文章编号：1000-5773(2008)01-0099-04

一套基于六面顶高压装置的静水压高频介电测试系统*

陆 中[1]，战晓红[1]，曹大呼[1]，张良莹[2]，姚 熹[2]

(1. 江苏工业学院材料科学与工程系，江苏常州 213164；
2. 同济大学功能材料研究所，上海 200000)

摘要：以一套 6×14 400 kN 六面顶高压装置和一台 Agilent 4294A 精密阻抗分析仪为主体，建立了一套静水压高频介电实时测试系统。通过固体传压介质预成型方法，解决了液体测试腔在固体传压介质中的密封以及包括 4 根微同轴电缆在内的多根测量导线引出密封边问题，将常压下通用的四同轴阻抗谱测试技术引入了高压研究。液体测试腔容积可达(∅13×15)mm^3，可同时容纳 10 mm×10 mm 样品、高频测试夹具、温度与压力传感器、加热装置，以及包括 4 根外径为 1.6 mm、特性阻抗为 50 Ω 微同轴电缆在内的 16 根引线，进行室温至 300 ℃、常压至 3 GPa 静水压力、测试频率 40 Hz～5 MHz 范围材料的四线阻抗谱测量，实验误差小于 3%。利用这套装置观察了室温下，$BaTiO_3$ 单晶在约 2.6 GPa 静水压力下的压致铁电－顺电相变。

关键词：$BaTiO_3$；静水压；四线阻抗谱
中图分类号：O521.3 **文献标识码**：A

1 引 言

与常压下铁电体的温度介电谱相比，静水压力下的介电谱能够分离出温度与压力对材料物理性质的不同影响，是一种相对“干净”的研究方法。这一特点决定了静水压介电谱，包括压力介电谱、温度介电谱和频率介电谱，一直是探索铁电相变微观机制的重要补充手段，并在早期解释氢键型铁电相变机理中发挥了重要作用。而在近期有关 PLZT 等材料发生弥散相变的起因研究中[1-6]，这一方法继续提供了许多独特的实验结果，并充分展示了静水压频率介电谱测量在静水压介电谱中应占据的重要地位。由于高压技术与介电测试技术的双重复杂性，长期以来只有少数研究小组能够开展这方面的研究。以常压下有大量深入研究工作发表的 $BaTiO_3$ 为例，迄今只有 3 篇静水压介电谱研究文章发表。其中只有 Samara 等人[7]系统地研究了压力及温度对 $BaTiO_3$ 压致相变临界温度及介电常数等的影响，并在文中明确给出静水压介电谱测量频率为 1 kHz；Decker[8]等首先利用一台六面顶设备开展了 $BaTiO_3$ 静水压介电谱的测量，证实了 $BaTiO_3$ 三临界点的存在；Ishidate[9]等首先利用六面顶高压装置测量了 5 GPa 以上 $BaTiO_3$ 的静水压介电谱，由于无法将两根普通测量导线自密封边直接引出，因而采取了测量导线与碳化钨顶锤连接，再通过碳化钨顶锤连接至介电测量仪器的做法，导致实验数据误差较大，在文中没有给出具体的实验数据曲线。目前，由于引线困难，常压下通用的四同轴电缆阻抗测量技术基本无法在静水压介电测量中实现，静水压介电谱的测试频率上限只能达到约 1.5 MHz[1]。本工作通过固体传压

* **收稿日期**：2007-02-05；**修回日期**：2007-05-25
基金项目：江苏省青蓝工程资助项目；常州市工业攻关项目(CE2006095)；江苏工业学院重大基金
作者简介：陆 中(1969—)，男，硕士研究生. E-mail：lzh@jpu.edu.cn
通讯作者：曹大呼(1967—)，男，教授，硕士生导师，主要研究方向为高温高压下材料合成及介电性能测试. E-mail：caodh2003@sohu.com

介质预成型方法，解决了多根微同轴电缆穿出密封边的困难，实现了 5 MHz 以下静水压四线阻抗谱的测量。

2 实 验

采用一台 6×14 400 kN 六面顶高压装置，顶锤端面为 28 mm×28 mm，固体传压介质采用外形尺寸为 37.5 mm×37.5 mm×37.5 mm 的叶蜡石立方体，沿立方体一面中心线剖为两半，内置密封的圆柱型聚四氟乙烯测试腔，测试腔容积为(∅13×15)mm^3，采用硅油作为传压介质。四根微同轴电缆与其它细测量引线按粗细搭配，沿叶蜡石立方体中心平面对角线的四个方向引出。为了降低实验误差，采用了外径为 1.6 mm、特性阻抗为 50 Ω 的进口双屏蔽微同轴电缆，采用一片 5 mm×5 mm [100]取向的 $BaTiO_3$ 单晶，单晶置于液体测试腔内自制的高频测量夹具中。装配如图 1 所示。

微同轴电缆单根总长为 18 cm，穿出密封边后通过 SMA－BNC 转换头进行转换，实现与四根粗同轴电缆的连接，四根粗同轴电缆最后连接至一台 Agilent 4294A 精密阻抗分析仪的各端口。从自制的高频测量夹具至 Agilent 4294A 端口，电缆的总长度约为 0.9 m。其它测量引线通过一台 Keithley 2700 多通道台式万用表连接至控制计算机。

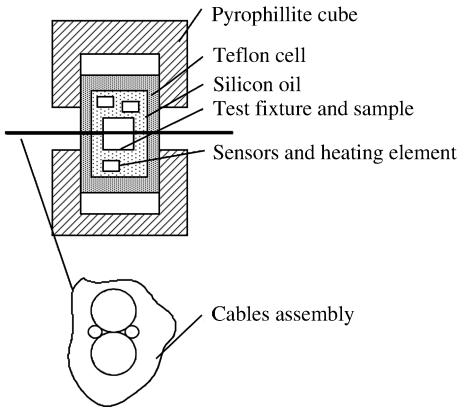


图 1 测量装配示意图

Fig. 1 The diagram of measurement assembly

实验时首先将与液体测试腔、同轴电缆、测量引线外形尺寸相同的硬质合金圆棒放入叶蜡石立方体中，加压至预定实验压力，卸压后将已形成密封边的叶蜡石立方体从中线分开，取出硬质合金圆棒，放入连接好引线的液体测试腔。为了避免取出硬质合金圆棒时破坏密封边，事先在硬质合金圆棒表面进行了润滑。

为了避免测量引线过长引入误差，在高压实验开始前利用 Agilent 4294A 对全套测量装置进行了仔细的校正。

3 结果与讨论

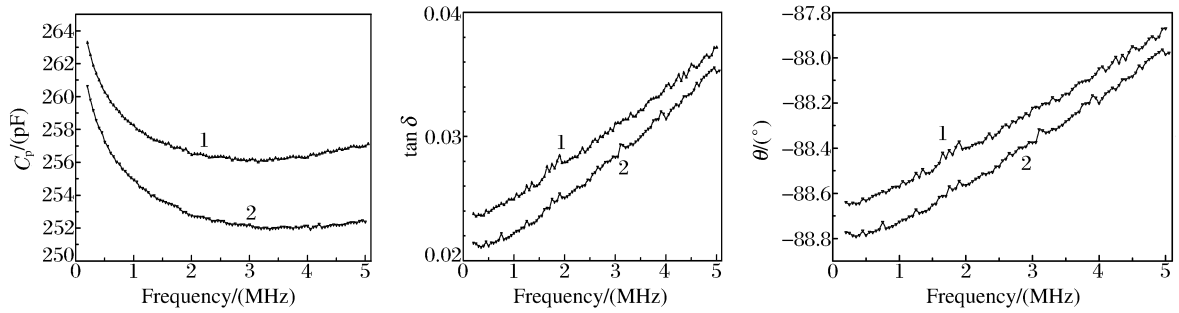
3.1 叶蜡石立方体预成型

利用六面顶高压装置进行测量，在最初的加压过程中，叶蜡石立方体发生剧烈流动，最后形成密封边，由于叶蜡石流动极易造成液体测试腔变形、泄漏，因而引线被挤断；而在形成密封边后，叶蜡石立方体只有少量流动。根据这一原理，在采用叶蜡石立方体预成型方法后，在 3 GPa 压力内的测量过程中基本不会发生断线，实验结束后同轴电缆外形基本完好。

3.2 静水压力下的四同轴阻抗谱测量技术

由于四同轴阻抗测量技术具有较高的精度，因此被广泛地使用于常压下的介电谱测量中。但由于高频信号随电缆长度急剧衰减，一般 15 MHz 的高频信号经 1 m 同轴电缆传输后即衰减至 90%以上，因此如何缩短高压密封腔与介电测量主机之间的距离，是获得较高测量精度的另一关键因素，实验中应尽量缩短介电测量主机与六面顶高压装置间的距离；此外，由于微同轴电缆线径较细，信号损耗较大，因此在穿过密封边后立即将其转换为标准 50 Ω 粗同轴电缆，并采用了损耗较小的进口双屏蔽微同轴电缆。在采取这些措施后，经过仔细校正，全套装置具有较高的测试精度。全套高压测量装置的精度采用如下方法验证：首先在常压下利用 Agilent 4294A 主机与自制夹具连接，直接测量 $BaTiO_3$ 单晶的频谱，然后将经过一次高压实验的全套高压测量装置在常压下与 Agilent 4294A 连接，将样品放于其中的自制高压测量夹具中，进行介电频谱测量，将实验结果进行比较。图 2 显示了阻抗测量的关键参数相位角和电容量的误差均小于 3%，损耗角正切($\tan\delta$)增加不超过 1%。主机直接测量结果中电容量、$\tan\delta$ 和相位

角随介电频率的变化趋势同其他作者数据略微不同,主要是来自自制标准四线法测量夹具,与自制静水压介电测量系统无关。



(a) Capacitance　　(b) tanδ　　(c) Phase angle

图 2　常压下测量精度验证(1. 自制高压测量装置测量结果;2. 标准四线阻抗法测量结果)

Fig. 2　The evaluation of measurement accuracy at ambient pressure

(1. Data measured by self-made system;2. Data measured using the standard four-wire method)

3.3　$BaTiO_3$ 的压致铁电—顺电相变观察

由于 $BaTiO_3$ 压致铁电—顺电相变临界压力点有较可靠的实验结果发表,利用这套测量装置观察了约 15 ℃室温下 $BaTiO_3$ 压致铁电—顺电相变过程。图 3 是[100]取向的 $BaTiO_3$ 单晶相对介电常数随压力的变化关系,压力以系统油压作为单位,以实时测量的 Bi 电阻相变点(图 4)作为精确压力参考点,金属 Bi 在约 2.59 GPa 时发生相变,与文献报道的 $BaTiO_3$ 在约 2.6 GPa 的室温临界压力值[7]接近。由图 4 可知,Bi 相变中点约等于 35 MPa 系统油压,正好位于 $BaTiO_3$ 相变中点,说明实验结果与现有文献报道[7]基本一致。本次实验中相变过程过于平缓,这可能与自制的高压测量夹具有关,这种现象在 Decker 等[8]发表的文章中也曾经提及。

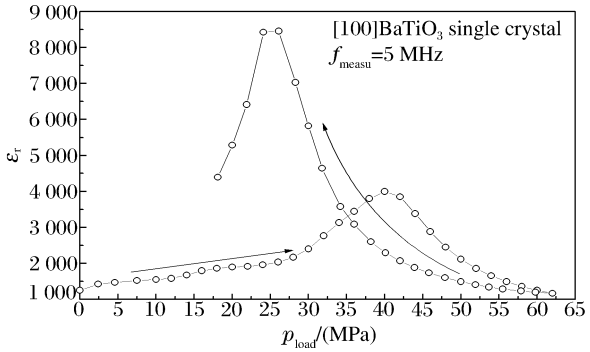


图 3　[100]取向 $BaTiO_3$ 单晶相对介电常数与压力关系

Fig. 3　Pressure dependence of the relative dielectric constant of [100] $BaTiO_3$ single crystal

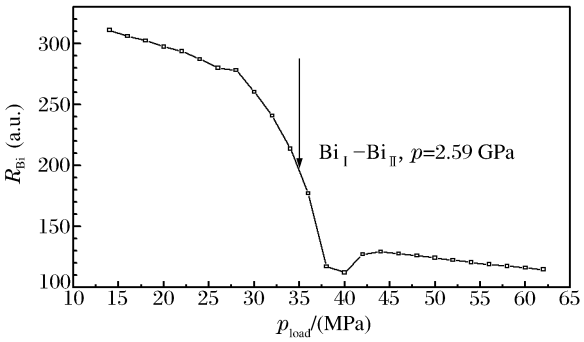


图 4　压力标定

Fig. 4　Pressure calibration

4　结　论

(1) 通过采用叶蜡石传压介质预成型、双屏蔽微同轴电缆等技术,实现了基于六面顶高压装置的静水压四线阻抗谱测量。

(2) 通过常压测试比较和高压下 $BaTiO_3$ 相变过程观察等手段,证明本套测量装置具有较高的测试精度。

References:

[1] Samara G A. Pressure-Induced Crossover from Long-to Short-Range Order in Compositionally Disordered Soft Mode Ferroelectrics [J]. Phys Rev Lett, 1996, 77: 314-317.

[2] Samara G A, Venturini E L, Hugo S V. Pressure-Induced Crossover from Long-to-Short-Range Order in $[Pb \cdot (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3]_{0.905}(PbTiO_3)_{0.095}$ Single Crystal [J]. Appl Phys Lett, 2000, 76: 1327-1329.

[3] Samara G A, Venturini E L, Hugo S V. Dielectric Properties and Phase Transitions of $[Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3]_{0.905} \cdot (PbTiO_3)_{0.095}$: Influence of Pressure [J]. Phys Rev B, 2001, 63: 184104-184115.

[4] Yasuda N, Ohwa H, Oohashi J, et al. Pressure-Induced Dielectric Change from Relaxor to Antiferroelectric Behavior in Disordered $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ [J]. J Phys Soc Jpn, 1997, 66: 1920-1923.

[5] Yasuda N, Ohwa H, Oohashi J, et al. The Temperature and Pressure Dependence of the Dielectric Properties of Disordered and Ordered $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ Single Crystals [J]. J Phys Soc Jpn, 1998, 67: 3952-3957.

[6] Nomura K, Shingai T, Yasuda N, et al. Pressure-Induced Structural Phase Transition from Relaxor Phase to Antiferroelectric Phase in Disordered $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ [J]. J Phys Soc Jpn, 1999, 68: 866-870.

[7] Samara G A. Pressure and Temperature Dependences of the Dielectric Properties of the Perovskites $BaTiO_3$ and $SrTiO_3$ [J]. Phys Rev, 1966, 151: 378-386.

[8] Decker D L, Zhao Y X. Dielectric and Polarization Measurements on $BaTiO_3$ at High Pressures to the Tricritical Point [J]. Phys Rev B, 1989, 39: 2432-2438.

[9] Ishidate T, Abe S, Takahashi H, et al. Phase Diagram of $BaTiO_3$ [J]. Phys Rev Lett, 1997, 78: 2397-2400.

[10] Samara G A. Pressure as a Probe of the Glassy Properties of Compositionally Disordered Soft Mode Ferroelectrics: $(Pb_{0.82}La_{0.12})(Zr_{0.40}Ti_{0.60})O_3$ (PLZT 12/40/60) [J]. J Appl Phys, 1998, 84: 2538-2545.

A High Frequency Hydrostatic Pressure Dielectricity Measuring System Based on Cubic Anvil Apparatus

LU Zhong[1], ZHAN Xiao-Hong[1], CAO Da-Hu[1], ZHANG Liang-Ying[2], YAO Xi[2]

(1. *Material Science and Engineering Department, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou* 213164, *China*;
2. *Functional Materials Research Laboratory, Tongji University, Shanghai* 200000, *China*)

Abstract: By a self-made system based on a cubic anvil high-pressure apparatus and an Agilent 4294A accurate impedance analyzer, real time high frequency dielectricity measurement under hydrostatic pressure is realized by the standard four-wire method widely used in ambient pressure dielectric research. The sealing of liquid cell in solid pressure-transmission medium and multi signal lines out through gaskets including four micro-coaxial cables is achieved by the pre-formation of pyrophyllite cube together with gaskets. The testing fixture, 10 mm×10 mm sample, pressure-temperature sensors and as many as 16 signal wires including 4 micro-coaxial cables with an outer diameters of 1.6 mm respectively can be contained simultaneously in a liquid testing cell with a volume of $(\varnothing 13 \times 15)\,mm^3$. Four-wire impedance spectroscopy can be obtained by this system in a measurement range of room temperature to 300 ℃, ambient pressure to about 3 GPa hydrostatic pressure and testing frequency from 40 Hz to 5 MHz with an experiment error below 3%. The pressure induced ferroelectric-paraelectric phase transition of a $BaTiO_3$ single crystal is observed using this setting up.

Key words: $BaTiO_3$; hydrostatic pressure; four-wire method