

由 BaTiO_3 晶体结构相变时的介电特性研究 其电场作用下的偶极子偏转路径^{*}

李晓兵^{1)†} 赵祥永¹⁾ 汪尧进^{1)‡} 王飞飞^{1)‡} 陈超¹⁾ 罗豪¹⁾

1) 中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

2) 中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2008 年 9 月 7 日收到, 2008 年 11 月 21 日收到修改稿)

在不同频率和偏置电场下测量了 BaTiO_3 晶体从三方相到正交相再到四方相相变过程中的介电温谱. 基于 BaTiO_3 晶体在电场作用下的偶极子偏转假设和介电特性实验结果, 提出 BaTiO_3 各结构相在电场作用下的偶极子偏转路径可以由其相邻相的介电常数随温度的变化特性表现出来. 推断出各结构相的偶极子偏转路径, 以及偏置电场对偶极子偏转路径的影响.

关键词: BaTiO_3 晶体, 介电特性, 结构相变, 偶极子偏转路径

PACC: 7780B, 7790, 6470

1. 引言

钛酸钡(BaTiO_3)是具有钙钛矿型结构的最具代表性的铁电晶体之一, 由于它的晶格结构比较简单, 铁电性质又具有典型性, 所以多年以来一直被广泛用作铁电体理论研究的基本模型^[1-3]. 近年来新型钙钛矿型铁电固溶体(如 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 , 简称 PZN-PT 和 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 , 简称 PMN-PT)由于具有优异的铁电压电性能而赢得了广泛的研究兴趣^[2-7], 但是其超高压电性能的本质原因却一直没有研究清楚, 所以以 BaTiO_3 单晶为模型的各种理论研究成为近几年铁电压电研究的热点之一, 通常认为由 BaTiO_3 所得到的基本规律也同样适用于复杂钙钛矿型结构体系.

2000 年 Fu 和 Cohen^[2]提出了得到广泛接受的极化偏转理论模型(polarization rotation), 用于解释钙钛矿型铁电体的高压电响应, 模型基于第一性原理计算认为在三方相 BaTiO_3 的 001 方向加电场, 偶极子由自发极化方向 111 偏转到 001 的过程中, 要经过与单斜相自发极化所对应的路径, 这样的路径能量变化最有利, 而这正好与实验上准同型相界

附近存在单斜相的发现相符合, 所以得到了单斜相是高压电活性起源的结论, 但是随后进行的大量理论和实验研究质疑单斜相的存在, 钙钛矿铁电固溶体超高压电性能的真正起源还是一个有争议的问题^[5-11].

介电温谱测量中, 晶体在小的交流电压下表现出来的介电响应是由于晶体偶极子在同类自发极化方向间的偏转导致的. 在温度诱导结构相变的过程中, 偶极子在电场作用下的偏转是选择路径的, 实际选择偏转的路径是势垒最低的路径. 晶体结构本身一方面决定了偶极子在不同方向的势能, 进而决定了偶极子偏转路径; 另一方面, 会决定温度变化过程中所经历的相变. 当没有其他外界条件改变时这些都是固定不变的. 正因为它们都有共同的结构本原, 使得我们可以通过温度变化时的相变过程来判断偶极子在电场作用下的偏转路径. BaTiO_3 晶体相变规律已为众多研究所确定, 而偶极子偏转的宏观外在表现就是介温谱, 因为 BaTiO_3 晶体表现的介电特性可看作是由于偶极子在交变电场下的偏转所致. 偶极子偏转的方向是顺着电场方向, 但是偏转的中间过程即偏转路径是可以不同的, 受压力、组分、电压、温度的影响. 化学稳定相中偏转路径的选择本质上

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50602047)资助的课题.

[†] E-mail: lxbing@mail.sic.ac.cn

由不同条件下路径的势垒决定,但外在表现上可由相邻结构相相互转化时的偶极子行为决定.

本文在基于第一性原理计算的偶极子极化偏转理论的基础上,从实验的角度分析 BaTiO_3 相变过程中介电常数的变化规律,并反过来从介电温谱推断 BaTiO_3 每个热力学稳定相在电场作用下的偶极子偏转路径.从偶极子偏转路径的角度解释 BaTiO_3 结构相变时的介电特性,并观察外加直流偏置电场对 BaTiO_3 晶体介电特性的影响,总结出不同条件下各结构相的偶极子偏转路径.

2. 实 验

实验所采用的 BaTiO_3 晶体为提拉法生长的晶体.晶体经过定向、切割、划片,得到表面为(001), (110)和(111)的晶片,晶片的尺寸为 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$,晶片上下表面被银电极,然后进行介温谱的测量.介温谱的测量在牛津仪器公司的 DN1704 型液氮低温保持器中进行.先将容器抽真空,然后充入液氮,在 -100°C 保温 5 min,然后自动控制仪器升温并由电脑采集介电常数测量数据.升温速度为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$,温度范围为 $-100^\circ\text{C} \sim -80^\circ\text{C}$,介电常数测量仪器为 HP4194A 阻抗频谱分析仪.在不同的偏置电压下测量介温谱,偏置电压分别为 100, 200 和 300 V/mm .

3. 结果和讨论

3.1. 结构相变过程中偶极子极化偏转模型

BaTiO_3 晶体中的 Ti 与 O 形成“氧八面体”,Ti 原子位于氧八面体的中间, Ba 原子则处在 8 个氧八面体的间隙里.温度变化过程中 BaTiO_3 晶体的结构相变具有典型性,在温度高于 120°C 时,具有立方对称性(点群 $m\bar{3}m$),为顺电相; $120^\circ\text{C} \sim 5^\circ\text{C}$ 时,具有四方对称性(点群 $4mm$),自发极化方向沿 001; $5^\circ\text{C} \sim -80^\circ\text{C}$ 时,为正交相(点群 $mm2$),晶体自发极化方向沿 110;小于 -80°C 时,具有三方对称性(点群 $3m$),晶体自发极化方向沿 111^[12,13].

本文所述的路径是以 BaTiO_3 晶体的某一结构相命名的,比如三方相的自发极化方向为 111,就称偶极子偏转经过 111 方向的路径为三方路径,同样偶极子偏转经过 001, 010 或 100 方向的路径

为四方路径,偶极子偏转经过 110, 101 或 011 方向的路径称为正交路径,中心离子直接沿 001 方向移动称为立方路径.

下面以三方到正交相变过程中偶极子偏转为例,说明结构相变过程中的偶极子偏转具体过程.如图 1 所示, BaTiO_3 晶胞中心为 Ti 原子,顶角为 Ba 原子,面心为 O 原子.箭头为晶体自发极化方向.曲线为偶极子在(110)面上不同取向,即中心离子所处不同位置的势能曲线.

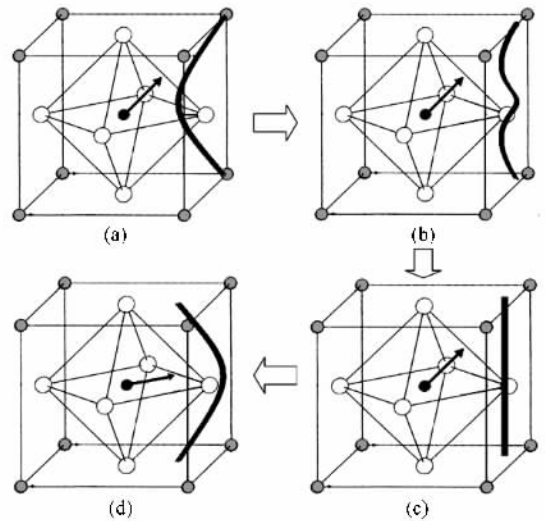


图 1 三方到四方相变过程中自发极化方向及偶极子不同位置势能变化 (a)三方相晶体偶极子沿 111 方向势能小于沿 110 方向,极化偏转要越过 110 方向的势垒 (b) 110 方向的势垒有所减小,但是自发极化方向仍是 111 方向 (c)偶极子沿 111 和 110 方向的势能相等,偶极子偏转最容易 (d)偶极子 111 方向势能大于 110 方向的势能,自发极化方向为 110,此时晶体为正交相

三方相晶体的自发极化方向为 111 方向,偶极子在这个取向时势能最低,其他方向如 110 方向上偶极子的势能都要大于 111 方向上的势能,如图 1 (a)所示.所以电场作用下三方偶极子由 $11\bar{1}$ 偏转到 111 就要克服势垒,偏转过程沿不同的路径需要克服不同的势垒,偶极子实际选择哪种路径是由势垒的大小及分布决定的.另一方面, BaTiO_3 晶体结构主要由温度来改变,当温度接近于相变温度时,原相(图 1 中的三方相)的晶体结构将发生改变,晶胞变化趋向于相邻相(正交相),晶胞沿 110 方向拉长,这种晶胞的变化使偶极子在 111 方向的势能增加,在 110 方向的势能减小,如图 1 (b)所示.电场作用下偶极子运动相对容易,所以介电常数增加,但此时晶体仍为三方相,自发极化方向仍为 111.当达到

相变点时, 111 和 110 方向势能差最小, 介电常数最大, 如图 1(c) 所示. 温度继续降低, 相变完成, 此时晶体为正交相, 偶极子有了新的偏转路径, 而三方-正交相间的晶胞变化对新的偏转路径(正交相中的偏转路径)的势垒降低没有贡献, 所以介电常数急剧减小, 且在相变点附近, 介电常数没有变化. 与以上过程相对应的介电常数变化如图 2 所示.

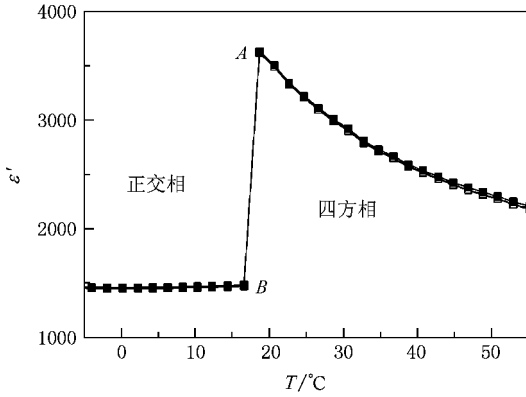


图 2 BaTiO₃ 晶体结构相变处的典型介电峰

图 2 中 A, B 点的温度相同, 外加交流电场的大小和频率相同, 但自发极化方向不同(因为属于不同的相)并且在各自相中的介电常数差别比较大. 首先认为两个热力学稳定相 A, B 有各自的偶极子偏转路径(这是由晶体结构决定的)然后, 当 A 相向 B 相转化的时候, A 相晶体结构畸变, 趋向于 B 相, 同时 A 相介电常数增加, 说明 A 相偶极子偏转路径势垒减小, 又由于路径势垒由结构决定, 这正好对应于向 B 相结构转化导致的 A 相中 B 路径势垒降低, 所以 A 相的偏转路径是 B 相自发极化所对应的路径. A → B 相变时 A 相表现出很高的介电常数, 且越接近相变点介电常数越高. 而 B → A 相变时, 对于 B 相来说, 它的偏转路径不是 A 相的自发极化所对应的路径, B → A 相变虽然降低了 B 相中 A 路径的势能, 但对 B 相偶极子旋转没有影响, 因为 B 相偶极子偏转不是沿 A 路径, 所以 B → A 相变过程中 B 的介电常数几乎不变, 只在相变时发生突变.

由上面的讨论可以看出, BaTiO₃ 晶体结构相变过程中, 温度由两侧向相变点变化时, 一侧介电常数连续升高(此侧晶相记为 A 相), 另一侧随温度无显著变化(此侧晶相记为 B 相). 由此认为 A 相偶极子偏转路径由 B 相决定, 为 B 相自发极化方向所对应的路径. 而 B 相偶极子偏转路径不是 A 相自发极化所对应的路径. 这就是由介电特性实验得到某一相

偶极子偏转路径的模型. 上述方法还可以用于 BaTiO₃ 晶体的其他结构相变过程, 比如正交相到四方相, 四方相到立方相等. 下面在相对比较宽的温度范围内对介电特性进行分析, 进而得到各相的偶极子偏转路径.

3.2. 由介电温谱得到的各相偶极子偏转路径

图 3 为 BaTiO₃ 晶体(001)面不加偏置电压和加偏置电压时不同频率(1, 10 和 100 kHz)下测得的介电温谱. 当温度改变时介电温谱呈现出典型的结构相变介电特性, 在相变温度两侧, 一边介电常数随着接近相变点而急剧增加, 另一边介电常数却随温度没有大的变化, 而且这种规律不随所加电场频率的变化而改变. 通过两图的对比可以看出, 外加偏置电场时, 结构相变的相变点温度没有改变, 但是相变点两侧的介电常数变化规律却相反. 说明外加偏置电场对晶体各相的偶极子偏转路径有很大的影响. 100 V/mm 的电场并不足以使晶体产生相变, 即中心原子近邻的其他原子位置没有改变, 但是偏置电场可以对晶体中的偶极子有较大的作用, 使偶极子本

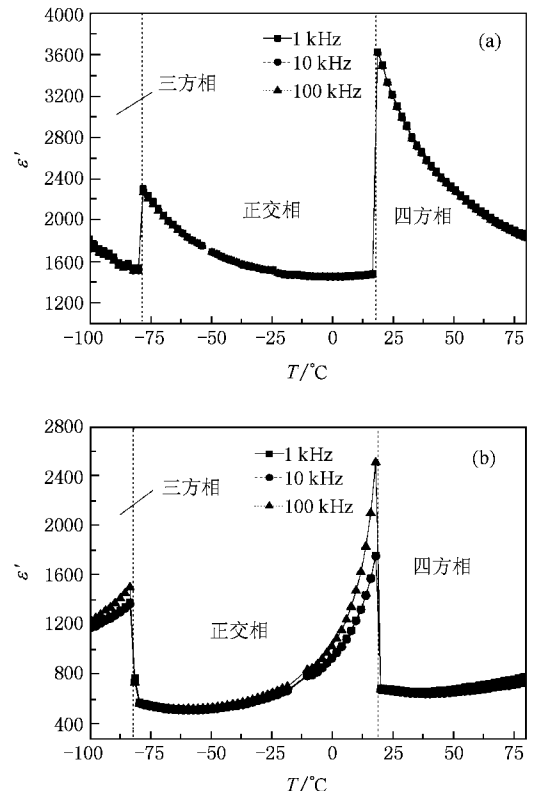


图 3 BaTiO₃ 晶体三方-正交-立方相变过程中 001 方向不同频率下介电常数随温度的变化 (a) 001 方向不加偏置电压时的介电温谱 (b) 001 方向加 100 V/mm 偏置电压时的介电温谱

身处在一个比较高的能量状态,而与低能量相比,这时偶极子的偏转路径已经发生了变化,偶极子将有可能选择其他能量有利的路径,所以在临界相变时介电特性可能发生变化.在 001 方向的 BaTiO_3 晶体中 100 V/mm 的偏置电压使相变处的介电温谱的形状发生了反转,这是偶极子偏转路径发生改变所致.

由上述分析得到,不加偏置电场和沿 001 方向加偏置电场时各相偶极子的偏转路径,总结如表 1

和图 4 所示.

表 1 不同条件下 BaTiO_3 晶体各相偶极子偏转路径

晶 相	不加偏置电场	沿 001 方向加 100 V/mm 的偏置电场
三方相	—	偶极子沿正交相路径偏转
正交相	偶极子沿三方相路径偏转	偶极子沿四方相路径偏转
四方相	偶极子沿正交相路径偏转	偶极子沿立方相路径偏转
立方相	中心离子沿四方相路径移动	—

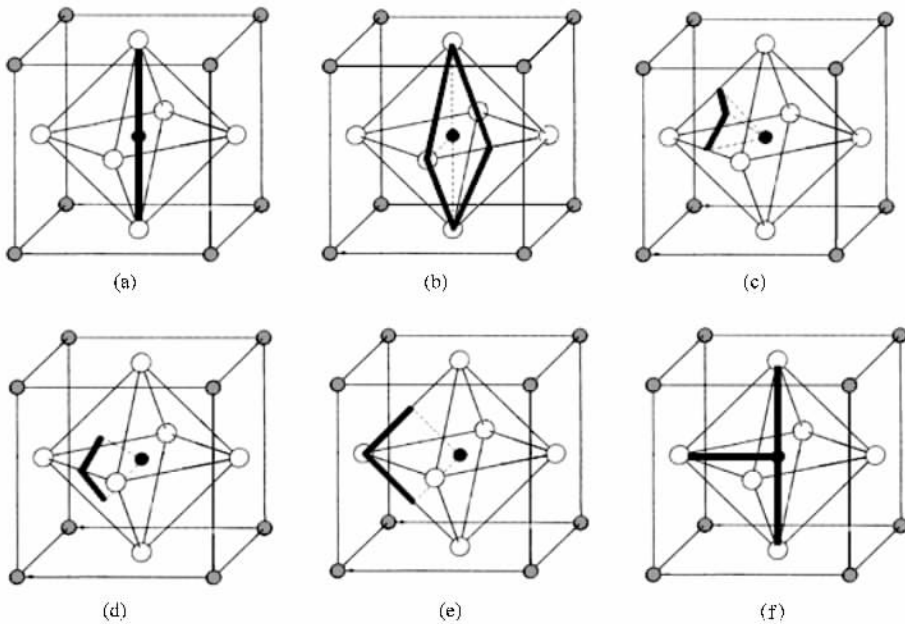


图 4 不同条件下 BaTiO_3 晶体各相偶极子偏转路径 不加偏置电场 (a)(b)(c);沿 001 方向外加偏置电场 (d)(e)(f);图中虚线为自发极化方向 粗黑线为偶极子偏转路径 (a)立方相沿四方偏转路径 (b)四方相沿正交偏转路径 (c)正交相沿三方偏转路径 (d)三方相沿正交偏转路径 (e)正交相沿四方偏转路径 (f)四方相沿立方偏转路径

4. 结 论

1)对于 BaTiO_3 晶体,温度变化诱导结构相变时,与相邻相自发极化方向相对应的偶极子势能会产生变化,使得在接近相变温度时晶体表现出 λ 形状的介电峰,介电峰的这种形状是由相邻相偶极子偏转路径不同所导致的.

2)根据 BaTiO_3 晶体介电温谱的形状,推断出晶体各结构相的偶极子偏转路径为:正交相中偶极子沿三方相路径偏转,四方相中偶极子沿正交相路径偏转,立方相中中心离子沿四方相路径移动.

3)外加偏置电场可以显著地改变晶体的介电特性,这种改变是通过改变偶极子的偏转路径来实现的.

[1] Xue W D, Chen Z Y, Yang C, Li Y R 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 857 (in Chinese) [薛卫东、陈召勇、杨春、李言荣 2005 物理学报 **54** 857]

[2] Fu H, Cohen R E 2000 *Nature* **403** 281

[3] Chu R Q, Xu Z J, Li G R, Zeng H R, Yu H F, Shao X, Luo H S, Yin Q R 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 935 (in Chinese) [初瑞清、徐

- 志军、李国荣、曾华荣、余寒峰、邵 鑫、罗豪 、殷庆瑞 2005 物理学报 **54** 935
- [4] Cheng Z Y , Yao X , Zhang L Y 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1026 [in Chinese] 程志阳、姚 熏、张良莹 1996 物理学报 **45** 1026]
- [5] Hippel A V 1950 *Rev. Mod. Phys.* **22** 221
- [6] Jiang X P , Fang J W , Zeng H R 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 802 [in Chinese] 江向平、方健文、曾华荣 2000 物理学报 **49** 802]
- [7] Park S E , Shrout T R 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 1804
- [8] Zhong W , Vanderbilt D , Rabe K M 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 1861
- [9] Kutnjak Z , Blinc R , Ishibashi Y 2007 *Phys. Rev. B* **76** 104102
- [10] Jin Y M , Wang Y U , Li J F , Viehland D 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 197601
- [11] Noheda B , Cox D E , Shirane G , Gonzalo J A , Cross L E , Park S E 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2059
- [12] Zhong W L 1996 *Ferroelectrics Physics* (1st ed.) Beijing : Science Press) p24 (in Chinese) [钟维烈 1996 铁电体物理学 (北京 : 科学出版社) 第 24 页]
- [13] Yin Z W 2002 *Dielectric Physics* (2nd ed.) Beijing : Science Press) p379 (in Chinese) [殷之文 2003 电介质物理学 (北京 : 科学出版社) 第 379 页]

Study of the dipole rotation path of BaTiO₃ single crystal based on dielectric properties in structure phase transition *

Li Xiao-Bing^{1,2)†} Zhao Xiang-Yong¹⁾ Wang Yao-Jin^{1,2)} Wang Fei-Fei^{1,2)} Chen Chao¹⁾ Luo Hao-Su¹⁾

¹ *State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure , Shanghai Institute of Ceramics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200050 , China)*

² *Graduate University of the Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China)*

(Received 7 September 2008 ; revised manuscript received 21 November 2008)

Abstract

The temperature-dependence of dielectric-constant of BaTiO₃ single crystals in 001 direction is measured under different voltages and frequencies. The crystal experiences rhombohedral-orthorhombic-tetragonal phase transition with the increase of temperature. Base on the assumption of dipoles rotation and the experimental results of dielectric constant , a model is proposed , which holds that the dipoles rotation path can be inferred by the dielectric properties of the adjacent structure phase of BaTiO₃ . The dipoles rotation paths of rhombohedral , orthorhombic and tetragonal phases are given. The influences of bias dc electric field on the dipoles rotation path are discussed.

Keywords : BaTiO₃ , dielectric properties , structure phase transition , dipole rotation path

PACC : 7780B , 7790 , 6470

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.50602047).

† E-mail : lxbing@mail.sic.ac.cn