

## 球形无规键无规场模型研究弛豫铁电体极化效应\*

屈少华<sup>1)</sup> 曹万强<sup>2)†</sup>

1) (湖北文理学院物理与电子工程学院, 低维光电材料与器件湖北省重点实验室, 襄阳 441053)

2) (湖北大学材料科学与工程学院, 有机化工新材料湖北省协同创新中心, 武汉 430062)

(2013年10月14日收到; 2013年11月1日收到修改稿)

基于球形无规键无规场模型和电场作用下弛豫铁电体微畴-宏畴机理, 利用模糊畴界观点以及电场对极化的分数维效应, 分析了电场对畴的作用机理. 研究表明: 电场对畴的诱导偶极子增量的极化效应导致了电滞回线的不饱和及相关的大的电致伸缩效应; 而畴的偶极子增量耦合时结合能的变化对低电场的电滞回线略有影响, 但基本不会改变高电场时的极化状态. 初始微畴大小对电滞回线非常重要, 细小的微畴会导致细长的电滞回线及电场与电致伸缩良好的线性关系.

关键词: 弛豫铁电体, 极化, 电致伸缩

PACS: 77.22.Ej, 77.22.Gm

DOI: 10.7498/aps.63.047701

## 1 引言

当温度略高于相变温度时, 在电场作用下弛豫铁电体的极化效应和机电耦合效应导致其介电常数和应变发生了极大的变化, 与压电效应相比, 样品不需极化. 极化效应具有重复性好、无老化、响应时间快、温度稳定性好以及经时稳定性好的优点, 在光学通信、激光调制、信息处理和微动力器件中有着广泛的应用, 特别适用于精密度高的微小位移调制, 可在执行器中提供高应变以驱动马达, 控制燃料注入等<sup>[1]</sup>.

20世纪80年代初, 文献[2, 3]进行了关于铁电体电致伸缩效应的研究, 开拓了新一代应变较大的电致伸缩效应的新概念和新材料. 1997年Park和Shrout<sup>[4]</sup>报道了超高应变的PZN-PT晶体具有优异的性能, 伸缩应变可达到1.7%, 其变化幅度与压电效应引起的变化幅度接近, 且因晶体处于顺电相, 避免了电畴引起的滞后、剩余应变和损耗. 电致伸缩效应的机理是电场作用产生极化, 应变与极化强度的平方成正比. 应用研究上以含铅弛豫铁电材

料为主, 引起人们关注的是钛酸铋钠-钛酸钡系列, 它们在准同型相界有较大的电致伸缩效应<sup>[5]</sup>. 锆钛酸钡基陶瓷具有比铅系陶瓷更大的弛豫度<sup>[6]</sup>, 原理上具备产生大电致伸缩效应的结构基础. 经X射线辐射的交联聚合物是目前具有最大电致伸缩的材料<sup>[7]</sup>. 然而, 弛豫铁电体电致伸缩效应的物理机理并没有得到有效解决, 介电和极化机理、电诱导相变、有序-无序微结构、无规场对畴态稳定的影响等相关的主要问题均备受物理学者和材料学者的关注<sup>[8]</sup>.

在弛豫铁电体的各种理论中, 文献[9—11]提出的球形无规键无规场(SRBRF)理论继承了玻璃态理论和无规场理论的观点, 描述了弛豫铁电体极化相互作用的哈密顿量, 所导出的介电非线性系数与实验结果符合得很好. 另外, 姚熹等<sup>[12]</sup>提出的电场作用下弛豫铁电体中纳米微畴生长为宏畴的理论也被实验<sup>[13]</sup>所证实. 弛豫铁电体的极化受极性微畴内强关联作用和畴间弱关联作用的影响, 热力学描述较为复杂<sup>[14,15]</sup>, 而将SRBRF模型与微畴-宏畴理论结合描述弛豫铁电体顺电相的极化及其在电场作用下畴的生长, 能够很好地解释电场对

\* 湖北省自然科学基金(批准号: 2012FFC05101)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: caowanq@gmail.com

极化的作用和分析电致伸缩效应的微观机理. 本文以 SRBRF 模型的极化与电场间的非线性关系为基础, 结合电场对偶极子取向作用的原理及其微畴-宏畴理论, 解释了获得大电致伸缩效应的原理, 并与实验所得规律相一致.

## 2 球形 SRBRF 理论

SRBRF 理论的基本图像如下: 在弛豫铁电体中存在纳米尺度的有序微区, 这些微区决定了体系的介电性质, 称为极化团簇. 极化团簇之间的相互作用是无规分布的, 可用一个无量纲的序参量  $S_i$  表征. 哈密顿量  $H$  为

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j - \sum_i h_i S_i - g \sum_i E S_i, \quad (1)$$

其中,  $J_{ij}$  为团簇间的随机相互作用系数,  $h_i$  和  $g$  分别为无规场和外加电场与极化的耦合系数,  $E$  为外加电场. 高斯型概率时, 有

$$\begin{aligned} \langle J_{ij} \rangle &= J_0/N, \\ \langle (J_{ij})^2 \rangle &= J^2/N, \\ \langle h_j \rangle &= 0, \\ \langle h_i h_j \rangle &= \Delta \delta_{ij}. \end{aligned}$$

这里  $\langle \cdot \rangle$  表示对参量取平均,  $N$  为极化团簇数.

由 SRBRF 模型可以得到

$$\begin{aligned} P &= \beta(1-q)(J_0 P + gE), \\ q &= \beta^2(1-q)^2(J^2 q + \Delta) + P^2, \end{aligned} \quad (2)$$

这里,  $P$  和  $q$  分别为极化强度和序参量<sup>[9]</sup>,

$$\begin{aligned} P &= \sum_i \langle S_i \rangle / N, \\ q &= \sum_i \langle S_i^2 \rangle / N, \\ \beta &= 1/(k_B T), \end{aligned}$$

其中  $k_B$  和  $T$  分别为玻尔兹曼常数和绝对温度. 弛豫铁电体的顺电相存在极性纳米微区且无宏观极化, 即

$$\begin{aligned} P &= 0, \\ q &= \beta^2(1-q)^2(J^2 q + \Delta). \end{aligned} \quad (3)$$

在外加电场作用下, 由 (2) 式可得到

$$P = \left(1 + \frac{\Delta}{qJ^2}\right)^{-1/2} \frac{g}{J} E. \quad (4)$$

由 (4) 式可知, 当无规场作用较大时, 电场对极化的作用会降低. 在忽略无规场作用的条件下, 大的耦合系数  $J$  也会降低电场对极化的作用.

利用弹性吉布斯自由能可以导出加直流电场后二阶相变铁电体的极化强度  $P(E)$ , 即

$$\begin{aligned} P(E) &= 3 \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(0)/\varepsilon(E) - 1} E \\ &= 3 \frac{\varepsilon(0)}{T(E)} E. \end{aligned} \quad (5)$$

二阶相变铁电体的主要特征是增大电场  $E$  会导致介电常数从未加直流电场时的  $\varepsilon(0)$  减小到  $\varepsilon(E)$ , 即电场对介电常数有调制作用, 利用  $T(E)$  表征介电可调性<sup>[16]</sup>, 电场  $E$  越大,  $\varepsilon(0)/T(E)$  越小.

比较弛豫铁电体 (4) 式与二阶相变铁电体 (5) 式可以看出,  $J$  描述了极化团簇间的相互作用, 而在团簇内偶极子之间也存在相同形式的作用. 当以包括  $N$  个偶极子的团簇形成平行排列的极性微畴时, 结合能变化为  $H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j$ . 由于作用只发生在最近邻的偶极子之间, 且微畴内每个偶极子有近似相同的情况, 因此结合能可表示为  $-NJ_0$ . 外加电场使得极性微畴长大, 即相同排列的偶极子数目增加, 此时结合能为  $-(N + \Delta N)J_0$ <sup>[17]</sup>,  $\Delta N$  为电场作用下极性微畴的偶极子增量, 其正比于电场的分数维  $E^\alpha$ . 随着畴的增大, 畴的边缘偶极子并非严格地平行于内部偶极子从而使得耦合减弱, 即使得  $J_0$  减小了  $\delta J_0$  ( $\delta < 1$ ). 因此可将结合能表示为  $-NJ_0(1 + \delta E^\alpha)$ . 在 (4) 式中, 忽略无规场的作用可以得到宏观极化强度  $P$  与电场  $E$  的关系, 即

$$P = \frac{g}{J} \frac{1}{1 + \delta E^\alpha} E \quad (0 < \alpha < 1). \quad (6)$$

## 3 弛豫铁电体的电滞回线

在热平衡状态下, 铁电体中的偶极子在对称的等价位置上均匀分布. 外加电场作用使偶极子发生取向极化. 当所有能够发生位移的偶极子均发生取向极化时, 铁电体的自发极化强度为  $P_s$ , 且形成了饱和的电滞回线; 若电场诱导或激发了更多的偶极子时, 能够发生位移极化的偶极子比例随电场的增加而增大, 形成了不饱和的电滞回线. 下面将分别探讨上述两个问题.

### 3.1 无诱导极化时铁电体的电滞回线

电致伸缩应变  $S$  正比于沿电场方向净极化强度  $P_E$  的平方, 而由 (5) 式得到的  $P(E)$  仅仅是满足

自由能最小时电场诱导的极化强度. 在所有的可发生位移极化的钛离子中, 仅有部分钛离子发生位移极化, 随着温度的降低, 能够发生位移极化的钛离子比例增大, 并且其极化沿各个等价方向均匀分布. 在只有  $180^\circ$  畴的条件下, 采用 Ising 模型时, 外加电场导致偶极子能量发生变化 ( $\pm\mu E$ ,  $\mu$  为一个偶极子的偶极矩). 在电场作用下, 原来能量相同、方向相反的偶极子产生了能量差, 与电场方向同向的偶极子为低能级, 反向的偶极子为高能级, 能级差为  $2\mu E$ . 此双能级系统导致的沿电场方向取向的偶极子为 [18]

$$P_0(E) = P_0 \tanh \left[ \frac{\mu(E \pm E_c)}{k_B T} \right], \quad (7)$$

其中,  $P_0(E)$  为外加电场使自由能平衡时的极化强度;  $E_c$  为矫顽场, 源于极化畴的贡献,  $\mu E_c = J_0/2$ . 剩余极化强度为  $P_r = P_0 \tanh \left( \frac{\mu E_c}{k_B T} \right)$ . 当掺杂各种杂质后, 畴取向的随机性增大. 弛豫铁电体在顺电相的畴取向均匀分布, 在电场作用下偶极子表现为多能级系统, 能量为  $\mu E \cos \theta$ . 通过对  $\theta$  取平均, 在均匀分布条件下, 此多能级系统导致的  $P_0(E)$  可用朗之万函数描述为 [18]

$$P_0(E) = P_0(\coth L - 1/L), \quad (8)$$

$$L = \frac{\mu(E \pm E_c)}{k_B T}.$$

图 1 给出了无电场诱导极化时双能级系统和多能级系统导致的电滞回线.

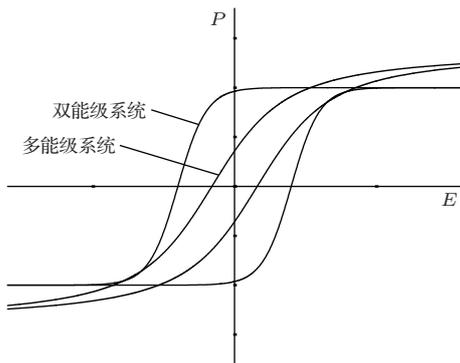


图 1 无电场诱导极化时双能级系统和多能级系统导致的电滞回线

### 3.2 电场诱导极化对电滞回线的影响

考虑电场对二阶相变铁电体自发极化强度的影响 [19], 利用弹性吉布斯自由能可以推导出双能

级取向极化的表达式为

$$P_E(E) = P(0) \left[ 1 + \frac{|E|}{\beta P^3(0)} \right]^{1/2} \times \tanh \left[ \frac{\mu(E \pm E_c)}{k_B T} \right]. \quad (9)$$

为了便于计算, 在推导时采用了简单的近似  $\beta P(E)P^2(0) \approx \beta P^3(0)$ . 图 2 给出了存在诱导极化时电场对二阶相变铁电体电滞回线的影响. 图 2 中曲线 1, 2, 3 的  $\frac{1}{\beta P^3(0)}$  取值分别为 0, 0.2, 0.4. 当  $\beta P^3(0)$  值较小时, 二阶相变铁电体电滞曲线变化较陡. 由于二阶相变铁电体畴的状态比较稳定, 低电场对矫顽场的影响并不大, 只是在高电场的诱导作用下, 电滞回线才表现出不饱和的形态, 这与大量的实验测试结果 [7,20] 一致.

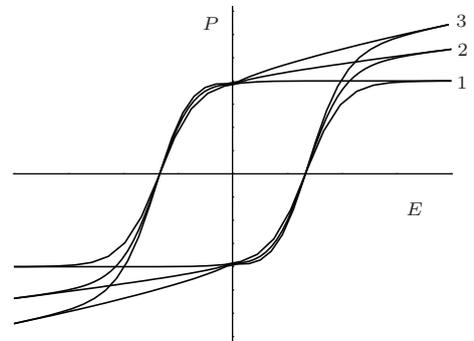


图 2 存在诱导极化时电场对二阶相变铁电体电滞回线的影响

弛豫铁电体没有宏观极化, 众多的极性微畴取向无规则, 这满足 SRBRF 模型的球形分布. 在电场作用下弛豫铁电体会产生取向极化, 且电场消失时仍有极性微畴没有因热涨落而及时返回随机取向分布, 因而表现出电滞回线; 外加电场使微畴变成宏畴的过程对电滞回线也会产生影响. (8) 式中  $P_0$  为极性微畴取向一致时形成的极化强度;  $\mu E_0$  为畴内偶极子平均结合能的 2 倍, 即  $2N J_0$ . 在外电场作用下畴的增大使  $P_0$  增大, 通过对 (6) 式推导可以得到

$$P_0(E) = P_0(1 + \delta E^\alpha)(\coth L' - 1/L'), \quad (10)$$

$$L' = \mu[E \pm E_0(1 + \delta E^\alpha)]/(k_B T).$$

图 3 显示了弛豫铁电体中电场对电滞回线各种成分的影响. 从图 3 可以看出: 在高电场下极化强度明显增大并显示出不饱和的特征; 极小的微畴将会有细长的电滞回线; 当微畴变为宏畴时, 畴的结合能增大, 畴随电场转动的回线略为展宽, 但极化强度不会增加, 对电滞回线的影响不明显; 电场

对极小的微畴作用,使其极化强度随电场的增大而增加,从而能得到所期望的细长电滞回线的效果.这与大量的含铅弛豫铁电陶瓷和无铅弛豫铁电陶瓷的实验结果<sup>[21-23]</sup>相符合.由于弛豫铁电体中存在极性纳米微区,边缘上的偶极子可能与体内的偶极子排列不完全一致.在电场作用下,边缘上的偶极子取向更容易诱导周围顺电态的离子发生位移形成与之平行排列的偶极子,导致微区或畴的增大.电场越大,畴越大,同时畴界的模糊程度也越大.反之,当电场减弱时这些平行排列的偶极子又容易还原为顺电态.由于微区或畴内偶极子排列的不完全一致,诱导的极化强度应该有所减弱,其正

比于  $E$  (用  $E^\alpha$  表示). 当边界偶极子取向与体内偶极子取向完全相同时,  $\alpha = 1$ ; 若畴边界的偶极子排列模糊化,  $\alpha < 1$ , 这种模糊化导致了电场作用下偶极子排列的非一致性,进而弱化了电场的极化作用.弛豫铁电体处于较高于居里峰对应的温度时,偶极子倾向于无规排列,外加电场使其排列完全一致的难度较大,同时在电场作用下纳米微畴生长的难度也较大,  $\alpha$  值较小.反之,在靠近居里峰对应的温度时,电场作用下偶极子的排列将更趋于一致,在电场作用下纳米微畴生长也更容易,  $\alpha$  值将趋近于 1. 因此,参数  $\alpha$  反映了偶极子的规则排列能力和微畴的生长能力.

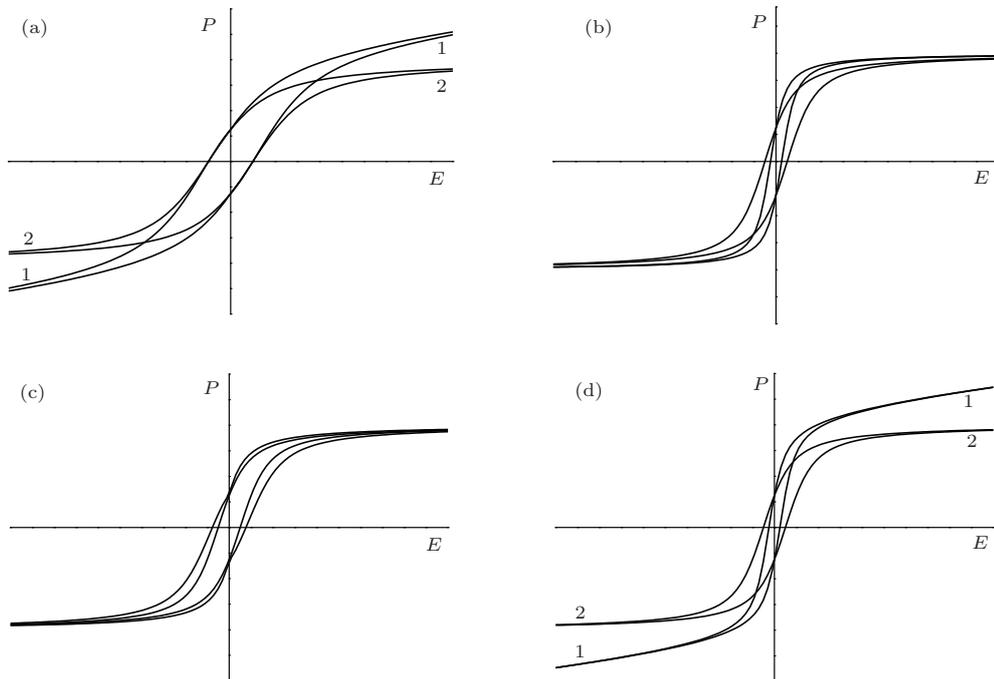


图3 弛豫铁电体中电场对电滞回线各种成分的影响 曲线1 ( $\delta = 0.08, \alpha = 0.7$ ), 曲线2 ( $\delta = 0, \alpha = 0$ ) (a) 弛豫铁电体中电场对极化强度的影响; (b) 电场对畴结合能的影响; (c) 电场对  $L'$  的影响; (d) 电场同时对极化强度和畴结合能的影响

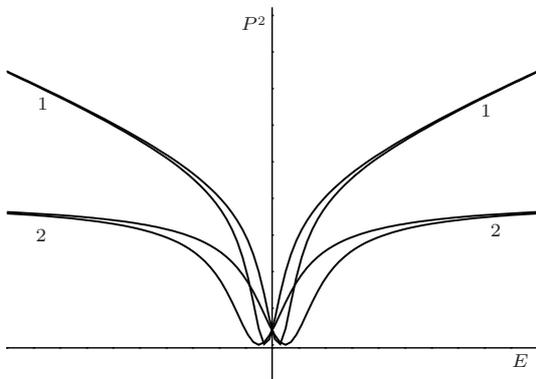


图4 在外加电场下弛豫铁电体的应变规律 ( $P^2$  与  $E$  的蝶形关系)

图4描述了在外加电场下弛豫铁电体的应变

规律. 图4中的曲线1和曲线2分别对应于图3(d)中的曲线1和曲线2. 图4所示的规律与文献<sup>[5]</sup>报道的含铅弛豫铁电单晶的伸缩效应极其相似.

## 4 结 论

本文比较了无电场诱导极化条件下二阶相变铁电体与弛豫铁电体的电滞回线,并得到了加电场后二阶相变铁电体极化、电场与介电可调性的关系.基于SRBRF模型和弛豫铁电体在顺电相宏观极化可用极化微畴的球形模型描述的机理,根据微畴-宏畴理论和模糊畴界观点(即电场在畴界具有

分数维效应), 分析了加电场时畴增大对极化强度和偶极子耦合时结合能的影响. 研究表明: 电场对极化强度的影响最大, 导致了电滞回线的不饱和, 是电致伸缩效应的主要原因; 电场对偶极子耦合时结合能的影响不大, 且此影响不会改变高电场时的极化状态. 初始微畴大小对电滞回线非常重要, 细小的微畴会导致细长的电滞回线以及电场与电致伸缩良好的线性关系. 特别是当仅存在少量的极性微区时, 电场可激发较大比例的离子发生位移, 从而形成大的电致伸缩效应.

感谢姚熹院士在第五届中日铁电学术会议期间关于极性微区边界分维特征的讨论与指导.

### 参考文献

- [1] Chino K U 1986 *Am. Ceram. Soc. Bull.* **65** 647
- [2] Uchino K, Nomura S, Cross L E, Jang S J, Newnham R E 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 1142
- [3] Cross L E, Jang S J, Newnham R E, Nomura S, Uchino K 1980 *Ferroelectrics* **23** 187
- [4] Park S E, Shrout T R 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 1804
- [5] Zhang S T, Yan F, Yang B, Cao W W 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 122901
- [6] Cao W Q, Chen W, Shang Y L, Shu M F 2012 *Ferroelectr. Lett.* **39** 71
- [7] Zhang Q M, Bharti V, Zhao X 1998 *Science* **280** 2101
- [8] Wu Z Q 2003 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Tsinghu University) (in Chinese) [吴忠庆 2003 博士学位论文 (北京: 清华大学)]
- [9] Pirc R, Blinc R 1999 *Phys. Rev. B* **60** 13470
- [10] Blinc R, Dolinšek J, Gregorovič A, Zalar B, Filipic C, Kutnjak Z, Levstik A, Pirc R 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 424
- [11] Blinc R, Gregorovic A, Zalar B, Pirc R 2000 *Phys. Rev. B* **61** 253
- [12] Yao X, Chen Z L, Cross L E 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 3399
- [13] Wad S, Park S E, Cross L E, Shrout T R 1998 *J. Korean Phys. Soc.* **32** S1290
- [14] Kutnjak Z, Petzelt J, Blinc R 2006 *Nature* **441** 956
- [15] Shang Y L, Shu M F, Chen W, Cao W Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 197701 (in Chinese)[尚玉黎, 舒明飞, 陈威, 曹万强 2012 物理学报 **61** 197701]
- [16] Shang X Z, Chen W, Cao W Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 217701 (in Chinese)[尚勋忠, 陈威, 曹万强 2012 物理学报 **61** 217701]
- [17] Cao W Q, Chen W 2012 *Ferroelectr. Lett.* **39** 56
- [18] Zhang X D, Rogers C A 1993 *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **4** 307
- [19] Gan Y C, Cao W Q 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 127701 (in Chinese)[甘永超, 曹万强 2013 物理学报 **62** 127701]
- [20] Wang X S, Yamada H, Xu C N 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 022905
- [21] Chen X F, Li H M, Li D J, Cao F, Dong X L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7298 (in Chinese)[陈学锋, 李华梅, 李东杰, 曹菲, 董显林 2008 物理学报 **57** 7298]
- [22] Moura F, Simoes A Z, Stojanovic B D, Zaghete M A, Longo E, Varela J A 2008 *J. Alloys Compd.* **462** 129
- [23] Wang Z J, Li X Z, Long X F, Ye Z G 2009 *Scripta Mater.* **60** 830

# Research on polarization effect for relaxor ferroelectrics by spherical random bond-random field model\*

Qu Shao-Hua<sup>1)</sup> Cao Wan-Qiang<sup>2)†</sup>

1) (*Key Laboratory of Low Dimension Photoelectric Material and Device of Hubei Province, School of Physics and Electronic Engineering, Hubei University of Arts and Science, Xiangyang 441053, China*)

2) (*Collaborative Innovation Center for Advanced Organic Chemical Materials of Hubei Province, School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China*)

( Received 14 October 2013; revised manuscript received 1 November 2013 )

## Abstract

Based on spherical random bond-random field model, micro-macro domain mechanism under electric field, and the fuzzy domain boundary with fractal dimension of electric field, the mechanism of polarization effect is analyzed. The results show that the effect of electric field on polarization effect of increment of domain dipoles leads to an unsaturated electric hysteresis loop and its associated big electrostrictive effect. But the variation of binding energy, when dipole couples to the increment of domain dipoles induced by electric field, has a little influence on electric hysteresis loop in a low electric field, and has almost no influence in a high electric field. The initial size of the micro domain is very important for electric hysteresis loop: small micro domain can lead to a long electric hysteresis loop and better linear relationship between electric field and electrostriction.

**Keywords:** relaxor ferroelectrics, polarization, electrostriction

**PACS:** 77.22.Ej, 77.22.Gm

**DOI:** 10.7498/aps.63.047701

---

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Hubei Province, China (Grant No. 2012FFC05101).

† Corresponding author. E-mail: [caowanq@gmail.com](mailto:caowanq@gmail.com)