

Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ 及 Ba_{0.6-x}Pb_xSr_{0.4}TiO₃ 陶瓷的制备 和介温特性研究^{*}

王 梦 贺建龙 杨卫明 吴云翼 李建军 雷 强 于 军[†]

(华中科技大学电子科学与技术系, 武汉 430074)

(2009 年 9 月 3 日收到; 2010 年 1 月 8 日收到修改稿)

用固相反应法制备了 Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ (BST) 及 Ba_{0.6-x}Pb_xSr_{0.4}TiO₃ (BPST) 陶瓷, 通过 XRD, FESEM 和拉曼谱分析了 Pb 掺杂对 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 样品的晶格、相变及表面形貌的影响. 测试了 BST 及 BPST 样本系列的介电常数-温度 (介温) 谱, 研究了 BST 及 BPST 钙钛矿结构中 Sr 和 Pb 成分对居里温度和居里峰值的调节机理, 运用修正的 Smolenski 成分起伏理论和居里外斯定律, 对 BPST 弥散相变进行了数学统计分析, 得出弥散指数 α 为 1.29—1.73, 相变宽度为 13.2—22.3 °C, 居里常量为 1.25×10^5 — 2.87×10^5 K 数量级.

关键词: BST, BPST, 弥散相, 介温特性

PACC: 7720, 7780, 7780B

1. 引 言

铁电体钛酸锶钡 (Ba_{1-x}Sr_xTiO₃, BST) 由于其独特的介电及铁电性质因而成为近年来铁电材料及其应用的研究热点. 从微观的晶体结构来看它是一种稳定的钙钛矿结构, 随组分的变化是一种连续固溶体, 其 x 可以根据需要而连续调节; 从宏观的铁电相变热力学理论来分析, 它属于一级铁电相变, 具有较大的居里常量 (10^5 K 量级) 和电可调参数. 目前许多工作都着重于它的介电非线性应用如微波移相器, 可调滤波器和压控振荡器, 其热释电性能可用于红外成像传感器中, 其较大介电常数可被应用于 DRAM 中^[1-4]. 这些工作都展示了 BST 材料的巨大应用潜力, 然而 Suherman 等^[3]的研究工作指出, 即使采用 $x=0.5$ 的 BST 材料, 由于居里温度点处的介电常数相变峰较尖锐, 使温度很容易对器件的稳定性造成影响. 特别是移相器应用而言, 器件工作温度是影响调谐率稳定性的一个关键要素^[5,6]. Cole 等^[7]提到温度对移相器器件的影响可以用公式拟合和查表的方式来修正. Liou, Szymczak, 唐秋文等对 BST 及 B 位 Nb 掺杂陶瓷在

弥散相区的温介特性进行了研究^[9,11,14-17]. 本文则主要研究了铁电材料 BST 及其 A 位 Pb 掺杂 Ba_{0.6-x}Pb_xSr_{0.4}TiO₃ (BPST) 陶瓷的制备及其介温特性.

所谓铁电体就是指在某一温度下具有自发极化特性的物质, 其随温度变化而呈现出铁电相与顺电相. 在相变过渡区域铁电体呈现着两相共存的特征, 则称为弥散相. 对于顺电相的电容率, 居里外斯定律能够很好地与实验相符. 然而对于弥散相的铁电体在居里点处及附近的相变区域, 其电容率不再符合简单的居里-外斯定律. 因而, 许多人提出了相变区域的介电行为模型, 其中最常用的是 Smolenski 提出的成分起伏理论^[8,10]. 纯的 BST 相变区比较窄, 我们用铅掺杂得到改性的钛酸锶铅钡 (BPST) 铁电体, 增加了弥散相变区的范围, 得到了介温谱, 分析了 BST 的成分 Sr 和 BPST 的成分 Pb 对居里温度的调节机理, 并采用数学统计的方法得到了反映 BPST 铁电体弥散相特征的参数.

2. 实 验

2.1. Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ ($x=0.3-0.5$) 样品和 Ba_{0.6-x}Pb_xSr_{0.4}TiO₃ ($x=0-0.4$) 样品的制备

采用分析纯的碳酸钡 BaCO₃、碳酸锶 SrCO₃, 二

^{*} 国家自然科学基金面上项目 (批准号: 60971008), 高等学校博士学科点专项基金 (批准号: 200804870071) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: jyu@mail.hust.edu.cn

氧化钛 TiO_2 , 按化学计量比分别配成粉料. 分别加酒精混合放入球磨机内研磨 10 h 左右, 经烘干后于 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 2 h. 取出样品再次加酒精湿法球磨 10 h 后烘干, 经研磨、在 30 MPa 压力下制成圆片, 经过 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 2 h, 可制的 BST 样品. 而 BPST 系列样品的制备则是采用分析纯的碳酸钡 BaCO_3 、碳酸锶 SrCO_3 、二氧化钛 TiO_2 , 以及 PbO (过量 15%, 考虑其高温会挥发) 按化学计量比分别配成粉料, 通过与 BST 基本相同的制备工艺流程, 最后经过 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 2 h. 再根据需要加工, 一部分样品被上银电极, 分别用于微观分析与介电性能分析.

2.2. 微结构与电性能测试

微结构测试方面采用荷兰 PANalytical B. V. 公司生产的 X'Pert PRO X 射线衍射仪 (XRD) 分析了 BST 与 BPST 的晶体结构; 采用荷兰 FEI 公司生产的 Quanta 200 环境扫描电子显微镜 (FESEM) 观察了样品的形貌. 采用拉曼光谱分析了 BPST 的结构相变, 测试系统为背散射拉曼配置, 所用的 Ar^+ 激光束功率为 300 mW, 波长 λ 为 514.5 nm, 激光被聚集后照射到样品表面, 形成的光斑直径为 1—2 μm . 用三光栅光谱仪 (JY Lab, HR800 型) 分离散射光, 并通过液氮冷却的电荷耦合探测器 (CCD) 测量光强.

电学特性测试方面采用国产 TONGHUI Electronics TH-2618B 型电容测试仪, 结合 KSY-1 型电炉温度控制器和低温试验机 ($-40\text{—}80\text{ }^\circ\text{C}$) 测量了各样品在不同温度下的电容, 并通过电容与样品面积、厚度的关系计算得到介电常数-温度谱.

3. 结果与讨论

3.1. 样品的 XRD 测试结果及分析

图 1 给出了 BST ($x = 0.3, 0.4, 0.5$) 及 BPST ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) 系列陶瓷的 XRD 图谱. 从图可以看出, BST 样品的衍射峰都较尖锐, 基本上形成了纯钙钛矿结构; BPST 样品的 XRD 图谱, 除 $x = 0.3$ 的样品存在极少量 Ti 的氧化物峰外, 其余样品都表现出了单纯的 BPST 钙钛矿相结构特征. 但是, 随着 Pb 的成分 x 的不同, 各衍射峰出现了显著变化: 当 $x = 0$ 时, 样品的各衍射峰峰宽明显较窄, 尖锐完整; x 再逐渐增大时, 各衍射峰明显变宽; 对于 $x \geq 0.2$ 的样品在 (200), (210), (220) 与 (310) 峰位产生了分裂

现象, 分裂程度随 x 的增加而增大, 说明 Pb 的引入已经改变了 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 原来的晶体结构. 这是因为 $\text{Ba}_{0.6-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 陶瓷可以看成是 BaTiO_3 , SrTiO_3 和 PbTiO_3 的固溶体, 也可以理解为 (Ba, Sr) TiO_3 与 PbTiO_3 形成的固溶体, 而室温下 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 应该是立方相, PbTiO_3 却是四方相, 当这两种化合物形成固溶体后, 如果居里温度低于室温, 则在室温时将处于四方相. 由于 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 的居里温度要低于室温, 当它和一定量的高居里温度的 PbTiO_3 形成固溶体后, 体系的居里温度高于室温而呈四方相将是正常现象. 图 1 中 $x \geq 0.2$ 样品的 XRD 分裂峰正说明了 BPST 陶瓷已由立方相转变为四方相.

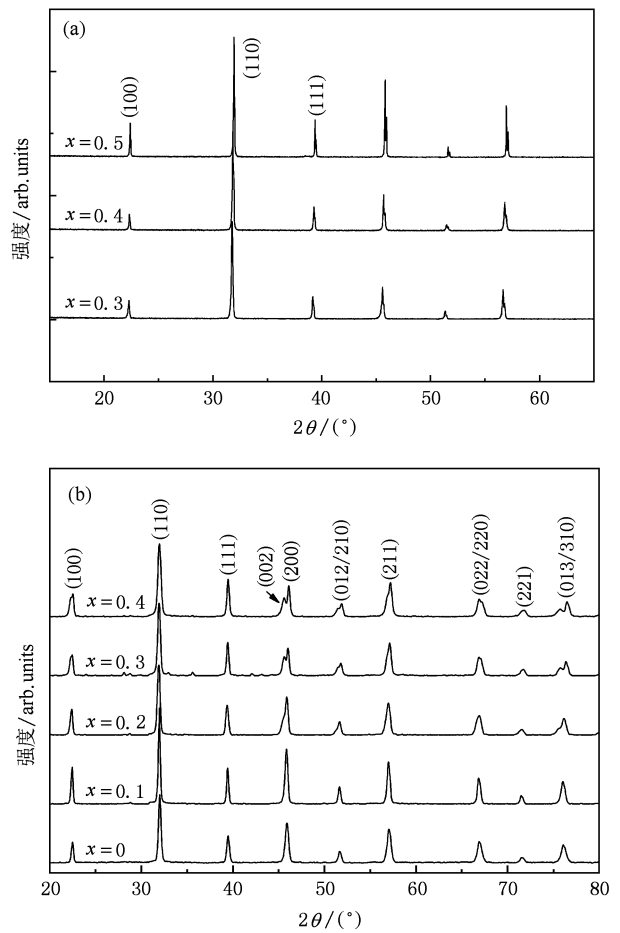


图 1 25 $^\circ\text{C}$ 测得陶瓷的 XRD 图谱 (a) BST; (b) BPST

为了详细分析 Pb 对 Ba 的取代对晶格产生的影响, 根据 XRD 的实验数据, 结合四方相晶体结构特征, 采用公式 $d = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{a}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}$, 经

表 1 $\text{Ba}_{0.6-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 陶瓷的晶格参数

x	0	0.1	0.2	0.3	0.4
a/nm	0.39582	0.39566	0.39596	0.39526	0.39451
c/nm	0.39582	0.39566	0.39721	0.39692	0.39663
c/a	1	1	1.00317	1.00420	1.00537

最小二乘法迭代出 $\text{Ba}_{0.6-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 的晶体结构参数如表 1 所示. 可以发现对于 Pb 成分 $x \geq 0.2$ 的样品, 晶格常数 c 与 a 的比值逐渐增大, 也表明了晶格畸变程度逐渐加剧, 四方相特征越来越明显.

3.2. 表面形貌分析

图 2 是 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{0.6-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 陶瓷

的表面 FESEM 照片. 从图中可以看出, Pb 的取代在所执行的烧结温度制度下明显改善了 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 陶瓷的烧结情况, 促进了晶粒生长, 使晶粒大小更均匀、孔洞有所减少. 但当 $x = 0.4$ 时, 因为较高的 Pb 含量在烧结时产生较多液相, 故孔洞数量也大幅提高, 说明高含量的 Pb 对陶瓷的结晶不利.

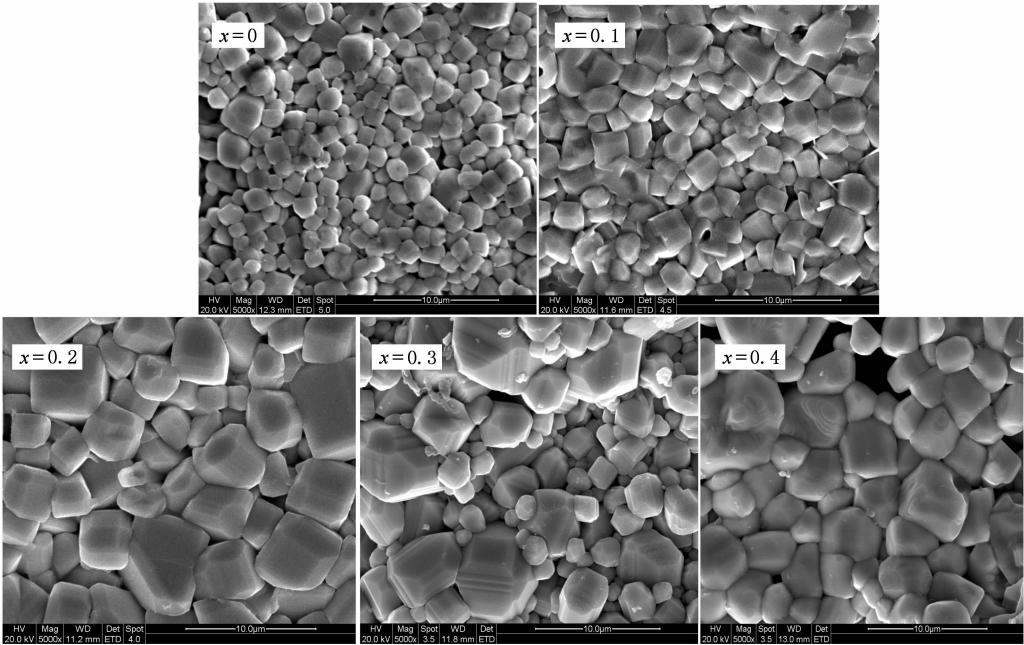


图 2 不同掺铅成分的 $\text{Ba}_{0.6-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 微观形貌

3.3. $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 和 $\text{Ba}_{0.6-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 铁电陶瓷的介温性能

通过在频率 10 kHz 下 (相当于测静态电容率) 对所制得的样品进行电容率测试, 可得到电容率随温度的关系, 即介温特性. 通常对铁电材料而言, 其介电常数 ϵ 都会在某个特定的温度出现最大值, 该介电常数峰就称为居里峰, 对应的温度 T_c 成为居里点, 而居里峰两侧一定高度所覆盖的温度区间称之为居里区. 图 3(a) 给出了测试出来的 BST 样品的介温特性, 当 Sr 的成分 $x = 0.3, 0.4$, 对应的居里温度

从 $44\text{ }^\circ\text{C}$ 降为 $-25\text{ }^\circ\text{C}$. 当 Sr 的成份 $x = 0.5$ 时, 由于居里温度降得更低, 以至于超出仪器的温度测试范围.

图 3(b) 给出了 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 及其掺铅陶瓷的介温特性. 由图可观察出 $\text{Ba}_{0.6-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 样品中, 当 Pb 的成分从 $x = 0.1$ 增加到 $x = 0.4$ 时, 对应的居里温度从 $-25\text{ }^\circ\text{C}$ 增加到 $122\text{ }^\circ\text{C}$. 可见 BPST 样本中 Pb 对居里温度的调节作用与 BST 样本中 Sr 对居里温度的调节作用刚好相反. 这可以通过钙钛矿氧八面体结构中离子间结合能的大小来解释. PbO , BaO , SrO 这两种金属氧化物的熔点, 分别为 $888\text{ }^\circ\text{C}$,

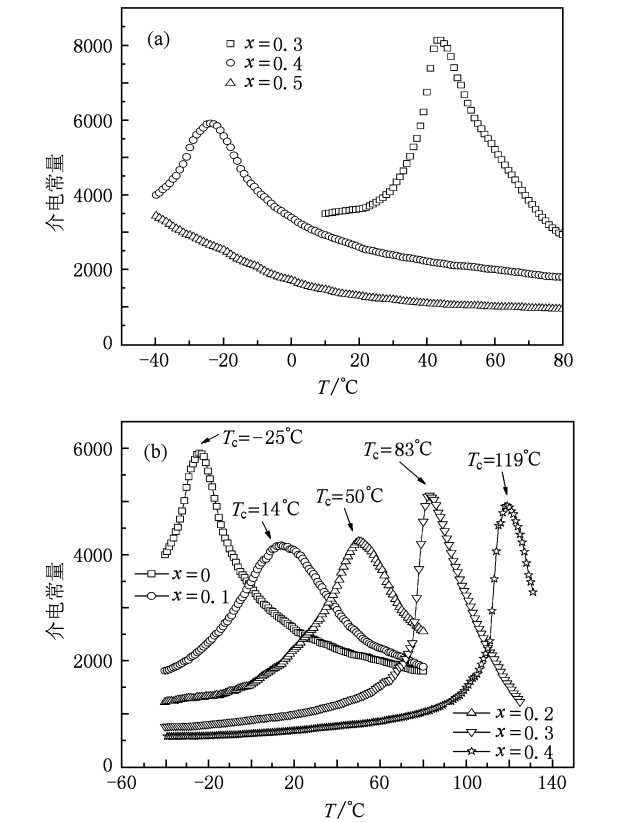


图3 10 kHz 频率下所有样品的介温特性 (a) Ba_{1-x}Sr_xTiO₃
(b) Ba_{0.6-x}Pb_xSr_{0.4}TiO₃

1933 ℃,2430 ℃,熔点的高低基本可以表达出离子间结合能(即键能)的大小,故 Pb-O 之间的结合能要低于 Ba-O 间的结合能.在 BPST 钙钛矿氧八面体结构中,由于 Pb-O 之间的结合特别弱,所以当 Ti⁴⁺ 偏离对称中心而与阳离子靠近时,将更易使氧离子极化(这与表 1 反映的晶格畸变相对应),使 Ti-O 之间具有较大的结合能,这种 Ti-O 之间的强耦合,必使其处于一种较稳定的状态,需要更高的居里点温度才能破坏这种不对称的平衡,故 BPST 样本中,居里温度随着 Pb 成分的增加而增加.而图 3(a)BST 样本中,Sr 为掺杂成分,Sr-O 之间的结合能要高于 Ba-O 间的结合能,故 Sr 成分对 BST 材料的居里温

度的调节作用刚好相反.

另外,对于 Pb 的成分 $x \geq 0.1$ 的 BPST 样品,其相应的介电常数峰值(也称为居里峰值)明显低于 $x = 0$ 样品(Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃)的居里峰值.这也可以解释为 Pb²⁺ 半径小于 Ba²⁺ 的半径,Pb²⁺ 对 Ba²⁺ 的替代将导致对应的氧八面体结构体积缩小,使氧八面体中小心的 Ti⁴⁺ 活动范围减小、极化能力减弱,故 $x \geq 0.1$ 的所有 BPST 样品介电峰值皆小于 $x = 0$ 样品.但居里峰值(ϵ_m 见表 2)并没有随着 Pb 成分增加而单调减小,这很可能与晶粒的大小、晶界(见图 2)等有关^[9].而 BST($x = 0.4, 0.5, 0.6$)样本的居里峰值随着 Sr 的增加而逐减小的趋势,也可以通过 Sr²⁺ 半径小于 Ba²⁺ 半径的相同方法来分析,该规律也与 Mohan 等人对 BST($x = 0.7, 0.8, 0.85, 0.9$)靶材测试的居里峰值的变化规律一致^[13].

根据图 3(b)还可观察出 ϵ 按居里区展开的宏观介电现象即前面提到的弥散相变,该现象可由微观结构的铁电微区与非铁电微区共存来解释.即在居里区的温度范围内,在不同的温度之下,有着不同比例的铁电相与非铁电相微区,或者说整个铁电体各个部分 T_c 并不集中于同一温度,而不同的微区可能有不同的 T_c ,统计分布于居里区之内,而峰值的出现,乃是该处 T_c 最为集中,即具有该 T_c 的微区为数最多之故.根据 Smolenski 的成分起伏理论模型^[8],假定样品各微区的 T_c 呈高斯分布,运用该模型得到

当 $T - T_m < 2\sigma$ 时,有

$$\frac{1}{\epsilon_r(T)} = \frac{1}{\epsilon_m} \left[1 + \frac{(T - T_m)^\alpha}{2\sigma^\alpha} \right], \tag{1}$$

(α 介于 2 到 1 之间),
即介电常数的倒数(介电隔离率)与温度成指数关系.

当 $T - T_m \gg 2\sigma$ 时,有

$$\frac{1}{\epsilon_r(T)} \approx \frac{1}{\epsilon_m} + \frac{T - T_m}{C} = \frac{T - T_0}{C}, \tag{2}$$

表 2 Ba_{0.6-x}Pb_xSr_{0.4}TiO₃ 样品的铁电模型参数

掺铅 Pb 量 x	居里温度 $T_c/^\circ\text{C}$	介电峰值 ϵ_m	居里常量 $C/10^5 \text{ K}$	弥散指数 α	相变区间 σ/K
0	-25	5917	2.87	1.38	16.6
0.1	14	4177	1.96	1.73	22.3
0.2	50	4252	1.33	1.46	21.0
0.3	83	5117	1.26	1.37	16.3
0.4	119	4921	1.25	1.29	13.2

即介电隔离率与温度呈线性关系. 以上两式中, T_m 是最大电容率对应的温度, α 为弥散指数, σ 为 T_c 的高斯分布方差.

根据 (1), (2) 式, 通过对图 3 (b) 中 $Ba_{0.6-x}Pb_xSr_{0.4}TiO_3$ 的样品所测的 T_m 以上静态电容率进行数学统计分析, 可以得出弥散指数 α 、相变区间 σ 、居里常数 C 等参数, 如表 2 所示. 对于 Pb 掺杂 $x = 0.1$ 的样品, 由于其介电常数峰 (即居里峰) 不尖锐、较平缓, 其弥散指数值为 1.73, 相变区间值为 22.2, 远大于其他样品对应的参数值, 故弥散指数和相变区间反映了样品的弥散程度.

3.4. $Ba_{0.6-x}Pb_xSr_{0.4}TiO_3$ 样品的拉曼光谱

图 4 为 $Ba_{0.6-x}Pb_xSr_{0.4}TiO_3$ 样品在常温下 ($T = 20^\circ C$), 拉曼频移 ν 为 $50\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的拉曼光谱. 钙钛矿中按拉曼频移的不同, 声子模可以分成 200 cm^{-1} 以下的低频模和 200 cm^{-1} 以上的高频模^[18,19]. 低频模与 A 位阳离子的振动相关. 高频模与质量较轻的 Ti^{4+} 构成的 TiO_6 八面体内部的扭曲和伸缩振动有关. 高频模中, 303 cm^{-1} 与 710 cm^{-1} 附近的 Raman 峰被公认为是 BST 铁电四方相的特征峰^[20]. 由图 4 可以看出 BPST 样品, 随着掺铅量 x 的减少, 由铁电四方相 ($x > 0.1$) 转变为顺电立方相结构 ($x = 0, 0.1$) 时, 290 cm^{-1} 与 720 cm^{-1} 处的 Raman 峰也几乎消失. 另外, ν 为 $520\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ 处的拉曼峰为较明显的高频模, 被认为是伸缩

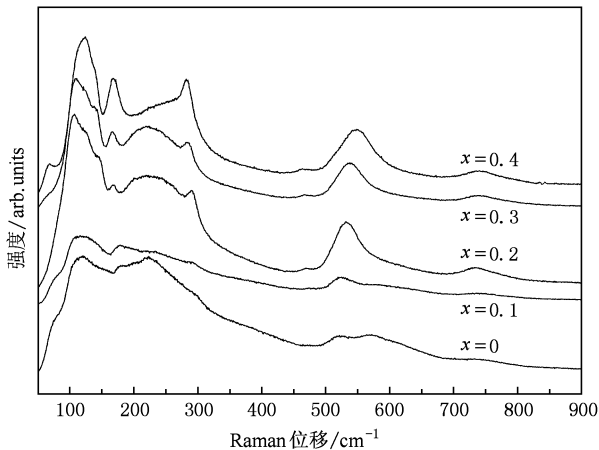


图 4 $Ba_{0.6-x}Pb_xSr_{0.4}TiO_3$ 样品的拉曼光谱

模^[21,22]. 该处对应的声子模频率随着 Pb 含量 x 的增加而增加, 这也说明了 TiO_6 八面体内 $Ti\text{--}O$ 键间的结合能随着 Pb 含量 x 的增加而增加, 与前面对 BPST 样品的居里温度随 Pb 成分单调增加的分析一致.

4. 结 论

本文中样品的电容率是在升温过程测试的, 由于样品为一级相变的铁电体, 存在热滞效应, 故降温过程测得的相变点与升温过程应略有不同. 通过分析, 我们得出如下结论:

1. $Ba_{0.6-x}Pb_xSr_{0.4}TiO_3$ 样本中 ($x \geq 0.1$), Pb 对 Ba 的取代对晶格产生的影响, 使晶格常数 c 与 a 的比值逐渐增大, 晶格畸变程度逐渐加剧. Pb 的掺杂在所执行的烧结温度制度下可以明显改善陶瓷的烧结情况, 促进晶粒生长.
2. BPST 的居里温度点可以通过改变其中的 Pb 成分来调制, 由于其钙钛矿八面体结构中 A 位 Pb 离子比 A 位 Ba 离子占据的 $Ti\text{--}O$ 八面体非对称性更稳定, 故 $Ba_{0.6-x}Pb_xSr_{0.4}TiO_3$ 中 Sr 的成分固定不变, 随着 Pb 含量的增加, 居里温度从 $-25^\circ C$ 上升到 $119^\circ C$.
3. BST 的居里温度点可以通过改变其中的 Sr, 成分来调制, 由于其钙钛矿八面体结构中 A 位 Sr 离子比 Ba 离子占据的 $Ti\text{--}O$ 八面体的非对称性更不稳定, 故 $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($x = 0.3, 0.4, 0.5$) 中 Sr 的成分固定不变, 随着 Sr 含量的增加, 居里温度降低.
4. BST 的居里峰值随着 Sr 成分的增加而呈现出减小的趋势, 而 BPST 的居里峰值, 要低于没掺铅的 $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ 样品.
5. BPST ($x = 0.1\text{--}0.4$) 系列陶瓷中, 当铅含量为较小时 (即 $Ba_{0.5}Pb_{0.1}Sr_{0.4}TiO_3$ 陶瓷), 弥散相较明显, 弥散指数值较大, 故其相变峰较宽, 顺电相下介电常数变化较平缓, 将导致介电调谐率有较好的温度稳定性.

感谢华中科技大学电子系王耘波老师的建议讨论及分析测试中心的帮助.

[1] Franco F De, Alexopoulos N G 1997 *IEEE Trans. on Microw. Theory Tech.* **45** 963

[2] Gabriel Velu, Karine Blary 2007 *IEEE Trans. on Microw. Theory Tech.* **55** 438

[3] Suherman PM, Jackson J, Tse Y 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 104101

[4] Taeksoo Ji, Hargsoon, Jose K 2006 *IEEE Trans. on Microw. Theory Tech.* **54** 1131

[5] Xia Y D, Cai C, Zhi X Y, Pan B 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 182909

[6] Pervez N K, Hansen P J, York R A 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4451

[7] Cole M W, Ngo E, Hirsch S 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 034104

[8] Smolenski G A 1970 *J. Phys. Soc. Jpn.* (supplement) **28** 26

[9] Liou Y C, Wu C T 2008 *Ceram. Int.* **34** 517

[10] Zhong W L 2000 *Ferroelectric Physics* (Beijing: Science Press) p342—343 (in Chinese) [钟维烈 2000 铁电体物理学 (北京: 科学出版社) 第 342—343 页]

[11] Szymczak L, Ujma Z, Adamzyk M, Pawelczyk M 2008 *Ceram. Int.* **34** 1993

[12] Alexandru H V, Berbercaru C, Ioachim A, Nedelcu L 2006 *Appl. Surf. Scie.* **253** 354

[13] Mohan C R K, Najpai P K 2008 *Physica B* **403** 2173

[14] Berbercaru C, Alexandru H V, Porosnicu, Velea A 2008 *Thin Solid Films* **516** 8210

[15] Tang Q W, Shen M R, Fang L 2006 *Acta Phy. Sin.* **55** 1346 (in Chinese) [唐秋文、沈明荣、方 亮 2006 物理学报 **55** 1346]

[16] Chang F G, Song G L, Fang K, Wang Z K 2007 *Acta Phy. Sin.* **56** 6068 (in Chinese) [常方高、宋桂林、房 坤、王照奎 2007 物理学报 **56** 6068]

[17] Mao C W, Dong X L, Wang G S, Yao C H, Cao F, Cao S, Tang L H, Wang Y L 2009 *Acta Phy. Sin.* **58** 5784 (in Chinese) [毛朝梁、董显林、王根水、姚春华、曹 菲、曹 盛、杨丽慧、王永令 2009 物理学报 **58** 5784]

[18] Sugita N, Tokumitsu E, Osada M, Kakaihana M 2003 *Japan. J. Appl. Phys.* **42** L944

[19] Zhu J, Mao X Y, Chen X B 2004 *Acta Phy. Sin.* **53** 3929 (in Chinese) [朱 骏、毛翔宇、陈小兵 2004 物理学报 **53** 3929]

[20] Pasha U M, Zheng H, Thakerur O P 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 062908

[21] Zhang J J, Zhai J W, Chou X J, Shao J, Lu X, Yao L 2009 *Acta Materi.* **57** 4491

[22] Tenne D A, Soukiassian A, Xi X X, Choosuwan H, Guo R, Bgalla A S 2004 *Phys. Rev. B* **70** 174302

Synthesis and temperature dependence of permittivity of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ and $\text{Ba}_{0.6-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ ceramics^{*}

Wang Meng He Jian-Long Yang Wei-Ming Wu Yun-Yi Li Jian-Jun Lei Qiang Yu Jun[†]

(*Department of Electronic Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*)

(Received 3 September 2009; revised manuscript received 8 January 2010)

Abstract

$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST) and $\text{Ba}_{0.6-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ (BPST) ceramics were prepared by conventional solid-state reaction method. The analysis of XRD, FESEM and Raman spectroscopy showed the effects of Pb-doping on the crystal lattice, phase transition and surface morphology of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$, respectively. And the temperature dependence of permittivity (ϵ - T properties) for all ceramics were measured at a frequency of 10 kHz. The mechanism that Curie temperature and the peak value of permittivity are modulated by Sr and Pb content in BST and BPST perovskite has been revealed. In addition, all samples exhibit a diffused phase transition (DPT), especially for the ceramic $\text{Ba}_{0.5}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$, which can improve its temperature stability of tunability as phase shifter than others. Some ferroelectric parameters are calculated to interpret the DPT by adopting Smolenski's theory and Curie-Wise law. For example, the values of diffuseness exponent α , Curie constant and transition region have changed from 1.29 to 1.73, from 1.25×10^5 to 2.87×10^5 K, and from 13.2 °C to 22.3 °C, respectively.

Keywords: BST, BPST, diffused phase, ϵ - T properties

PACC: 7720, 7780, 7780B

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60971008) and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 200804870071).

[†] Corresponding author. E-mail: jyu@mail.hust.edu.cn