

铁电相变中极化与介电性的随机场效应*

甘永超¹⁾ 曹万强^{2)†}

1) (湖北大学物理学与电子技术学院, 武汉 430062)

2) (湖北大学材料科学与工程学院, 武汉 430062)

(2012年12月12日收到; 2013年3月4日收到修改稿)

基于随机场 Ising 模型描述的有序无序相变中偶极子在电场作用下的反转运动, 研究了有序无序相变过程中电场与极化强度的关系. 认为 $\tanh(x)$ 的函数关系与位移型二阶铁电相变极化强度随电场变化的实验结果完全相同. 由此得出基本结论: 偶极子的集体转向造成了极化强度的增大并等同于内电场的增加. 通过区分光学模和偶极子对介电隔离率的贡献, 考虑偶极子极化对介电常数复数形式的频率色散关系, 发现从高斯分布的居里温度可以导出二阶铁电相变过程中介电常数与温度和频率的色散关系.

关键词: 铁电相变, 极化强度, 随机场

PACS: 77.22.Ej, 77.22.Gm

DOI: 10.7498/aps.62.127701

1 引言

铁电体的相变温度 T_C 称为居里温度, 高于居里温度时为顺电相, 低于居里温度时为铁电相, 铁电相存在自发极化方向一致的铁电畴, 在外电场作用下可改变方向. 铁电体存在一阶相变、二阶相变、弥散相变和弛豫相变. 一阶相变时, 铁电畴的自发极化存在突然增大的突变, 导致了介电常数的突然下降, 同时居里温度也随外加电场的增大而上升; 二阶相变时铁电畴的自发极化不存在突然变化, 而是随着温度的降低而缓慢增加, 介电常数逐渐下降, 居里温度不随外加电场变化. 弥散相变和弛豫相变是一个复杂的过程, 在顺电相区域存在极小的极化区域, 随着温度的下降形成微畴, 并在电场作用下能够形成宏畴^[1-3].

最常见的钛酸钡表现为一阶铁电相变的特征, 而掺杂导致了相变温度的降低和相变性质的变化: 随着掺杂量的增大, 居里温度在下降的同时也随之发生了相应的宽化, 依次变为二阶相变、弥散相变及弛豫相变铁电体^[4]. 而在微波器件的实际应用

中, 往往利用了弛豫相变在顺电相区域所具有的介电性: 极小的电畴所导致的较大的介电常数和极低的损耗, 而在电场作用下电畴增大导致了介电常数的减小和损耗的增大. 目前电场对介电常数作用的研究基本上基于二阶相变^[5]. 然而, 人们所制备的各种铁电材料在电场作用下表现出了各种不同的行为, 很难找到合理的统一解释. 因此, 进一步分析电场对各种相变的影响, 对分析各种铁电体的介电可调性具有十分重要的理论意义和实际指导作用.

唯象理论的热力学特殊函数, 特别是弹性吉布斯函数是分析铁电相变的基础. 然而, 附加电场及离子排列引入的随机场会因极化强度的变化而导致函数也发生变化. 随机场被认为是能够较好地解释弛豫铁电体出现极化强度的基本理论^[6], 本文通过比较随机场理论的基本结论与弛豫铁电体顺电区出现自发极化的现象, 得到附加随机场的弹性吉布斯函数; 并由此提出外加电场相当于增加了随机场, 导致了极化强度随温度而发生变化, 并引起了介电常数的变化. 由此分析了介电常数的变化规律, 解释了报道的各种实验结果.

* 功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: caowanq@gmail.com

2 随机场理论

随机场理论早期用于解释有序 - 无序型铁电相变 [7]. 1975 年 Aubry [8] 考虑最近邻相互作用, 提出随机场理论既可以用于有序 - 无序型也可用于位移型铁电相变. Hennings 等 [9] 用随机场理论解释了锆钛酸钡陶瓷的弥散相变弛豫机理, 认为在高于 T_C 温度时, Ti 离子无序分布在沿 $\langle 111 \rangle$ 方向的 8 个等效的平衡位置. Ti 离子的两侧最近邻会出现由 $-\text{O}-\text{Zr}$ 键和 $-\text{O}-\text{Ti}$ 键形成的非平衡势垒. 由于钛酸钡的铁电性取决于钛离子在氧八面体中心沿 $\langle 111 \rangle$ 方向的关联移动, 而非局部区域出现的短程有序偶极子或极性纳米微区, 因而随机形成的非平衡势垒会对弛豫性产生更大的作用. 另外, 由于 Zr 与 Ti 离子的半径不同, 其尺寸失配所引起的氧八面体弯曲或倾斜也会形成局部多极矩, 并引起随机电场 [10]. 极化强度 P 与温度 T 和随机场 h 的关系为

$$P = P_0 \tanh\left(\frac{JP+h}{kT}\right), \quad (1)$$

其中, J 为偶极子间的平均耦合系数, 正比于居里温度. (1) 式的关系示于图 1.

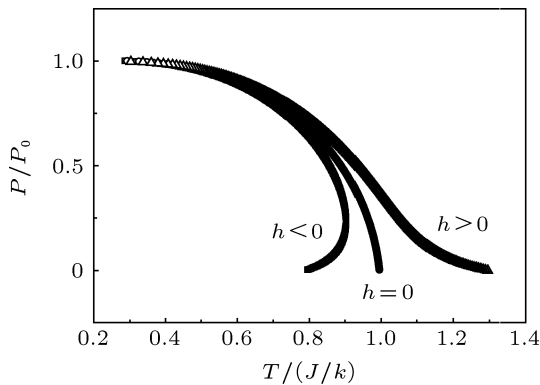


图 1 铁电体有序 - 无序相变时极化强度与随机场的温度关系

图 1 为有序 - 无序相变时极化强度的温度关系以及随机电场对极化强度的影响. 可以看出, 随机电场为正时, 在顺电相会产生极化, 而随机场为负时, 会削弱极化. 对于弛豫铁电体, 掺杂离子的作用可以用有序 - 无序的模型描述, 在顺电相出现的极性纳米微区对应着体内正的随机场 [11]. 外加电场会使微畴转变成宏畴也意味着电场增强了极化. 因此, 外加电场具有随机场的效果.

3 电场对二阶相变极化强度的影响

考虑外加电场作用于二阶铁电相变过程, 将其等价于随机场, 可以得到如图 2 所示的结果. 图 2 的结果与文献 [7] 报道的二阶相变极化强度变化相同, 也与文献 [9] 报道的 $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ 陶瓷中 $x = 0.18$ 时从一阶相变转变为二阶相变时极化强度的变化相同.

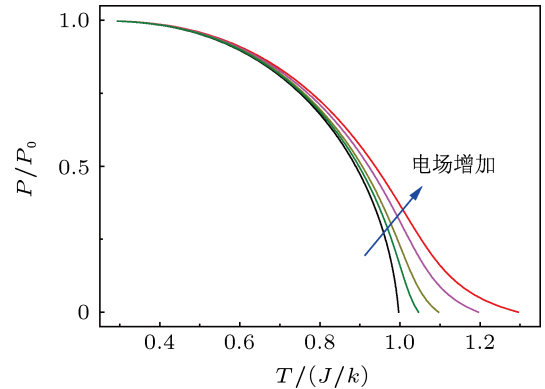


图 2 外加电场对二阶相变极化强度的影响

电介质中偶极子对介电常数的贡献表现为复数形式: $\epsilon^*(\omega) \sim \epsilon_0(1 + i\omega\tau)^{-1}$, 相应的介电隔离率为 $\lambda^*(\omega) \sim \lambda_0(1 + i\omega\tau)$. 而二阶铁电相变弹性吉布斯自由能 G_1 对 P 二次求导后得到的介电隔离率为 [12]

$$\lambda = \alpha_0(T - T_0) + 3\beta P^2. \quad (2)$$

考虑电场作用下偶极子的上述滞后效应所产生的复数形式, 因此有

$$\lambda = \alpha_0(T - T_0) + 3\beta P^2(1 + i\omega\tau), \quad (3)$$

(3) 式中右边的第一项是光学横模对介电常数的贡献, 红外频段的离子位移极化与测试偶极子的较低频率无关; 第二项是偶极子的贡献, 与频率相关. 由此可以得到介电常数的实部和虚部的表达式:

$$\epsilon' = \frac{\alpha_0(T - T_0) + 3\beta P^2}{[\alpha_0(T - T_0) + 3\beta P^2]^2 + [3\beta\omega\tau P^2]^2}, \quad (4a)$$

$$\epsilon'' = \frac{3\beta\omega\tau P^2}{[\alpha_0(T - T_0) + 3\beta P^2]^2 + [3\beta\omega\tau P^2]^2}. \quad (4b)$$

(4a) 和 (4b) 式中的极化强度 P 隐含了电场的作用, 其隐含关系如图 2 所示. (4a) 式的物理意义是: 电场使极化强度增大的同时, 也使介电常数实部减小; 频率的增大也会使介电常数的实部减小, 此性质解释了介电可调器件用电场调制介电常数的工作原

理. 另外, 在杂质替代宿主离子的过程中, 会产生各种离子缺位, 由此将在铁电体内形成固有的随机内电场, 等效于一定的极化强度, 使介电常数下降及弥散程度增大^[13]. 同时, 替代离子将改变宿主离子的原有键能与有效配位数, 在一定的浓度下会导致弛豫铁电效应^[14].

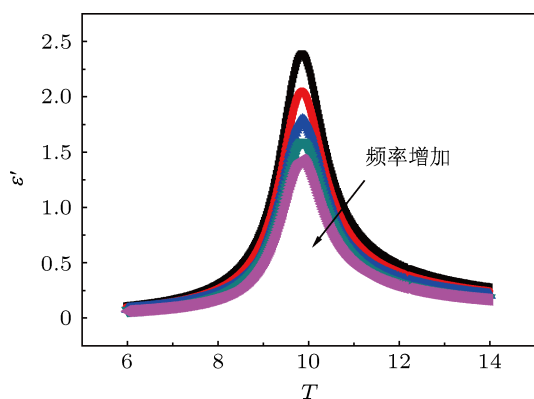


图3 T_0 设为 10 及固定 τ 时由 (4) 式拟合的介电常数实部随着频率增加, 介电常数下降, 峰温基本不变

如果将弛豫铁电体看成是分布式的有序 - 无序相变, 居里温度服从高斯分布, 铁电相和顺电相的介电隔离率可以用文献 [15] 导出的分布函数描述, 且总的介电隔离率由两部分构成: 居里 - 外斯部分和电场相关的极化强度部分. 由 (4) 式可以得到介电常数实部和虚部的峰. 图 3 和图 4 显示了拟合结果: 当分布较窄时, 虚部较小, 实部显示出了介电弥散性; 当分布较宽时, 极化作用增强, 虚部开始增大, 并且实部和虚部均出现了弛豫铁电体的弛豫特性. 将 (4a) 和 (4b) 式对温度求导可以得到峰的温度关系. 由于在铁电相变的顺电区和铁电相高温区, 电场诱导的极化强度极小, 且此诱导将导致介电常数

的实部向高温移动, 而虚部极小. 当温度降低到一定程度时, 光学横模的影响减小及极化影响开始增大, 才会导致介电常数虚部峰的出现. 因此, 虚部的峰温要低于实部的峰温.

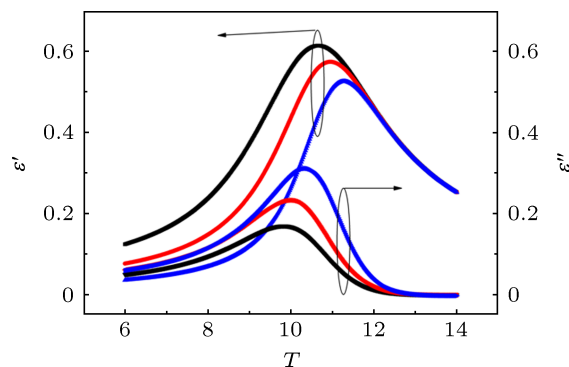


图4 T_0 为高斯分布及固定 τ 时由 (4a) 和 (4b) 式拟合的介电常数实部与虚部, 随着频率增加, 实部和虚部均移向高温

4 结论

电场使偶极子转向的作用可以等效于随机场的 Ising 模型中偶极子的反向转动, 偶极子的集体转向造成了极化强度的增大和内电场的增加, 极化强度与内电场的关系可以通过 $\tanh(x)$ 函数建立联系, 用于描述二阶铁电相变的极化强度温度关系与报道的实验结果完全一致, 且该函数关系也可用于描述一阶铁电相变. 通过区分光学模和极化成分对介电隔离率的贡献, 考虑极化的频率关系, 导出了二阶铁电相变过程中介电常数与温度和频率的关系, 对居里温度用宽的高斯分布计算, 发现介电常数虚部的峰温比实部的峰温要低, 该结果与弛豫铁电体的已知实验现象基本一致.

- [1] Yao X, Chen Z L, Cross L E 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 3399
 [2] Yao X, Chen Z L, Cross L E 1984 *Ferroelectrics* **54** 163
 [3] Cross L E 1987 *Ferroelectrics* **76** 241
 [4] 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]
 [5] Tang X G, Chew K H, Chan H L W 2004 *Acta Mater.* **52** 5177
 [6] Fisch R 2003 *Phys. Rev. B* **67** 094110
 [7] Mitsui T, Tatsuzaki, Nakamura E 1983 *An Introduction to the Physics of Ferroelectrics* (Beijing: Science Press) p152 (in Chinese) [三井利夫, 达崎达, 中村英二 1983 铁电物理学导论 (北京: 科学出版社) 第 152 页]
 [8] Aubry S 1975 *J. Chem. Phys.* **62** 3216
 [9] Hennings D, Schnell A, Simon G 1982 *J. Am. Ceram. Soc.* **65** 539
 [10] Kleemann W 2012 *J. Adv. Diel.* **2** 1241001
 [11] Zhu C, Liu J M 2010 *Chin. Phys. B* **19** 097702
 [12] Zhong W L 1996 *Ferroelectrics* (Beijing: Science Press) p73 (in Chinese) [钟维列 1996 铁电物理学 (北京: 科学出版社) 第 73 页]
 [13] Chen W, Cao W Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 097701 (in Chinese) [陈威, 曹万强 2012 物理学报 **61** 097701]
 [14] Cao W Q, Shu M F 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 017701 (in Chinese) [曹万强, 舒明飞 2013 物理学报 **62** 017701]
 [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]

Random field effect of polarization and dielectric permittivity in ferroelectric transitions*

Gan Yong-Chao¹⁾ Cao Wan-Qiang^{2)†}

1) (*School of Physics and Electronic Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China*)

2) (*School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China*)

(Received 12 December 2012; revised manuscript received 4 March 2013)

Abstract

Based on reversion motion of dipoles in ferroelectrics under the electric field in the random field Ising model, the relationship between electric field and polarization in order-disorder transition is investigated, and the function $\tanh(x)$ for the electric field in order-disorder transition is coincident with the experimental relationship between electric field and polarization in the second order ferroelectric transition. Therefore, increases in polarization and internal poling field are due to the collective motion of dipoles, where electric field and temperature are critical in the polarization and Gibbs free energy. By distinguishing the contributions between optic mode and polarization portion with a gaussian-type distribution of Curie-temperature, and considering a complex dispersion form of dielectric permittivity contributed by dipoles, the relationships between dielectric permittivity and temperature, as well as frequency, are derived.

Keywords: ferroelectric transition, polarization, random field

PACS: 77.22.Ej, 77.22.Gm

DOI: 10.7498/aps.62.127701

* Project supported by the Key Laboratory of Ministry of Education for the Green Preparation and Application of Functional Material of Ministry of Education, China.

† Corresponding author. E-mail: caowanq@gmail.com