

铁电体电畴转动的电极化过程

史隆培 许煜寰

(物理系电介质室)

提 要

本文提出了铁电体电矩转动振动和伸缩振动的运动方程,由方程解出单畴铁电体的电极化率 $\chi_{\perp}(\omega)$ 和 $\chi_{\parallel}(\omega)$,据此讨论了铁电体的谐振型和弛豫型的介电色散和吸收。由电晶各向异性场的考虑,论证了钙钛矿型铁电材料的介电常数与材料晶相的关系。将这一理论应用到 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 系铁电陶瓷中去,成功地解释了一系列重要的实验现象。

一、引 言

很早以前人们就发现铁电体 BaTiO_3 的介电常数随频率变化的特性^[1]。大约在 10^5 赫附近,出现电畴壁共振弛豫现象,而在 10^8 赫时,则出现固有电矩转动或伸缩的共振弛豫现象。畴壁共振需要加比较大的交变电场(约 10^8 伏/厘米)才观察到,而电矩转动或伸缩共振只须较小的交变电场(约10伏/厘米便可发生^[2])。本文主要讨论小讯号的作用下固有电矩转动和伸缩的电极化过程,并解释在共振频率时出现介电常数实部显著下降和介电常数虚部出现最大值这一共振吸收现象。

实际使用的铁电和压电陶瓷,一般多是掺杂的多元系[例如掺杂的 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 系],事实表明,多元系的成分取结构为四方-三角准同型相界附近时,可获得显著大的介电常数和机电耦合系数等优良性能^[3]。对于准同型相界处介电常数出现最大值的现象,曾有过一些含糊的热力学分析^[4]。本文从电矩绕平衡位置运动的模型出发,得出了介电常数与物质结构的本质联系,将这一结果应用到 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 系铁电陶瓷中去,成功地解释了三角-四方相界处介电常数、机电耦合系数、压电系数均出现最大值的现象,以及人工极化、应力、热处理等对介电常数的影响。

二、模 型

我们讨论的多晶铁电体(铁电陶瓷)可以分为细晶粒和粗晶粒两种情况。一般说,细晶粒往往是单畴结构,这时在外加交变电场的作用下电极化过程是畴转动过

程。对于粗晶粒，则往往是多畴结构，如果内部存在杂质，或应力不均匀性较大，或空间电荷较多，畴壁运动就可以被冻结，或者外加电场较小，低于畴反转的阈值，或者交变场的频率很高，畴壁移动跟不上外电场的变化，这些情况下，在粗晶铁电体中也可以忽略畴壁的运动。

这样，在交变的小讯号电场外作用下，电畴的电矩将绕平衡位置作微小的转动振动或伸缩振动。

1、横向转动振动情形。铁电体的固有电矩在电场作用下的运动方程可以由牛顿运动方程 $m \frac{d^2s}{dt^2} = F$ 直接得出。式中 m 为离子实的质量， $s = l\theta$ 为位移弧。当外极化场很弱的情况下，即极化场远远小于分子场时，铁电体的固有电矩可近似看成具有自发极化强度 $p_s = Ql$ 的刚性偶极子。这样，当外电场沿 X 方向（或 Y 方向）施加时，电矩沿圆弧方向的运动方程为

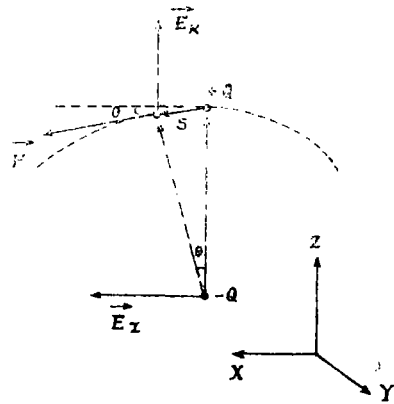


图1 电矩转动模型

$$ml \frac{d^2\theta}{dt^2} = QE_x \cos\theta - QE_x \sin\theta - \lambda \frac{d\theta}{dt}, \tag{1}$$

式中 Q 为离子实的电荷， E_x 是外加电场， E_x 是电晶各向异性场（包括分子场 E_m 的各向异性部分），也可换成应力各向异性场 (E_σ) 或空间电荷电场 (E_{sp})， λ 为阻尼系数。

对于立方晶系，电晶各向异性能 F_K 和应力能 F_σ 分别可写成：

$$F_K = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + \text{高次项}, \tag{2a}$$

$$F_\sigma = -\frac{3}{2} \lambda_{100} \sigma (\alpha_1^2 \gamma_1^2 + \alpha_2^2 \gamma_2^2 + \alpha_3^2 \gamma_3^2) - 3\lambda_{111} \sigma (\alpha_1 \alpha_2 \gamma_1 \gamma_2 + \alpha_2 \alpha_3 \gamma_2 \gamma_3 + \alpha_3 \alpha_1 \gamma_3 \gamma_1), \tag{2b}$$

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ 为电矩对立方晶轴的方向余弦， $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ 为应力方向对晶轴的方向余弦。 K_1 为电晶各向异性常数，对于 $[001]$ 为易极化轴的情况（例如铁电四方相）， $K_1 > 0$ ；对于 $[111]$ 为易极化轴的情况（例如铁电三角相）， $K_1 < 0$ 。 σ 为应力的大小，受张力时， $\sigma > 0$ ；受压力时， $\sigma < 0$ 。 λ_{100} 为电矩沿 $[100]$ 方向自发极化引起的相对伸长 ($\lambda_{100} > 0$) 或缩短 ($\lambda_{100} < 0$)， λ_{111} 为电矩沿 $[111]$ 方向自发极化引起的相对伸长 ($\lambda_{111} > 0$) 或缩短 ($\lambda_{111} < 0$)。

当电矩绕晶体易极化轴作微小转动时，不难得出电晶各向异性场⁽⁶⁾

$$\left. \begin{aligned} E_K &= \frac{2K_1}{p_s} \quad \text{四方相 } (K_1 > 0) \\ E_K &= -\frac{4K_1}{3p_s} \quad \text{三角相 } (K_1 < 0) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

当电矩绕应力各向异性易极化轴作微小转动时, 若设 $\lambda_s \simeq \lambda_{100} \simeq \lambda_{111}$, 则有

$$E_o = \frac{3\lambda_s \sigma}{P_s} \quad (4)$$

对于铁电体, 在电畴的边缘往往形成空间电荷, 使其静电能降低, 这些空间电荷形成了空间电荷场 $E_{sp}^{(e)}$ 。

当外加极化场很弱的情况下, 由于 θ 很小, $p_x = Ql \sin \theta \simeq Ql \theta$ 。当略去二级小量 θ^2 后, 根据方程(1), 电矩在 X 方向上的投影 p_x 的运动方程为

$$-\frac{d^2 p_x}{dt^2} = \gamma p_s E_x - \gamma E_K p_x - \beta \frac{dp_x}{dt} \quad (5)$$

其中 $p_s = Ql$, $\gamma = Q/ml$, $\beta = \lambda/ml$ 。若交变的外电场以复数形式表示为 $E_x = E_o e^{i\omega t}$, 则方程(5)的解为

$$p_x = \frac{\gamma p_s}{\gamma E_K - \omega^2 + j\beta\omega} E_x$$

$$\text{横向电极化率 } \chi_{\perp}(\omega) = \frac{dp_x}{dE_x} = \frac{p_s}{E_K} \frac{1}{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_L}\right)^2\right] + j\frac{\omega}{\omega_c}} = \chi'_{\perp}(\omega) - j\chi''_{\perp}(\omega) \quad (6)$$

$$\text{其中 } \omega_L = \sqrt{\frac{Q}{ml} E_K}, \frac{1}{\omega_c} = \frac{\beta}{\gamma E_K} = \frac{\lambda}{QE_K}$$

(1) 共振型

当 $\omega_L < \omega_c$ (阻尼很小时), 有

$$\chi'_{\perp}(\omega) = \chi_0 \frac{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_L}\right)^2\right]}{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_L}\right)^2\right]^2 + \left(\frac{\omega}{\omega_c}\right)^2}$$

$$\chi''_{\perp}(\omega) = \chi_0 \frac{\omega/\omega_c}{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_L}\right)^2\right]^2 + \left(\frac{\omega}{\omega_c}\right)^2}$$

其中 $\chi_0 = \frac{p_s}{E_K}$, 此时色散和吸收特性如图2所示:

(2) 弛豫型

当阻尼很大时, $\omega_L \gg \omega_c$, 有

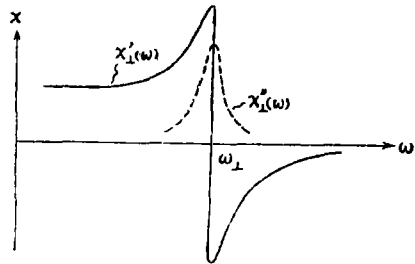


图 2 共振型的极化率色散和吸收特性

$$\chi_{\perp}'(\omega) = \chi_0 \frac{1}{1 + (\omega/\omega_c)^2}$$

$$\chi_{\perp}''(\omega) = \chi_0 \frac{\omega/\omega_c}{1 + (\omega/\omega_c)^2},$$

此时色散和吸收特性如图3所示,电矩转动的弛豫时间 $\tau = \frac{1}{\omega_c}$.

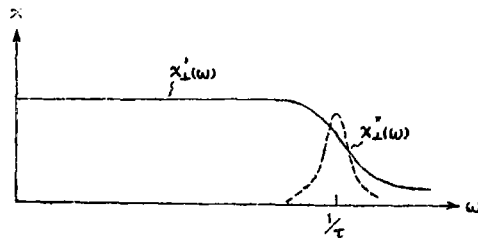


图3 弛豫型的极化率色散和吸收特性

2. 纵向伸缩振动情形。在外加交变场与电矩方向(Z轴)一致时,电矩作微小的伸缩振动,此时按弹性偶极子模型处理,Z方向的运动方程应为

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = QE_m - Q\alpha z - \lambda' \frac{dz}{dt} + QE_z, \quad (7)$$

其中 z 为外电场 E_s 作用下电矩在Z方向的长度(或 $+Q$ 的位置), E_m 为分子场,恢复力电场 $E_R(z) = -\alpha z - \alpha' z^2 - \dots$,只取线性近似。

当 $E_s = 0$ 时, $z = l$,得出 $E_m = \alpha l$,故 $\alpha = \frac{E_m}{l}$ 。令 $p_s = Qz$,方程(7)化为

$$\frac{d^2 p_z}{dt^2} = \gamma p_s E_s - \gamma E_m (p_z - p_s) - \beta' \frac{dp_z}{dt}, \quad (8)$$

其中 $p_s = Ql$, $\gamma = Q/ml$, $\beta' = \frac{\lambda'}{m}$,若交变场 $E_s = E_0 e^{j\omega t}$,可由(8)式解出

$$p_s = p_s + \frac{p_s}{E_m} \frac{E_s}{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_{\parallel}}\right)^2\right] + j \frac{\omega}{\omega_{\parallel}'}}$$

其中 $\omega_{\parallel} = \sqrt{\frac{Q}{ml} E_m}$, $\frac{1}{\omega_{\parallel}'} = \frac{\beta'}{\gamma E_m}$ 。

纵向电极化率

$$\chi_{\parallel}(\omega) = \frac{p_s}{E_m} \frac{1}{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_{\parallel}}\right)^2\right] + j \frac{\omega}{\omega_{\parallel}'}} \quad (9)$$

$$= \chi_{\parallel}'(\omega) + j \chi_{\parallel}''(\omega),$$

同样, $\chi_{\parallel}(\omega)$ 也出现共振型或弛豫型的色散现象, 但此时 ω_{\parallel} 及 ω'_{\parallel} 与分子场 E_m 有关而与 E_k 无关。

三、多晶铁电体的电极化率

对于多晶铁电体, 可以看成是由无规则分布的单畴粒子所组成, 其平均电极化率为 $\bar{\chi}(\omega)$ 。设 θ 为外加电场 \vec{E} 与 \vec{p}_s 的夹角, 则

$$\bar{\chi}(\omega) = \chi_{\perp}(\omega) \overline{\sin^2\theta} + \chi_{\parallel}(\omega) \overline{\cos^2\theta} \quad (10)$$

1. 在未经人工极化时此时剩余极化强度 $p_r = 0$, 多晶体是各向同性的。由(10)式可得极化率

$$\begin{aligned} \bar{\chi}(\omega) &= \frac{2}{3} \chi_{\perp}(\omega) + \frac{1}{3} \chi_{\parallel}(\omega), \\ &\approx \frac{2}{3} \chi_{\perp}(\omega) \quad (\text{当 } E_m \gg E_k)。 \end{aligned} \quad (11)$$

在一般低频测量时, 当 $\omega \rightarrow 0$, 有

$$\bar{\chi}(\omega) = \frac{2}{3} \frac{p_s}{E_k} + \frac{1}{3} \frac{p_r}{E_m}$$

2. 经过人工极化之后, 这时剩余极化强度 p_r 为

$$p_r = p_s \overline{\cos\theta}, \quad (12)$$

当达到最大剩余极化时, 由(12)式有〔7〕

$$\left. \begin{aligned} p_r &= 0.50 p_s && (\text{六角相}) \\ p_r &= 0.831 p_s && (\text{四方相}) \\ p_r &= 0.866 p_s && (\text{三角相}) \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

设外加交变电场沿着人工极化轴方向, 由(10)式可得极化率

$$\left. \begin{aligned} \bar{\chi}(\omega) &= \frac{2}{3} \chi_{\perp}(\omega) + \frac{1}{3} \chi_{\parallel}(\omega) && (\text{六角相}) \\ \bar{\chi}(\omega) &= 0.298 \chi_{\perp}(\omega) + 0.702 \chi_{\parallel}(\omega) && (\text{四方相}) \\ \bar{\chi}(\omega) &= 0.242 \chi_{\perp}(\omega) + 0.758 \chi_{\parallel}(\omega) && (\text{三角相}) \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

为简化起见, 考虑到四方相和三方相 $\overline{\cos^2\theta} \approx \overline{\cos\theta}^2$, 可得到近似关系:

$$\bar{\chi}(\omega) \simeq \left[1 - \frac{p_r^2}{p_s^2} \right] \chi_{\perp}(\omega) + \frac{p_r^2}{p_s^2} \chi_{\parallel}(\omega). \quad (15)$$

比较(11)式与(14)式可看出, 对三角相和四方相的情形, 经过人工极化后, 当

$x_1 > x_0$ 时, 极化率将降低, 当 $x_1 < x_0$ 时极化率将升高, 而对六角相, 经人工极化前后极化率不变。此外, 由(15)式给出的结论对不同晶格类型来说, 随着 p_r/p_s 的减小, $\bar{\chi}(\omega)$ 可能增加, 也可能减少, 这取决于 $x_1 > x_0$ 还是 $x_1 < x_0$ 。一般钙钛矿型铁电体往往表现为 $x_1 > x_0$, 这是由于分子场远远大于电晶各向异性场的缘故。下面在结果与讨论中我们都基于 $x_1 \gg x_0$ 的前提下进行讨论。

四、结果与讨论

1、压电陶瓷的介电、压电和机电耦合性能与组份的关系

以常用的锆钛酸铅 [$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$] 系压电陶瓷为典型例子, 如所周知, 材料在四方—三角准同型相界处 ($x \approx 0.53$) 介电常数 ϵ_{33}^r 、压电系数 d_{31} 、径向机电耦合系数 k_p 等均出现最大值, 如图 4 所示。

由(14)、(6)、(9)、(3)各式, 在 \vec{E}_r 与 \vec{E}_s 可忽略的情况下, 又根据相界附近 E_r 比较小, 有

$$\epsilon_{33}^r = 1 + 4\pi\bar{\chi}$$

$$\epsilon_{33}^r \propto \frac{1}{|K_1|}$$

由四方相 ($K_1 > 0$) 转变到三角相 ($K_1 < 0$) 的准同型相界处, 电晶各向异性常数 K_1 需要通过零点, 因而在相界处 ϵ_{33}^r 出现最大值。这可以认为是铁电材料的一个普遍规律。

根据熟知的关系

$$d_{31} = 2\epsilon_0\epsilon_{33}^r Q_{31}P_3$$

和
$$k_p = 2\sqrt{\frac{2}{1-\sigma^c}} \sqrt{\frac{\epsilon_0\epsilon_{33}^r}{s_{11}^B}} Q_{31}P_3$$

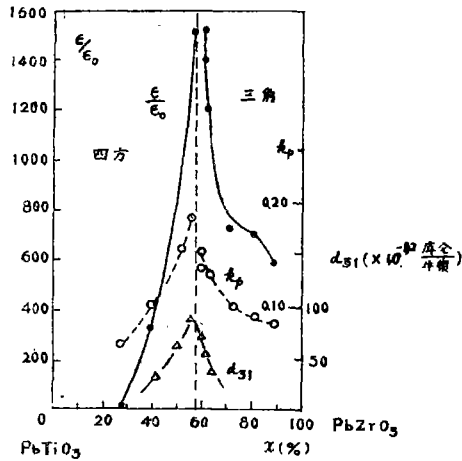


图4 Pb(Zr_xTi_{1-x}) O_3 系压电陶瓷的介电、压电、机电耦合特性与组成的关系

其中 Q_{31} 是电致伸缩系数, P_3 是极化方向的极化强度, s_{11}^B 是弹性柔顺系数, σ^c 是泊松比, ϵ_0 是真空介电常数; 不难理解, 当 ϵ_{33}^r 出现最大值时, d_{31} 与 k_p 也出现最大值。

2、人工极化对粗晶（多畴）和细晶（单畴）铁电陶瓷介电常数的影响

对于未极化的铁电陶瓷，同一配方的材料，介电常数可能随晶粒平均直径增加而增加^[8,9]，也可能随晶粒平均直径增加而减小^[10]。但是，对于极化以后的铁电陶瓷，介电常数变化对于粗晶和细晶的情况就有所不同。图5表示极化前后粗晶和细晶的电畴结构示意图。按照(15)式，对于单畴晶粒（细晶），极化之后 p_r 增大，使得 ϵ_{33}^T 下降，极化程度愈高， ϵ_{33}^T 就愈小。图6表示了一种细晶（平均晶粒直径2微米）PbTiO₃陶瓷的实验结果^[11]根据上述理论能够很好地解释这一实验结果。但是对某些粗晶铁电陶瓷，特别是在准同型相界处的铁电体，极化之后往往出现介电常数增大的现象（例如文献[12]的实验，平均晶粒直径>5微米），这可以由“畴夹持”效应^[13,14]的消除得到解释。当这种效果大于 p_r/p_s 增加的影响时，介电常数 ϵ_{33}^T 总的效果便是随极化程度的增加而变大。另外，也有人认为^[8]，粗晶陶瓷中的空间电荷场 E_s 比较小，故可以使 ϵ_{33}^T 比细晶的为太（见下面讨论）。

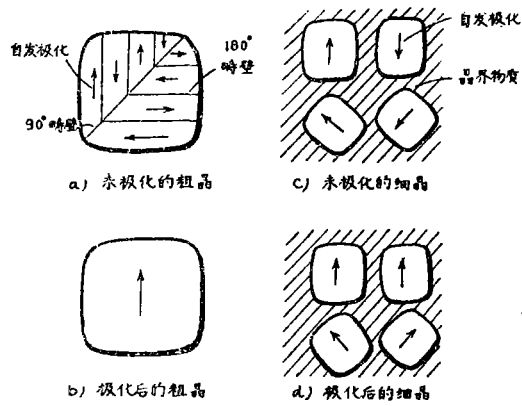


图5 极化前后粗晶和细晶的电畴结构示意图

米) PbTiO₃陶瓷的实验结果^[11]根据上述理论能够很好地解释这一实验结果。但是对某些粗晶铁电陶瓷，特别是在准同型相界处的铁电体，极化之后往往出现介电常数增大的现象（例如文献[12]的实验，平均晶粒直径>5微米），这可以由“畴夹持”效应^[13,14]的消除得到解释。当这种效果大于 p_r/p_s 增加的影响时，介电常数 ϵ_{33}^T 总的效果便是随极化程度的增加而变大。另外，也有人认为^[8]，粗晶陶瓷中的空间电荷场 E_s 比较小，故可以使 ϵ_{33}^T 比细晶的为太（见下面讨论）。

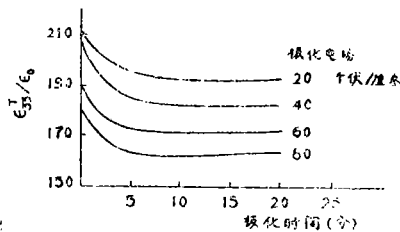


图6 PbTiO₃陶瓷的介电常数对极化情形的关系

3、沿极化轴方向施加压力对 ϵ_{33}^T 的影响

许多实验表明，沿压电陶瓷的极化轴方向施加压缩应力，可使介电常数 ϵ_{33}^T 提高。图7表示了几种锆钛酸铅系压电陶瓷的实验结果^[15]。对于BaTiO₃陶瓷也有类似的情况^[16]。

据应力各向异性公式(2b)可知,对压电陶瓷沿其极化轴施加压缩力,对 $\lambda > 0$ 的材料则电矩倾向于转到垂直于极化轴的方向。这样,垂直于外加电场方向的电矩分量增加,由前面讨论可知,将导致介电常数 ϵ_{33}^T 随之而增加,由此可以解释上述的实验结果。

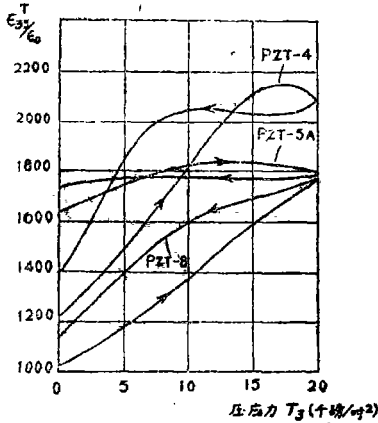


图7 在沿极轴方向压应力的影响下,几种锆钛酸铅陶瓷介电常数的变化(第一次加压力的循环)

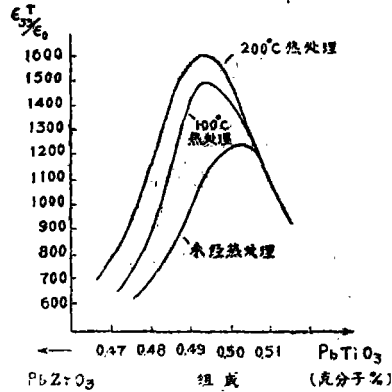


图8 某种锆钛酸铅压电陶瓷经不同热处理后介电常数的变化

4、热处理对介电常数的影响

实验表明压电陶瓷经过热处理之后,对介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 有明显的影 响,特别是在准同型相界附近,随着热处理温度升高, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 有显著的提高,如图8所示⁽¹²⁾。文献⁽¹⁷⁾曾分析热处理对压电陶瓷谐振频率温度稳定性的影响,主要归因于 ϵ_{33}^T 的变化。对于 ϵ_{33}^T 的变化可以作如下解释:

在准同型相界附近,电晶各向异性系数 $K_1 \approx 0$,故应力各向异性将成为阻碍电矩运动的主要因素,从(14)、(6)、(9)、(4)各式可知,

$$\epsilon_{33}^T \propto \frac{1}{\lambda_3 \sigma}$$

通过热处理方法消除内部的不均匀应力,使 σ 减小,这样将有助于提高 ϵ_{33}^T 。

5、空间电荷对介电常数的影响

实际使用的锆钛酸铅压电陶瓷往往掺入少量的杂质元素,通过这些添加物达到改进材料物理性能的目的。实验表明⁽⁶⁾,某些添加物(如La、Nb、Ta、Sb、Bi、W、Th等的氧化物)在锆钛酸铅中并不产生束缚性的空间电荷,而另一些添加物(如Mn、Co、Ni、Fe、Ir、In、Cr、U、Rh等的氧化物)在锆钛酸铅中却能够产生相当数量束缚性

的空间电荷。添加第一类的杂质往往可使材料的介电常数增大,通常又称“软”性添加物;添加第二类的杂质却使介电常数减小,通常又称为“硬”性添加物。束缚性的空间电荷电场的存在阻碍着电畴转动。如果存在“硬”性添加物,束缚性的空间电荷电场 \vec{E}_{sp}^b 便不能再忽略了,由(1)、(6)、(9)、(14)各式可得

$$\epsilon_{33}^T \propto \frac{1}{E_{sp}^b}。$$

由于 $E_{sp}^b \propto$ 空间电荷折合量 $(P_s - P_i)/P_s^{(0)}$, 因此,随着束缚性空间电荷量的减少, ϵ_{33}^T 的值就愈大。这也可以理解为空间电荷电场变小,它对电畴运动的阻碍作用也变小,从而导致了 ϵ_{33}^T 的提高。

如前面所述,可以自由运动的空间电荷所形成的空间电场 E_{sp}^f , 它并不阻碍电畴的运动。因而随着束缚性空间电荷转化为可自由运动的空间电荷的数量愈多,或者说随着材料的电导增加, ϵ_{33}^T 亦可提高。

参 考 文 献

- [1] A.R. Von Hippel, *Rev. Mod. Phys.*, **22** (1950), 221.
- [2] A.R. Von Hippel, *J. phys. Soc. Japan*, **28** Sup. (1970), 1—6.
- [3] B. Jaffe, et al., *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press, Inc., London, 1971; 及其他专著。
- [4] K. Carl & K. H. Härdtl, *Physica Status Solidi (a)*, **8** (1971), 1, 87.
- [5] S. Chikazumi, *Physics of Magnetism*. John Wiley & Sons Inc., New York, 1964, 138, 251.
- [6] M. Takahashi, *Japan. J. Appl. Phys.*, **9** (1970), 1236.
- [7] H. G. Baerwald, *phys. Rev.*, **105** (1957), 480.
- [8] K. Okazaki & K. Nagata, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **56** (1973), 82; *Ferroelectrics*, **7** (1974), 153.
- [9] A. J. Burggraaf & K. Krizer, *Mat. Res. Bull.*, **10** (1975), 521.
- [10] 岡崎清、永田邦裕, 电子通信学会论文志, **53—C** (1970), 11, 815.
- [11] 池上清治·他, 电子通信学会论文志, **55—C** (1972), 3, 165.
- [12] H. Banno & T. Tsunooka, *Japan. J. Appl. Phys.*, **6** (1967), 954.
- [13] M. E. Drougard & D. R. Young, *Phys. Rev.*, **94** (1954), 1561.
- [14] J. Stankowski, et al., *proc. Phys. soc. (London)*, **72** (1958), 1144; *Ibid*, **75** (1960), 455.
- [15] Helmut H. A. Krueger, *J. Acoust. Soc. Amer.*, **42** (1972), 3, 636.
- [16] W. R. Buessem, L. E. Cross, & A. K. Goswami, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **49** (1966), 1, 33, 36.
- [17] 許燧寰, 物理学报, **27** (1978), 2, 146.