{q'} \quad f_{Metal} < f_c,$$

$$\epsilon = \epsilon_0 |f_c - f_{Metal}|^{-q}, \quad (2)$$

式中 σ_0 、 σ_M 和 σ 分别为绝缘基体材料、导电相和复相材料的电导率; ϵ 和 ϵ_0 分别为复相陶瓷和绝缘基体材料的介电常数; f_{Metal} 为金属的体积分数; f_c 为渗流阈值; t 、 q' 、 q 则为渗流体系中的临界参数.一般地,对于三维渗流体系, $f_c = 0.16$, $t = 1.6-2$, $q' = q = 0.7-0.9$.然而,对于实际的渗流体系,这几个参数值并不一定总是和上述理论值相一致的,比如, q' 与 q 并不一定会相等; t 值可能高达 3 甚至更高^[4]; f_c 值也可能高达 0.30^[3, 11].如图 1(a)和(b)所示,对于 Fe-Ni-BaTiO₃ 复相体系,电导率和介电常数的实验值满足方程(1)和(2)时的参数值分别为 $f_c = 0.24$, $t = 1.56$, $q' = 0.82$, $q = 0.72$.可见,渗流阈值及临界参数值均与渗流体系典型值相当接近。

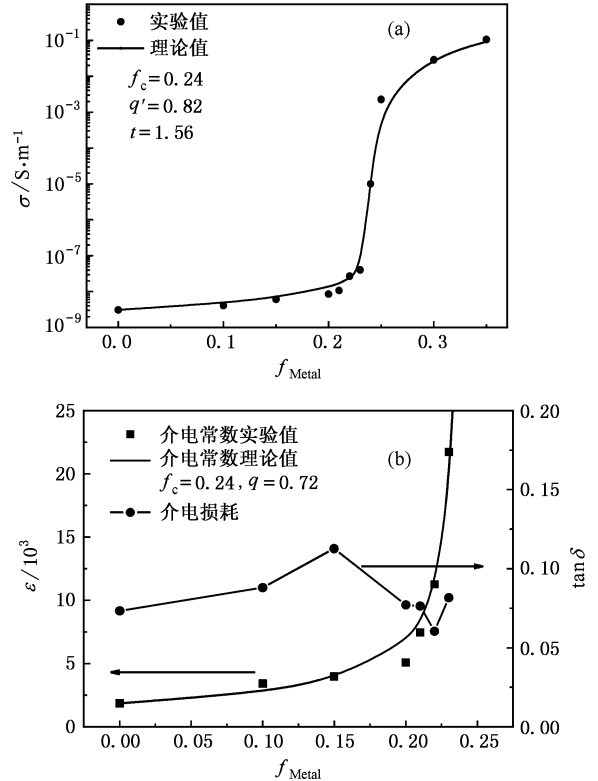


图 1 复相陶瓷的电导率(a)和 10kHz 下的介电性

如上所述,在 f_c 附近,材料的电导率发生突变.根据渗流理论的基本原理可知,当导体含量较低时,

导体颗粒弥散分布在绝缘基质中,材料的电性能由绝缘相 BaTiO_3 决定,电导率随金属含量变化如图 1 (a)所示并不明显.随着金属体积含量进一步增多,孤立的金属颗粒开始形成团簇.当金属含量逐渐逼近渗流阈值时,这些团簇进一步长大,并在材料中形成了贯穿材料整体的渗流通道.在渗流阈值附近,这种导电通道的增加是非线性的,导电相的微量增加,都会导致渗流通道的大量增多,因而导致了电导率的突变,所以当 $f \rightarrow f_c$ 且 $f < f_c$ 时,材料的电导率随着 f 的增大而迅速增加.与此同时,介电常数也有了极大的提高.造成介电常数在渗流阈值附近的异常增高的物理根源是多方面的.其中很重要的一个原因可归因于金属大团簇的形成.在接近材料表面区域,复合体系中的金属团簇一旦与表面电极相连接,便可以在一定程度上造成电极面积的增大,进而使材料的电容增大.更为重要地,在渗流阈值附近,陶瓷中存在着许多仅被极薄的钛酸钡层所隔断的金属团簇,一方面在金属团簇和极薄的介电层之间,局域电场也可能发生畸变,局部存在的高电场也可以诱导出高的介电常数;另一方面,这些团簇有的形成串联关系有的形成并联关系,因此体系可以等效成许多微电容器的集合.由于这些介电层极薄,从而使得材料的电容有明显的增大^[12,13].与此同时,随着金属含量的增大,钛酸钡晶体的内应力将由于富有弹性的金属的大量存在而大大降低,这有利于介电损耗的降低^[3].因此,随着金属体积含量的增大,材料的介电损耗基本保持较低值,仅为 0.08 左右.

图 2 显示了 Fe-Ni-BaTiO_3 复合材料 ($f_{\text{Metal}} = 0.20, 0.23$ 和 0.25) 的阻抗 ($Z = R - jX$) 的实部 R 和虚部 X 之间的关系(测试频率为 $40\text{Hz} - 10\text{MHz}$).从图 2(a)中可见,对于 $f_{\text{Metal}} = 0.20$ 的复合材料,其 $X-R$ 图显示为近乎线性关系,且仅在低频下(即 R 和 X 值均较高时,对应频率约为 100Hz 及 100Hz 以下)有形成圆弧的倾向,这表明即使金属体积含量高达 0.20 ,复合材料仍具有很高的电阻率^[14].一般地,含有电容的电路可以用由电阻和电容并联所构成的 RC 等效电路(如图 2(a)所示)来近似描述.对于 $f_{\text{Metal}} = 0.20$ 的复合材料,等效电路中电阻值为 $R_1 \approx 15\text{M}\Omega$.这表明当导体含量不高于 0.20 时,复合体系的电导和介电行为主要受控于钛酸钡基体材料,而导电相在钛酸钡基体中为不连续分布,从而对复合体系的影响比较小.然而,对于 $f_{\text{Metal}} = 0.23$ 的复合材料, $X-R$ 图显示出两个圆弧,因此 $X-R$ 之间的关

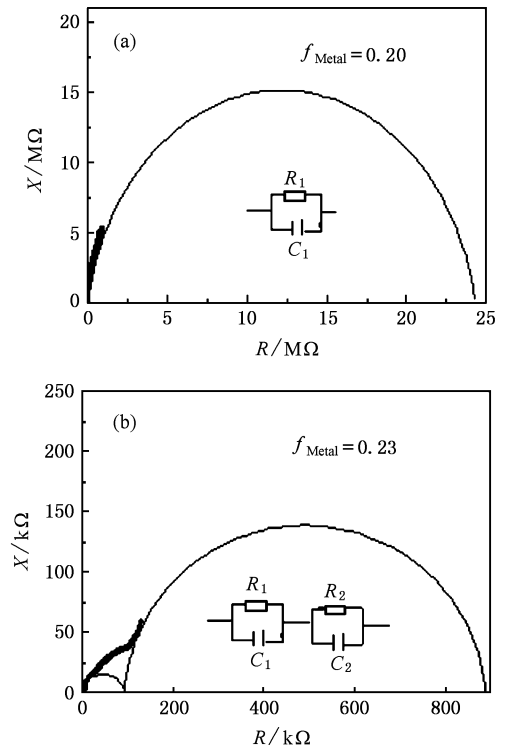


图 2 复合材料的阻抗虚部 X 与实部 R 的关系图 (a) $f_{\text{Metal}} = 0.20$ 和 (b) $f_{\text{Metal}} = 0.23$

系可以用两个串联的 RC 电路进行近似(如图 2(b)所示).与图 2(b)所示的两个圆弧相对应的电阻值为 $R_1 \approx 800\text{k}\Omega$, $R_2 \approx 80\text{k}\Omega$.与小圆弧相对应的 $R_2 \approx 80\text{k}\Omega$ 主要是来自导电相的贡献.在渗流阈值附近,材料中开始出现主要由导电相组成的渗流通道,但此时通道含量较少,因此电阻值仍然显得比较高.然而,串联的双 RC 电路的出现,表明材料中极有可能存在着空间电荷极化效应^[14].进一步地,这种空间电荷效应,可以从材料的介电谱(如图 3 所示)得到证实.

图 3 显示了复合材料的介电常数频谱.当金属体积含量比较低(如 $f_{\text{Metal}} \leq 0.20$)时,介电常数的实部 ϵ' 和虚部 ϵ'' 对频率的依赖性不大.但是,当金属含量接近渗流阈值(如 $0.21 \leq f_{\text{Metal}} \leq 0.23$)时, ϵ' 在低频下(如频率 f 小于 100Hz 时)随频率的降低有比较明显的增大,而 ϵ'' 则随频率的降低而迅速增大.这意味着材料中存在空间电荷极化^[14-17](亦即载流子运动所产生的介电响应).考虑到电导这个因素,复介电常数随频率变化趋势不再适合用 Debye 方程来进行分析,而比较适用 Maxwell-Wagner(MW) 方程^[15,16]

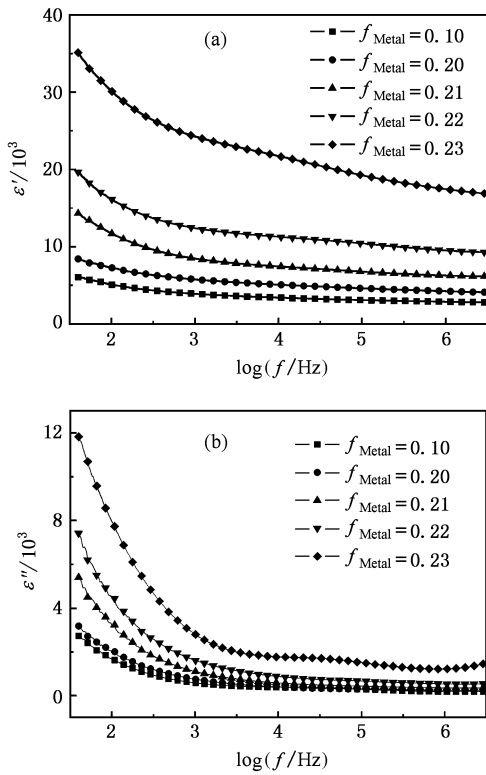


图3 复相材料介电常数实部(a)和虚部(b)与频率的关系图

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i \left[\epsilon''_1 + \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \right], \quad (3)$$

即,介电常数的虚部为

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} + \epsilon''_1(\omega) = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (4)$$

式中 ω 为角频率, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ_s , ϵ_∞ 分别为频率为 0 和无穷大时的介电常数, $\epsilon'(\omega)$ 和 $\epsilon''(\omega)$ 分别为介电常数的实部和虚部, τ 为松弛时间, σ 为复合材料的直流电导率. 由(4)式可知, $\epsilon''(\omega)$ 实际上由两部分组成: 表征真实损耗的 $\epsilon''_1(\omega)$ 和表征传导损耗的 $\frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}$. 从(4)式可以看出, 当复合体系的电导率很大时(如在渗流阈值附近), $\frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}$ 的作用将随着电导率的增大而变得突出, 尤其在低频下. 从图3来看, Fe-Ni-BaTiO₃ 复相陶瓷的介电特性在低频下明显表现出随频率增加而迅速下降的特征. 这种 MW 行为表明了在该复相体系中, 空间电荷极化很有可能是介电常数增大的一个重要因素. 实际上, 由于金属的大量存在, 钛酸钡晶界处极易积聚起大量的电荷, 另外, 由于复相材料是在氮气中烧结, 钛酸钡在缺氧

条件下易发生 Ti 的变价而半导化. 这些都造成了电导的增大和空间电荷极化的加强, 导致了传导机理的增强. 结合方程(1)和方程(4), 可得

$$\begin{aligned} \epsilon''(\omega) &= \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} + \epsilon''_1(\omega) \\ &= \frac{\sigma_0(f_c - f_{\text{Metal}})^{-q}}{\epsilon_0 \omega} + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \\ &f < f_c. \end{aligned} \quad (5a)$$

在渗流阈值附近, 复相材料的电导率随着金属含量 f_{Metal} 的增加而迅速增大, 从而使得传导损耗变得更加显著, 亦即随着金属含量的增大, MW 效应迅速增大.

如前所述, 复相材料的极化机理可以分为偶极子极化和载流子极化两种. 因此, 方程(5a)可以写成

$$\begin{aligned} \epsilon''(\omega) &= \frac{\sigma_0(f_c - f)^{-q}}{\epsilon_0 \omega} + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \\ &= \epsilon''_\sigma(\omega) + \epsilon''_1(\omega), \end{aligned} \quad (5b)$$

式中 $\epsilon''_\sigma(\omega) = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}$ 表示传导损耗, $\epsilon''_1(\omega)$ 表示偶极子极化所造成的损耗.

根据 Jonscher 等人提出的理论^[18,19], 对于传导机理, 有如下关系:

$$\frac{\epsilon'_\sigma(\omega)}{\epsilon''_\sigma(\omega)} = \text{const}, \quad (6)$$

式中 $\epsilon'_\sigma(\omega)$ 表示载流子极化对介电常数(实部)的贡献.

结合方程(5)和(6), 可得

$$\begin{aligned} \epsilon'_\sigma(\omega) &= K_\sigma \epsilon''_\sigma(\omega) = K_\sigma \frac{\sigma_0(f_c - f)^{-q}}{\epsilon_0 \omega}, \\ &f < f_c, \end{aligned} \quad (7)$$

式中 K_σ 为系数.

对于偶极子极化, 介电常数的实部和虚部之间遵从 Debye 关系, 即有

$$\epsilon'_1(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (8)$$

式中 $\epsilon'_1(\omega)$ 表示偶极子极化对介电常数(实部)的贡献.

结合方程(7)和(8), 有

$$\begin{aligned} \epsilon'(\omega) &= \epsilon'_\sigma(\omega) + \epsilon'_1(\omega) \\ &= K_\sigma \frac{\sigma_0(f_c - f)^{-q}}{\epsilon_0 \omega} + \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2\tau^2}, \\ &f < f_c, \end{aligned} \quad (9a)$$

即

$$\epsilon'(\omega) = K_\sigma \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2\tau^2} + \epsilon_\infty,$$

$$f < f_c. \quad (9b)$$

方程(5)和(9)分别给出了导体-绝缘体复合材料在渗流阈值附近的介电常数虚部和实部的表达式.这两个方程定义了导体-绝缘体复相材料的介电常数与外场频率、导体体积分数的相互关系.从(9)式可以看出,对于渗流阈值附近的复合材料,空间电荷效应在低频下相当显著,随着频率的降低, $\epsilon''(\omega)$ 将迅速增大.另一方面,根据方程(1)在渗流阈值附近,复相材料的电导率 σ 由于渗流通道的迅速生成而随着金属含量 f_{Metal} 趋近于渗流阈值而迅速增大,这就使得随频率降低 $\epsilon''_c(\omega)$ 也跟着金属含量 f_{Metal} 的增加而更快速地增大.从方程(5)和(9)可以看出,介电特性随频率的这种变化趋势跟材料本身的电导情况有关,如果材料的电导率 σ 比较小,即 $\sigma(f_c - f)^{-q}$ 比较小的时候,在对介电常数的贡献中, $\epsilon''_c(\omega)$ 相对于 $\epsilon''_i(\omega)$ 并没有明显优势时,材料的介电常数 $\epsilon'(\omega)$ 在低频下随频率的变化并不明显,极端的例子是,当 $\sigma = 0$ 时, $\frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}$ 对材料的介电常数没有贡献,材料的介电行为满足 Debye 方程.但是,如果复合体系的电导比较大,则电导的作用极为突出,材料的介电常数将随频率的增大而迅速减小,也就是说,材料的介电常数随频率的变化程度,在一定程度上依赖于材料中电导机理贡献的大小.对于 Fe-Ni-BaTiO₃ 复相陶瓷材料体系,如图 3 所示,在渗流

阈值附近,介电常数的实部和虚部随频率和组成的变化规律与方程(5)和(9)相符合.这也说明了在渗流阈值附近,复合材料中存在着较为显著的 MW 效应,而且这种效应随着金属相体积分数的增大而迅速增强,从而对材料的介电常数的非线性增强起到了相当重要的作用.

4. 结 论

利用金属铁粉、镍粉与钛酸钡复合,在氮气保护气氛中成功烧结制备了超高介电常数 Fe-Ni-BaTiO₃ 复合陶瓷材料.这种金属/绝缘体复合材料显示出明显的渗流效应,渗流阈值为 $f_c = 0.24$.在渗流阈值附近,复合材料的介电常数随频率的增大而显著降低,但介电常数随着金属的体积分数的增大而非线性增大.在渗流阈值附近,这种三元复相材料具有超高介电常数,当金属体积分数达到 0.23 时,材料的介电常数达到了 22000,为未掺金属相的钛酸钡基体材料的 12 倍.与此同时,随着金属含量的增多,材料保持较低的介电损耗,损耗值基本保持在 0.08 左右.造成介电常数的非线性增强的物理原因是多方面的,从材料的阻抗关系及介电谱来看,渗流阈值附近的复合材料中存在着强烈的 Maxwell-Wagner 效应,这表明空间电荷极化对材料的介电常数的提高有着重大的贡献.

- [1] Hwang H J, Tajima K, Sando M 1999 *Key Eng. Mater.* **161** 431
 [2] Tang L W, Du P Y, Han G R, Zhao G L, Shen G 2003 *Surf. Coat. Tech.* **167** 177
 [3] Pecharronan C, Esteban-Betegon F, Bartolome J F, Lopez-Esteban S, Moya J S 2001 *Adv. Mater.* **13** 1541
 [4] Pecharronan C, Moya J S 2000 *Adv. Mater.* **12** 294
 [5] Nan C W, Chen X Z 1987 *Acta Phys. Sin.* **36** 511 (in Chinese) [南策文、陈新政 1987 物理学报 **36** 511]
 [6] Huang J Q, Du P Y, Weng W J, Han G R 2005 *J. Inorg. Mater.* **20** 1106 (in Chinese) [黄集权、杜丕一、翁文剑、韩高荣 2005 无机材料学报 **20** 1106]
 [7] Kirkpatrick S 1973 *Rev. Mod. Phys.* **45** 574
 [8] Xie B C, Gao L 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 365 (in Chinese) [谢秉川、高雷 2000 物理学报 **49** 365]
 [9] Zhou Z H, Du P Y, Weng W J, Han G R 2004 *Mater. Chem. &*

Phys. **87** 430

- [10] Efros A L, Shklovskii B I 1976 *Phys. Status Solidi (B)* **76** 475
 [11] Chen R Z, Wang X H, Wen H 2004 *Ceram. Int.* **30** 1271
 [12] Bergman D J, Imry Y 1977 *Phys. Rev. Lett.* **39** 1222
 [13] Zhou X L, Du P Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 354 (in Chinese) [周小莉、杜丕一 2002 物理学报 **54** 354]
 [14] Zhi Y, Chen A 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 794
 [15] Neill D O, Bowman R M, Gregg J M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1520
 [16] Costa L C, Henry F, Valente M A, Mendiratta S K, Sombra A S 2002 *Eur. Polym. J.* **38** 1495
 [17] Zhao Y L, Jiao Z K, Gao G H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1500 (in Chinese) [赵彦立、焦正宽、曹光早 2003 物理学报 **52** 1500]
 [18] Jonscher A K 1977 *Nature* **267** 673
 [19] Niklasson G A 1987 *J. Appl. Phys.* **62** (7) R1

Dielectric properties of a three-phase Fe-Ni-BaTiO₃ composite *

Huang Ji-Quan¹⁾ Hong Lan-Xiu²⁾ Han Gao-Rong¹⁾ Weng Wen-Jian¹⁾ Du Pi-Yi^{1)†}

1) (State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

2) (College of Electrical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 28 October 2005; revised manuscript received 18 January 2006)

Abstract

Fe-Ni-BaTiO₃ three-phase composites with super high dielectric constant were successfully prepared by sintering BaTiO₃ with various amount of metal (Ni and Fe with a fixed mol ratio of 78:22) in nitrogen atmosphere at 1250°C for 2h. The impedance and the dielectric properties were measured by an Agilent 4294A precision impedance analyzer, and the dc conductivity was measured by a Keithley 6571 high resistance meter. The results indicate that this type of composite undergoes an insulator-conductor transition with increasing metal concentration and the dielectric constant diverged near the percolation threshold. The dielectric constant reaches as high as 22000 when $f_{\text{Metal}} = 0.23$, which is about 12 times that of the BaTiO₃ matrix, while the dielectric loss keeps still a low and stable value of about 0.08 with increasing metal concentration. And the dielectric relaxation shows a notable Maxwell-Wagner characterization, which suggests that conduction mechanisms may play an important role in the dielectric response.

Keywords: Fe-Ni-BaTiO₃, percolation, dielectric properties, Maxwell-Wagner polarization

PACC: 7340N, 6460A, 7700

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50372057 and 50332030), and by Chinese National Key Project for Fundamental Researches (Grant No. 2002CB613302).

† E-mail: dupy@zju.edu.cn.