

# 钛酸锶钡的铁电相变与晶胞体积的关联\*

张 磊 钟维烈 彭毅萍 王玉国

(山东大学物理系 济南 250100)

(2000 年 1 月 5 日收到 2000 年 1 月 30 日收到修改稿)

考察了  $Ba_{\mu}Sr_{1-\mu}TiO_3$  (BST) 的  $T_C$  对晶格参数  $\gamma$  的依赖关系. 并对 BST 的依赖关系与  $BaTiO_3$  和  $SrTiO_3$  的相应依赖关系进行了比较. 得到了一个观点: BST 的  $T_C$  的变化可归因于晶胞体积效应. 还从体积效应的观点对 BST 相变的弥散性和级进行了讨论. BST 的晶胞体积效应可归因于 BST 中 Ba 和 Sr 的离子化现象.

关键词: 铁电性, 钛酸锶钡, 晶胞体积效应

PACC: 7780B, 7722C

## 1 引 言

自 50 年代以来钙钛矿铁电固溶体一直是人们感兴趣的研究对象, 其中  $Ba_{\mu}Sr_{1-\mu}TiO_3$  尤其是一种重要的材料. 它的重要性源于它的应用价值和它本身有趣的相变行为. 最近, 它的一些介电和弛豫行为的结果已见报道<sup>[1-5]</sup>. BST 的端成分材料  $SrTiO_3$  是一种先兆型铁电体, Ba 对 Sr 的取代可以提高它的居里温度<sup>[1]</sup>. 将 Ba 含量与  $T_C$  的关系外推大致可得到纯  $SrTiO_3$  的居里点为 0 K 左右. 我们尝试利用热力学理论计算了  $SrTiO_3$  的  $T_C$ , 发现它为 3.0 K 左右<sup>[6]</sup>. BST 的另一个端成分材料  $BaTiO_3$  是  $T_C$  为 393 K 的铁电体. 静水压可造成它的晶胞收缩, 同时也引起  $T_C$  的下降<sup>[7]</sup>. 第一性线性缀加平面波计算<sup>[8]</sup>已经解释了  $BaTiO_3$  的这种相变. 它表明  $BaTiO_3$  中势表面强烈地依赖于晶胞体积, 当静水压上升时势阱将会变浅. 在  $Ba_{\mu}Sr_{1-\mu}TiO_3$  中, 伴随  $\mu$  的下降, 居里温度和晶胞体积将会减小, 当  $\mu < 0.5$  时, 相变是弥散性的<sup>[9]</sup>.

根据一些实验结果和郎道唯象理论, 本文表明 BST 的  $T_C$  随配比  $\mu$  的变化可归因于晶胞体积效应. 相变的级和弥散性与体积效应也有一定联系. Ba 离子和 Sr 离子都为满壳层结构. 对于  $BaTiO_3$ , 第一性 LAPW 计算<sup>[5]</sup>显示 Ba 离子是高度离子性的. 这样 Ba 和 Sr 的离子性导致了 BST 的晶胞体积效应. 另外, 在  $\mu < 0.1$  时, 发现  $Ca_{\mu}Sr_{1-\mu}TiO_3$  也具有

微弱的铁电性<sup>[10]</sup>, 认为这是缺陷诱发了  $Ca_{\mu}Sr_{1-\mu}TiO_3$  的铁电性. 当  $\mu$  继续上升时,  $Ca_{\mu}Sr_{1-\mu}TiO_3$  的铁电性又重新消失, 这可以根据晶胞体积效应解释.

## 2 BST, $BaTiO_3$ 和 $SrTiO_3$ 相变温度的比较

对于 BST, 晶格常数是  $\mu$  的函数. 当  $\mu < 0.7$  时, BST 在室温是立方结构, 晶格常数随  $\mu$  的下降而线性下降<sup>[11, 12]</sup>. 当  $\mu > 0.7$  时, BST 在室温是四方结构. 计算了不同配比  $\mu$  的晶格参数  $\sqrt[3]{a^2c}$ . 作为总的结果, 在  $0 \leq \mu \leq 1$  的范围内可得到  $\gamma(a$  或  $\sqrt[3]{a^2c})$  与配比  $\mu$  之间存在线性关系. 另外, BST 的相变温度是  $\mu$  的函数<sup>[9, 13-16]</sup>. 根据上面两个事实, 可得图 1 中 BST 的相变温度与晶格常数之间的关系. 从图 1 可以看到, 当  $\gamma$  减小时,  $T_C$  和  $T_f$  都单调下降. 当  $\gamma > 0.3945 \text{ nm}$  ( $\mu > 0.4$ ) 的范围里,  $T_C$  与  $\gamma$  成线性关系.

在研究任何物理性质与晶格常数的关系时, 静水压实验的相关数据非常重要. Merz 的工作<sup>[7]</sup>显示  $BaTiO_3$  的  $dT_C/d\gamma$  为  $3.3 \times 10^4 \text{ K/nm}$ , 这个值与 BST 的值很好地符合. Samara<sup>[17]</sup>测量了  $BaTiO_3$  单晶和陶瓷在施加静水压时的介电常数, 其中静水压的上限为  $25 \times 10^8 \text{ Pa}$ . 随静水压上升,  $T_C$  线性地下降. 所有样品下降率范围是  $(-4.6 - -5.5) \times 10^{-8} \text{ K/Pa}$ . 表 1 列出  $BaTiO_3$  单晶的相变温度  $T_C$  (即  $T_C$

\* 国家重点基础研究规划项目(批准号 G19980614-04-06)资助的课题.

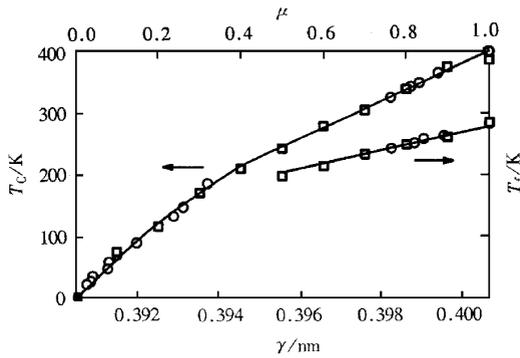


图1  $Ba_\mu Sr_{1-\mu} TiO_3$  的  $T_C$  与  $T_f$  对于晶格参数的依赖性  $T_f$  是四方—正交相变温度,  $\circ$  是单晶 BST 的结果<sup>[9, 13-15]</sup>,  $\square$  是陶瓷 BST 的结果<sup>[16]</sup>,  $\blacksquare$  是  $SrTiO_3$  相变温度的计算结果<sup>[6]</sup>

区域 4 表示  $T_f$  的晶格参数依赖性. 从图 2 可以看到在  $\mu$  较大时, BST 的  $T_C$  与  $T_f$  的晶格参数依赖性 与  $BaTiO_3$  的结果大致一致.

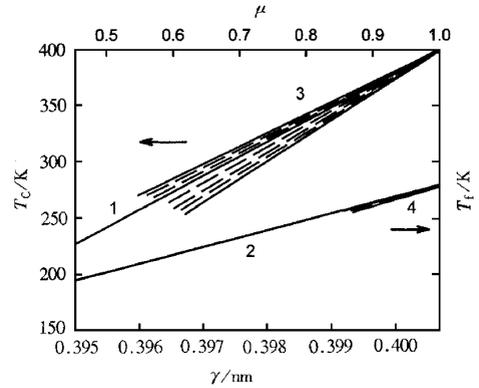


图2  $Ba_\mu Sr_{1-\mu} TiO_3$  和  $BaTiO_3$  的  $T_i$  对晶格参数的依赖性 曲线 1 和 2 是 BST 的结果, 区域 3 和 4 是  $BaTiO_3$  的结果

和  $T_f$ ) 以及  $dT_i/d\gamma$  的应力系数的实验值<sup>[17-22]</sup>,  $T_f$  是四方—正交相变温度.

图 2 示出  $BaTiO_3$  的  $T_i$  的晶格参数依赖性, 其中阴影部分的区域 3 表示  $T_C$  的晶格参数依赖性,

表 1  $BaTiO_3$  的  $dT_i/dX$  和  $dT_i/d\gamma$

相变	立方—四方					四方—正交			
$T_i/K$	397					278			
$(dT_i/dX)$ $(\times 10^{-8} K/Pa)$	-4.8 <sup>[18]</sup>	-5.2 <sup>[19]</sup>	-4.6—-5.5 <sup>[17]</sup>	-5.7 <sup>[20]</sup>	-6.3 <sup>[21]</sup>	-2.8 <sup>[21]</sup>	-2.8 <sup>[20]</sup>	-2.9 <sup>[20]</sup>	-3.1 <sup>[17]</sup>
$(dT_i/d\gamma)$ $(\times 10^4 K/nm)$	2.8	3.0	2.6—3.2	3.3	3.6	1.6	1.6	1.7	1.9

上面比较了 BST,  $BaTiO_3$  的  $dT_i/d\gamma$ . 作为 BST 的另一端, 需要计算  $SrTiO_3$  的  $dT_i/d\gamma$ . 文献 [6] 表明它可能在自由条件下会存在一定的铁电性. Lowndes 和 Rastogi 的工作显示  $SrTiO_3$  的立方相可以通过施加静水压得到稳定<sup>[23, 24]</sup>. 通过测定在不同静水压  $X$  下介电常数的温度响应, Samard<sup>[17]</sup> 得到  $SrTiO_3$  的  $dT_0/dX$  为  $-14 \times 10^{-8} K/Pa$ , 其中  $T_0$  是居里-外斯温度. 当  $X = 1 \times 10^5 Pa$ ,  $T_0$  为 36 K. 这样静水压在升到  $3 \times 10^8 Pa$  时,  $T_0$  将变为负值. 这种立方相的稳定应该归结为晶胞体积的收缩. 假如静水压的方向可以反转, 晶胞将会扩展, 同时立方相将变得不稳定. 另一方面, 对于  $SrTiO_3$ ,  $Sr^{2+}$  被  $Ba^{2+}$  的取代可以扩大晶胞体积, 且提高居里温度. 在  $\mu$  较小的  $Ba_\mu Sr_{1-\mu} TiO_3$  中,  $Sr^{2+}$  被  $Ba^{2+}$  取代的效应类似于反转静水压的效应, 都可以扩大晶胞体积. 这样, 人们自然会期望去计算  $SrTiO_3$  的  $dT_i/d\gamma$ , 从而比较  $SrTiO_3$  与 BST 之间  $T_C$  对晶格参数依赖性的

关系.

在进行计算时, 首先要有以应变和极化为变量的自由能. 由于没有切向分量以及极化为  $z$  轴方向, 所以  $G_1$  可写为<sup>[25]</sup>

$$G_1(X, P) = -\frac{1}{2} s_{11}^P (X^2 + Y^2 + Z^2) - s_{12}^P (YZ + XY + ZX) + \frac{1}{2} A_0 (T - T_0) P^2 + \frac{1}{4} B P^2 + \frac{1}{6} C P^6 + Q_{11} Z P^2 + Q_{12} (X + Y) P^2, \tag{1}$$

其中  $A = A_0 (T - T_0)$ ,  $X, Z$  和  $Y$  是标准的应力分量,  $s_1, s_2$  和  $s_3$  是弹性柔顺常数,  $Q_{11}$  和  $Q_{12}$  是电致伸缩系数,  $P$  是极化,  $A, B$  和  $C$  是自由能函数的系数.

传统上, 一个正应力是压缩量, 一个正应变是伸长量, 由于  $x = -\partial G_1 / \partial X, y = -\partial G_1 / \partial Y, z =$

$-\partial G_1/\partial Z$ , 所以有

$$\begin{aligned} x &= -s_{11}X - s_{12}(Y + Z) + Q_{12}P^2, \\ y &= -s_{11}Y - s_{12}(Z + X) + Q_{12}P^2, \\ z &= -s_{11}Z - s_{12}(X + Y) + Q_{11}P^2. \end{aligned} \quad (2)$$

居里温度  $T_C$  处, 在一个静水压下, 铁电相  $f$  与顺电相  $p$  的吉布斯自由能相等的条件为

$$dG_1 = -(S_f - S_p)dT - (x_f - x_p)dX = 0, \quad (3)$$

其中  $S$  是熵. 对于  $X = Y = Z$ , 有

$$\frac{\partial T_C}{\partial X'} = -\frac{(x_f - x_p) + (y_f - y_p) + (z_f - z_p)}{S_f - S_p}, \quad (4)$$

其中  $X'$  是静水压,  $X' = X = Y = Z$ ,  $S = -(\partial G_1/\partial T)$ , 这样,

$$S_f = -\frac{1}{2}A_0P^2 + S_p. \quad (5)$$

由前面式子可得

$$\frac{\partial T_C}{\partial X'} = -\frac{Q_{11} + 2Q_{12}}{\frac{1}{2}A_0}, \quad (6)$$

其中  $A_0 = 1/(\epsilon_0 C)$ ,  $C$  是居里常数,  $\epsilon_0$  是真空介电常数.

$\text{SrTiO}_3$  在液氮温度时电致伸缩系数  $Q_{11} = 5.3 \times 10^{-2} \text{ m}^4/\text{C}^2$ ,  $Q_{12} = -8.5 \times 10^{-3} \text{ m}^4/\text{C}^{-2}$ <sup>[26]</sup>. 它的居里常数  $C = 7.8 \times 10^4 \text{ K}$ <sup>[27]</sup>. 这样从 (6) 式可得

$$\frac{\partial T_C}{\partial X'} = -5.0 \times 10^{-8} \text{ K/Pa}, \quad (7)$$

$T_C$  对晶格参数的依赖性可写为

$$\frac{\partial T_C}{\partial \gamma} = \frac{\partial T_C}{\partial X'} \cdot \frac{dX'}{d\gamma}.$$

既然  $x = \Delta\gamma/\gamma$ ,  $x = (s_{11} + 2s_{12})X$ , 可得

$$\frac{\partial T_C}{\partial \gamma} = \frac{\partial T_C}{\partial X'} \cdot \frac{1}{(s_{11} + 2s_{12})\gamma}. \quad (8)$$

文献 [26] 报道了  $\text{SrTiO}_3$  在液氮温度时的  $c_{11} = 3.36 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$ ,  $c_{12} = 1.07 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$ . 既然文献 [28] 给出了  $s_{11}$  和  $s_{12}$  为

$$s_{11} = \frac{c_{11} + c_{12}}{c_{11}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{12}^2},$$

$$s_{12} = \frac{-c_{12}}{c_{11}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{12}^2},$$

就有  $s_{11} = 3.52 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ ,  $s_{12} = -8.50 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{N}$ . 文献 [29] 报道了在 4.2 K 处  $\text{SrTiO}_3$  的  $\gamma = 0.3900 \text{ nm}$ . (8) 式给出

$$\frac{\partial T_C}{\partial \gamma} = 7.0 \times 10^4 \text{ K/nm}. \quad (9)$$

图 3 中, 长划线即为 (9) 式的结果, 描述了  $\text{SrTiO}_3$  的  $T_C$  对晶格参数的依赖性. 从图 3 可以看到在  $\gamma \leq 0.3926 \text{ nm}$  ( $\mu \leq 0.2$ ) 的范围内实线与长划线符合很好.

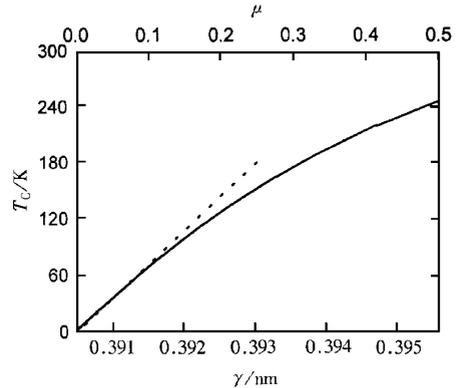


图 3  $\text{Ba}_\mu\text{Sr}_{1-\mu}\text{TiO}_3$  和  $\text{SrTiO}_3$  的  $T_C$  对晶格参数的依赖性 ——是 BST 的结果, ---是  $\text{SrTiO}_3$  的结果

上面的工作显示了 BST 的  $T_C$  随 Sr 含量和晶格参数线性地变化. 在接近低 Sr 含量时, BST 的  $T_C$  的晶格参数依赖性符合  $\text{BaTiO}_3$  的情况. 在接近高 Sr 含量时, BST 的  $T_C$  的晶格参数依赖性符合  $\text{SrTiO}_3$  的情况.

一般地, BST 的  $T_C$  的改变应该来自于晶胞体积效应, 以及 Ba, Sr 离子结构的差别, 这可表示为

$$dT_C(\mu, \gamma) = \left(\frac{\partial T_C}{\partial \gamma}\right)_\mu d\gamma + \left(\frac{\partial T_C}{\partial \mu}\right)_\gamma d\mu. \quad (10)$$

(10) 式及前面的结果导致了这样一个结论: BST,  $\text{BaTiO}_3$  和  $\text{SrTiO}_3$  的  $T_C$  的改变可归因于晶胞体积效应.

### 3 BST 的晶胞体积效应的讨论

$\text{BaTiO}_3$  和  $\text{SrTiO}_3$  的晶格参数可以被应力改变. 对于  $\text{BaTiO}_3$ , 一个静水压可以减小它的晶格参数, 同时减小它的  $T_C, T_f$ . 对于  $\text{SrTiO}_3$ , 一个与静水压方向相反的应力可以增大它的晶胞体积, 同时提高它的  $T_C$ . 前面已经计算了  $\text{SrTiO}_3$  的  $dT_C/d\gamma$ , 比较了 BST,  $\text{BaTiO}_3$  和  $\text{SrTiO}_3$  的  $T_C$  的晶格参数依赖性, 证明了在  $0.58 \leq \mu \leq 1$  范围内,  $\text{Ba}_\mu\text{Sr}_{1-\mu}\text{TiO}_3$  的  $T_C$  的晶格参数依赖性与  $\text{BaTiO}_3$  符合很好, 在  $0 \leq \mu$

$\leq 0.2$  范围内,  $Ba_\mu Sr_{1-\mu} TiO_3$  的  $T_C$  的晶格参数依赖性, 与  $SrTiO_3$  符合很好. 这种符合暗示了  $T_C$  的改变源于不同的 A 位离子 ( $Ba, Sr, Ba_\mu Sr_{1-\mu}$ ) 改变了晶胞体积, A 位离子的其他差别在这种关系中并不重要. 换言之,  $T_C$  的改变是一种晶胞体积效应.  $Ba^{2+}$  对  $Sr^{2+}$  的取代扩大了晶胞, 且提高了  $T_C$ ,  $Sr^{2+}$  对  $Ba^{2+}$  的取代减小了晶胞, 且降低了  $T_C$ . 这是取代引起的晶胞体积的改变造成  $T_C$  也改变. 根据晶胞体积效应的观点, 不难理解  $BaTiO_3$  与  $SrTiO_3$  之间的差别.

在一个  $BaTiO_3$  和  $SrTiO_3$  的冻结声子的计算中, Weyrich 和 Madenach<sup>[30]</sup> 计算了三角结构和立方结构的能量差别 ( $\Delta E = E^r - E^c$ ) 与晶格参数的差别. 对于  $BaTiO_3$ , 当晶体的晶胞被压缩时,  $\Delta E$  呈减小的趋势, 外推到  $SrTiO_3$  的晶格参数时,  $BaTiO_3$  的  $\Delta E$  几乎等同于  $SrTiO_3$  的  $\Delta E$ . 这证实了  $BaTiO_3$  与  $SrTiO_3$  的差别是一种体积效应的观点.

在  $BaTiO_3$  中, 静水压不仅会改变  $T_C$ , 而且会改变相变的级.  $BaTiO_3$  在一个大气压下是一级相变, 在静水压上升至  $35 \times 10^8$  Pa 时相变变为二级, 此时的  $T_C$  为  $-40^\circ C$ <sup>[31]</sup>. 这样相变的级的改变是一个体积效应. 根据表 1,  $BaTiO_3$  的  $dT_C/d\gamma$  范围为  $(2.6-3.6) \times 10^4$  K/nm. 这样, 在静水压下  $BaTiO_3$  可能的晶格参数范围是  $0.3946-0.3959$  nm. 在  $Ba_\mu Sr_{1-\mu} TiO_3$  中, 相变的级会随  $\mu$  的改变而改变<sup>[9]</sup>. 当  $\mu > 0.5$  时, 相变是一级的; 当  $\mu < 0.5$  时, 相变是二级的. 对于  $Ba_{0.5} Sr_{0.5} TiO_3$ ,  $T_C$  在  $-30^\circ C$  附近, 晶格参数为  $0.3955$  nm. 这样对于  $BaTiO_3$  和 BST, 当相变从一级变化到二级时, 相应的晶格参数和居里温度近似相同. 既然晶胞体积随  $\mu$  的变化而变化, 类似于  $BaTiO_3$ , BST 的相变的级的改变也应该归结为晶胞体积效应的改变.

在  $Ba_\mu Sr_{1-\mu} TiO_3$  中, 当  $\mu < 0.5$  时, 相变是弥散性的, 且弥散性随  $\mu$  的下降而上升<sup>[9]</sup>. 相变的弥散性看起来与相变的级的改变有一定联系. 假如 BST 的相变弥散性由成分起伏引起, 那么弥散性应该在  $\mu \approx 0.5$  时最大. 事实上, 在  $\mu = 0.5$  时相变的弥散性非常小, 它随晶格参数的下降而上升. 这样弥散性的特征也应该是晶胞体积效应的一种表现. 这种设想还可以从  $BaTiO_3$  的应力实验得到证据. 对于被施加静水压的  $BaTiO_3$  单晶, 人们发现当相变从一级变为二级时, 同时伴随着在铁电相一侧  $1/\epsilon_r - T$  曲线从负的曲率变为正的曲率. 这种变化表明对

于  $BaTiO_3$  单晶, 介电峰弥散性的出现也与级的改变有对应的联系. 很明显, 对于 BST 和  $BaTiO_3$ , 它们的居里温度、相变级、弥散性有密切的联系. BST 的这三个现象都与  $BaTiO_3$  有很好的对应. 这样把这些性质都归结为一个简单的晶胞体积效应是可行的.

对于 BST 和  $BaTiO_3$ , 伴随着晶胞体积的改变, 介电常数的改变也显示了类似的趋势. 对于  $BaTiO_3$ , 当 Ba 被 Sr 取代时, 介电常数快速地增大<sup>[16]</sup>. 静水压也可以有效地提高  $BaTiO_3$  的介电常数<sup>[31]</sup>.

晶胞体积效应给出了 BST 非常简单的物理图像. 考察体积效应的内在机制看起来非常必要.

铁电固溶体 BST 和它的两个端成分材料  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$  都为钙钛矿结构. 类似于  $BaTiO_3$ , 当  $Ba_\mu Sr_{1-\mu} TiO_3$  中的含量  $\mu$  较高时, 它们也有三个相变 (三角—正交相变, 正交—四方相变, 四方—立方相变). 因为  $BaTiO_3$  的八位势模型可以很容易地解释它的三个相变<sup>[32, 33]</sup>, 那么人们自然会想到在含量  $\mu$  较高的  $Ba_\mu Sr_{1-\mu} TiO_3$  晶胞内也存在类似的八位势结构.

在这个模型中,  $ABO_3$  中的 B 位离子在相应于势能面中的区域最小值之间来回跳动. 这些最小值对称性地分布于理想晶格结构中 B 位的周围. B 位离子在这些势能最小值处所停留的概率决定了铁电体的相. 在八位势模型中, 沿 [111] 立方对顶角有 8 个势能最小值. 根据有序—无序模型, 在顺电阻, Ti 离子无序地分布于 8 个位置中, 在四方相, 它们优先占有 8 个位置中的同一方向的 4 个位置, 从而给出一个沿 [001] 方向的极化; 在正交相, 它们优先占有 8 个位置中的两个位置; 最后它们在三角相完全有序. 当静水压上升时势阱将会变浅.  $BaTiO_3$  的铁电相变源于长程静电力和短程交叠排斥力的相长、相消<sup>[8]</sup>. 短程力来自于 Ti 的 3d 电子和 O 的 2p 电子的杂化. 长程静电力有利于铁电畸变, 短程排斥力有利于高对称结构.

晶胞体积效应暗示了当 BST 和  $BaTiO_3$  的晶胞体积相等时, BST 的长程静电力、短程排斥力与  $BaTiO_3$  的两种力对应相等. 现在假设 BST 的晶格参数与  $BaTiO_3$  的一致, 对于  $BaTiO_3$ <sup>[8]</sup>, 第一性原理计算表明 Ti 和 O 之间有一个明显的杂化, 但 Ba 是非常离子化的, 可以很好地描述为  $Ba^{2+}$ . 这样 Ba 离子可以作为一个点电荷. 类似于 Ba 离子, Sr 离子也有

一个满壳层结构. 当 Sr 离子取代 Ba 离子时, 长程静电力将不会改变. 另外, 短程排斥力来自 Ti-O 相互作用. A 位离子对短程排斥力的影响非常小. 假如在不同相(例如  $3mm$ ,  $4mm$  点群), 晶体的实际结构偏离理想结构足够小, Sr 对 Ba 的取代就不应该影响长程静电力和短程排斥力. 根据这个设想, Ba 和 Sr 的离子化倾向导致了 BST 的体积效应.

类似于 Ba 离子(0.134 nm)和 Sr 离子(0.112 nm), Ca 离子(0.099 nm)和 Mg 离子(0.066 nm)也有一个满壳层结构. 这 4 种离子的配位数均为 12. 在  $ABO_3$  中, A 位离子半径的减小可以引起晶胞体积的减小.  $CaTiO_3$  是一个顺电体, 但它的介电常数伴随着温度的下降而增大<sup>[34]</sup>.  $MgTiO_3$  的物理性质已完全超出了铁电体研究的范围. 这些现象可以根据简单的晶胞体积效应去理解.

与 BST 相反的是  $Ca_\mu Sr_{1-\mu} TiO_3$  的铁电性并不能简单地用晶胞体积效应去解释. 当  $\mu < 0.1$  时, 人们发现固溶体  $Ca_\mu Sr_{1-\mu} TiO_3$  在经历一个弥散性相变后进入铁电畴态.  $Ca_\mu Sr_{1-\mu} TiO_3$  的这种铁电性看起来应该是由 Ca 的取代造成的缺陷所致. Salje 等人<sup>[35]</sup>研究了其他固溶体中缺陷对相变温度的影响, 他们发现: 当缺陷含量较低时, 相变温度微弱地与缺陷的数量有关; 当缺陷含量较高时, 固溶体中的化学混合导致了相变温度的明显的改变, 可以近似地用性质均一的晶体去描述. 使用这个物理图像, 当  $\mu$  较大时,  $Ca_\mu Sr_{1-\mu} TiO_3$  铁电性的消失也应该被归结为晶胞体积效应.

另外  $0 \leq \mu \leq 0.1$  范围内的  $Ba_\mu Sr_{1-\mu} TiO_3$  存在一个特殊现象. 在  $\mu$  从零增大时, 介电常数开始变得峰化. 当  $\mu$  增大到 0.015 以上时,  $\epsilon(T)$  介电峰又重新变矮、宽化. 对于  $Ba_\mu Sr_{1-\mu} TiO_3$ , 弥散性指数  $\gamma$  随  $\mu$  的特殊变化趋势几乎与  $Ca_\mu Sr_{1-\mu} TiO_3$  完全一致. 很明显, 在  $0 \leq \mu \leq 0.1$  范围内的  $Ba_\mu Sr_{1-\mu} TiO_3$  也存在缺陷诱发的介电响应.

## 4 小 结

考察了  $Ba_\mu Sr_{1-\mu} TiO_3$  (BST) 的  $T_C$  与锶钡比  $\mu$ 、晶格参数  $\gamma$  ( $a$  或  $\sqrt{a^2 c}$ ) 的关系. 对于配比  $\mu$  较大的 BST ( $\mu > 0.58$ ),  $T_C$  和  $T_f$  的晶格常数依赖性符合  $BaTiO_3$  的结果. 通过使用液氦温度的弹性常数和晶格参数, 得到  $SrTiO_3$  的  $dT_C/d\gamma$  是  $7.0 \times 10^4$  K/nm. 在  $\gamma \leq 0.3926$  nm 的范围内 BST ( $\mu \leq 0.2$ ) 的

$T_C$  的晶格参数依赖性与  $SrTiO_3$  的结果一致. 论证了  $Ba_\mu Sr_{1-\mu} TiO_3$  的  $T_C$  的变化可归因于晶胞体积效应, 从体积效应的观点对相变的级别和弥散性进行了讨论. 在 BST 中, Ba 和 Sr 十分离子化导致了 BST 的晶胞体积效应, 当  $\mu < 0.1$  时, BST 中存在缺陷效应. 对 BST 行为的解释也可以推广到  $Ca_\mu Sr_{1-\mu} TiO_3$  上去.

- [1] V. V. Lemanov, E. P. Smirnova, P. P. Syrnikov *et al.*, *Phys. Rev.* **B54**(1996) 3151.
- [2] V. S. Tiwari, N. Singh, D. Pandey, *J. Phys. :Condens. Matter*, **7**(1995), 1441.
- [3] N. Singh, D. Pandey, *J. Phys. :Condens. Matter*, **8**(1996), 4269.
- [4] L. Zhang, W. L. Zhong, C. L. Wang *et al.*, *European. Phys. J.* **B11**(1999) 565.
- [5] L. Zhang, W. L. Zhong, C. L. Wang *et al.*, *J. Phys.*, **D32**(1999) 546.
- [6] L. Zhang, W. L. Zhong, Y. G. Wang *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **168**(1998) 325.
- [7] W. L. Merz, *Phys. Rev.* **78**(1950) 52.
- [8] R. E. Cohen, H. Krakauer, *Phys. Rev.* **B42**(1990) 6416.
- [9] L. Benguigui, K. Bethe, *J. Appl. Phys.* **47**(1976) 2787.
- [10] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Phys. Rev. Lett.*, **52**(1984), 2289.
- [11] D. F. Rushman, M. A. Strivens, *Trans. Faraday Soc.*, **42A**(1946) 231.
- [12] M. Mcquarrie, *J. Am. Ceram. Soc.* **38**(1955) 444.
- [13] P. A. Markov, W. Kleemann, R. Lindner *et al.*, *J. Phys. : Condensed Matter* **8**(1996) 2377.
- [14] L. P. Goulpeau, *Ferroelectrics* **9**(1975) 11.
- [15] E. Hegenbarth, *J. Phys. Soc. Jpn.* **28**(1970) 407.
- [16] G. A. Smolenskij, K. I. Rozgachev, *Zh. Tekhn. Fiz.*, **24**(1954) 1751.
- [17] G. A. Samara, *Phys. Rev.* **151**(1966) 378.
- [18] R. Ramirez, M. F. Lapena, J. A. Gonzalo, *Phys. Rev.*, **B42**(1990) 2604.
- [19] G. A. Samara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **28**(1970) 399.
- [20] G. Shirane, A. Takeda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **7**(1952) 1.
- [21] S. Minomura, M. Tanaka, B. Okai *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **28**(1970) 404.
- [22] G. A. Samara, *Advances in High Pressure Research*, edited by R. S. Bradley, Vol. **3** Academic Press (London, 1969).
- [23] K. A. Müller, H. Burkard, *Phys. Rev.* **B19**(1979) 3593.
- [24] R. P. Lowndes, A. Rastogi, *J. Phys.* **C6**(1973) 932.
- [25] W. R. Buessem, L. E. Cross, A. K. Goswami, *J. Am. Ceram. Soc.* **49**(1966) 33.
- [26] H. Uwe, T. Sakudo, *Phys. Rev.* **B13**(1976) 271.
- [27] T. Mitsui, W. B. Westphal, *Phys. Rev.* **124**(1961) 1354.
- [28] W. P. Mason, *Phys. Rev.* **74**(1948) 1134.

- [ 29 ] F. W. Lytle *J. Appl. Phys.* , **35** ( 1964 ) 2212.
- [ 30 ] K. H. Weyrich ,R. P. Madenach ,*Ferroelectrics* ,**11**( 1990 ) 9.
- [ 31 ] D. L. Decker ,Y. X. Zhao ,*Phys. Rev.* ,**B39**( 1989 ) 2432.
- [ 32 ] R. Comes ,M. Lambert ,A. Guinier ,*Solid State Commun.* ,**6** ( 1968 ) ,715.
- [ 33 ] L. Zhang ,W. L. Zhong ,*Phys. Lett.* , **A260**( 1999 ) ,279.
- [ 34 ] A. Line ,K. Herrington *J. Chem. Phys.* , **28**( 1958 ) 824.
- [ 35 ] E. Salje ,U. Bismayer ,B. Wruck *et al.* ,*Phase Transition* ,**35** ( 1991 ) 61.

## A CORRELATION BETWEEN THE FERROELECTRIC PHASE TRANSITION AND THE CELL VOLUME IN BARIUM STRONTIUM TITANATE \*

ZHANG LEI ZHONG WEI-LIE PENG YI-PING WANG YU-GUO

( Department of Physics , Shandong University Jinan 250100 , China )

( Received 5 January 2000 ; revised manuscript received 30 January 2000 )

### ABSTRACT

The  $T_C$  of  $Ba_\mu Sr_{1-\mu} TiO_3$  (BST) as a function of the composition and the lattice parameter  $\gamma$  is examined. It is compared with the lattice parameter dependence of  $T_C$  of  $BaTiO_3$  and  $SrTiO_3$  respectively. It is argued that the variation of  $T_C$  in BST can be attributed to the change of cell volume. The order and the diffuseness of the phase transition are also discussed from the volume effect viewpoint. The fact that the Ba and Sr are ionized leads to the volume effect of BST.

**Keywords** : ferroelectricity , barium strontium titanate , cell volume effect

**PACC** : 7780B , 7722C

\* Project supported by the China National Basic Research Foundation ( Grant No. G19980614-04-06 ).