

铁电-铁电相变与热电性

张沛霖 钟维烈

(山东大学物理系, 济南 250100)

研究铁电-铁电相变附近的热电性, 可以获得关于相变前后自发极化的大小和取向, 相变的温度分布和时间过程以及新相对称性的信息。因此, 热电性测量是研究铁电-铁电相变的一个重要手段。

铁电体是具有自发极化的晶体, 其自发极化可在外加电场作用下改变方向。产生(或失去)自发极化的相变叫铁电-顺电相变。在铁电-顺电相变温度附近, 晶体的介电、弹性和热学等性质出现反常的变化。有些铁电体(例如熟知钛酸钡 BaTiO_3) 具有两个或两个以上的铁电相, 每个铁电相各存在于一定的温度区域。两个铁电相之间的转变就是铁电-铁电相变。在铁电-铁电相变温度附近, 晶体的一些物理性质也会发生反常的变化。

热电效应是自发极化随温度变化所表现出来的效应。在铁电-顺电相变温度, 自发极化产生(或消失), 热电效应很强。在铁电-铁电相变时, 自发极化虽然不是从无到有(或反之), 但其大小和方向发生较大的变化, 所以一般也有较强的热电效应。

通过热电性的测量来研究铁电-顺电相变已有几十年的历史^[1-4], 热电性测量用于研究铁电-铁电相变的工作则不多见。近几年来, 我们用热电测量方法研究了几种钙钛矿型和钨青铜型铁电体的铁电-铁电相变, 得到这类相变的许多信息, 例如自发极化的大小和方向, 相变温度和相变的时间过程, 以及新相的结构对称性等。我们还首次观测到一种异常的热电时间响应, 即热电电荷的极性随时间改变的现象, 这种现象可用铁电-铁电相变过程中两相共存来解释。本文主要介绍这方面的工作, 并以此说明热电测量是研究铁电-铁电相变的一个重要手段。

一、实验方法

实验装置由 Air Products 公司生产的 CSW-202E 型微致冷机、DMX-15 真空罩、APD-E 数字温度指示控制器、Keithley 642 型静电计以及真空系统组成。用一个耐压 1000V、容量 $1\mu\text{F}$ 的电容器与试样并联, 作为积分电容。静电计的输入阻抗为 $10^{16}\Omega$, 因此若不考虑并联电容的漏电阻, 则测量系统的时间常数为 10^{10}s 。试样两端的最大直流电压小于 0.2V, 试样中的最大电场小于 $0.4\text{V}/\text{mm}$, 故可以认为试样满足零场条件。

测量时, 试样置于微致冷机顶部的紫铜平台上。测量温度用的热电偶紧贴紫铜平台上部边缘。真空罩内的真空度约为 10^{-4}Torr 。利用数字温度指示控制器可在 300—10K 范围内任意改变设定温度, 因此我们可以采用间断式的升(或降)温的办法改变试样温度, 而且每次的温度改变量 ΔT 可以根据需要任意选定。系统的温度稳定度为 $\pm 0.1\text{K}$ 。当试样温度改变 ΔT 后, 其热电电荷为

$$\Delta Q(t) = C\Delta V(t), \quad (1)$$

式中 C 为试样及并联电容器的电容之和, ΔV 是试样两端的电压, t 是温度开始改变后所经历的时间。由(1)式可以获得热电电荷 ΔQ 随时间的变化, 即热电时间响应。 ΔV 的正负号的改变反映了热电电荷极性的改变。

每次改变设定温度前, 先将试样和并联电

容器上的电荷全部短路释放。改变设定温度后，让系统在新的设定温度下保持足够长的时间，以使这一温度改变所导致的热电电荷得到充分的释放。由最终的热电电荷量，确定该温度间隔内试样的平均热电系数。设最终的热电电荷量为 ΔQ_0 ，则平均热电系数为

$$p = \frac{\Delta Q_0}{\Delta T} \cdot \frac{1}{A} = \frac{C \Delta V_0}{A \Delta T}, \quad (2)$$

这里 A 是样品面积， ΔV_0 是最终的电压读数。

设定温度的改变量 ΔT 的大小根据需要而定。在远离相变的温度，一般取 ΔT 为 +5K 或 -5K，在相变温度附近，一般取 ΔT 为 +2K 或 -2K。

二、自发极化与热电性

铁电体经单畴化处理，整体内自发极化沿电场方向排列，有压电性和热电性。热电性直接反映自发极化随温度的变化。热电系数 p 与自发极化 P_s 及温度 T 的关系为

$$p = \frac{dP_s}{dT}. \quad (3)$$

它是一个矢量，一般有三个分量：

$$p_m = \frac{dP_m}{dT} \quad (m = 1, 2, 3), \quad (4)$$

P_m 为 m 方向的极化分量。因为自发极化一般随温度降低而增大，故通常热电系数的符号为负。但是，有些温度处的热电系数可能为正，这些温度一般与相变有关。

铌酸锶钽 ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$, SBN) 是钨青铜型铁电体，室温时属 $4mm$ 点群。这类晶体是否有另一种铁电相，过去并不清楚。我们主要借助于热电测量，探测到在低温时的铁电-铁电相变并确定了低温铁电相的点群为 m 。

首先测量了晶体沿 3 方向的热电系数 p_3 。在室温至 10K 范围内， p_3 随温度降低单调下降，无反常变化。因为在 $4mm$ 点群中，自发极化必定沿 3 方向，没有与之垂直的分量，所以热电系数 p_1 为零。但是，如果低温发生相变，自发极化改变方向，则 p_1 将不为零。为了探测 p_1 ，

我们将晶体的 a 片降温到 100K，施加 1kV/mm 的电场，在温度降到 10K 时保持 15 分钟再撤去电场，然后在升温过程中观测热电效应。在各种组分的 a 片中，都测量到了热电系数。图 1 示出了 $x = 0.4$ 晶体 a 片的热电系数 p_1 随温度的变化。 p_1 在 35K 附近呈现峰值，到 75K 附近基本消失。

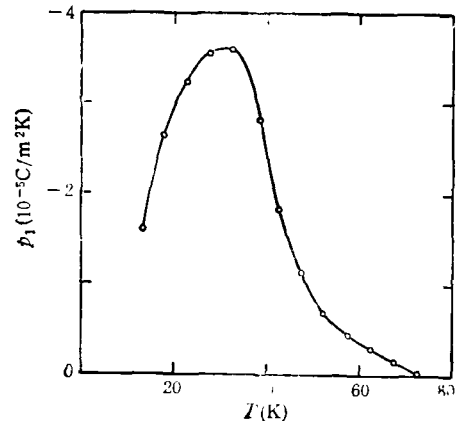


图 1 $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 晶体 a 片的热电系数 p_1 随温度的变化

热电系数 p_1 在低温时不再为零，表示晶体中发生了相变。室温相自发极化沿 c 轴，低温相自发极化则有与原先 c 轴垂直的 a 轴分量。将图 1 所示的热电系数对温度 T 积分，即可得出 a 方向自发极化的分量 P_a 。

为了确定低温相自发极化的取向，需要知道自发极化在三个互相垂直的方向的分量。为此，我们从晶体上切割“两种” a 片，一种平行于 (100) 面，另一种平行于 (010) 面。将这“两种” a 片同样地进行电场处理和观测热电效应。结果是：“两种” a 片的热电系数相等，对温度积分后所得自发极化分量相同。这表示低温相自发极化与 [100] 及 [010] 方向的夹角相等，亦即自发极化所在平面必须平分 [100] 与 [010] 间的夹角，这就是 (110) 面。图 2 示出了低温相自发极化的取向。自发极化 P_s 在 (110) 面内的取向用符号表示为 $[hhl]$ ， P_s 与 c 轴的夹角为 $\theta = \tan^{-1}(\sqrt{2} P_a / P_c)$ ，其中 P_a 和 P_c 分别为自发极化沿 a 轴和 c 轴的分量。

低温相的点群可利用居里原理确定。按照

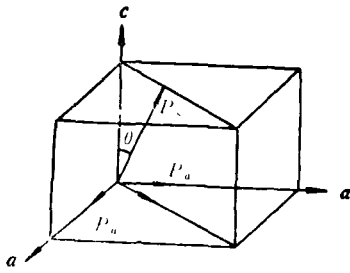


图2 低温相 P_s 的取向

居里原理，铁电相点群是考虑到自发极化取向的条件下，顺电相点群与表示自发极化对称性点群的公共子群^[5]。自发极化作为一种极性矢量，其对称性可表示为 ∞mm ，可以形象地用一圆锥代表。顺电相点群为 $4/mmm$ 。现在已知低温铁电相自发极化所在平面是室温铁电相的 $(1\bar{1}0)$ 平面，而高温顺电相到室温铁电相的转变只是丧失了与 c 轴垂直的镜面，所以低温铁电相的自发极化也就是出现于高温顺电相的 $(1\bar{1}0)$ 平面。于是，为了确定低温铁电相的点群，我们应该将代表自发极化的圆锥这样安置，使其轴沿着 $(1\bar{1}0)$ 平面内 $[hhl]$ 方向。在这样安置下， $(1\bar{1}0)$ 平面与 ∞mm 点群的一个镜面重合，而且 $(1\bar{1}0)$ 平面在顺电相（以及室温铁电相）也是镜面，所以此时 ∞mm 与顺电相点群的公共子群就是点群 m ，也就是说，低温铁电相的点群为 m 。

于是，我们可以这样描述 SBN 晶体的低温铁电相变：自发极化偏离四重轴方向（即 $[001]$ 方向）转到 $[hhl]$ 方向，晶体点群由 $4mm$ 变为 m 。

附带指出，由于低温相变时自发极化的 a 轴分量是缓慢出现的，而且即使到更低温度，自发极化与 c 轴的夹角仍然很小（对于 SBN，夹角 θ 一般为 $1-2$ 度），自发极化的 c 轴分量在相变时并无反常的变化，所以虽然 a 轴热电系数由零变到非零，而且有峰值，但 c 轴热电系数并无反常的变化。单凭 c 轴热电系数不能探测到这个低温相变。另外，这里的 a 轴热电系数是在直流电场处理后在升温过程中测得的。当温度升到室温以后，无论再继续升温、降温，或

者降温后再升温，测得的 a 轴热电系数都为零。这一事实表示，虽然在低温相自发极化出现了 a 分量，但在无直流电场作用的条件下，自发出现的 a 分量在半数电畴中为正，半数电畴中为负， a 方向的净自发极化分量为零，所以不显示热电效应。

过去所研究的铁电-铁电相变，主要是钛酸钡($BaTiO_3$)和铌酸钾($KNbO_3$)晶体中的 $4mm \leftrightarrow mm2$ 和 $mm2 \leftrightarrow 3m$ 相变，这里所述的 $4mm \leftrightarrow m$ 相变未见报道。我们先后在钨青铜型铁电体铌酸锶钡(SBN)、铌酸锶钡钾钠(KNSBN)^[6]、铌酸钡铅(PBN)以及钙钛矿型铁电体 $Li_{0.12}Na_{0.88}NbO_3$ 中观测到了这种相变，所用的方法主要是热电测量。这些工作在揭示新的铁电-铁电相变的同时，也显示了热电测量在研究铁电-铁电相变中的重要作用。

三、热电电荷的时间响应

热电电荷对温度变化的响应并不是瞬时的；温度变化以后，热电电荷的量随时间延长而增加。这种特性不但在材料表征方面是重要的，而且包含有内部过程的重要信息。热电电荷的弛豫特性已有一些文献作了报道^[7-9]。虽然不同材料中热电弛豫的具体特征不同，但这些文献所报道的有一个共同点，即热电电荷的极性不随时间改变。我们在用热电测量研究铁电-铁电相变过程中，发现了一种新的时间响应，即热电电荷的极性随时间改变符号。

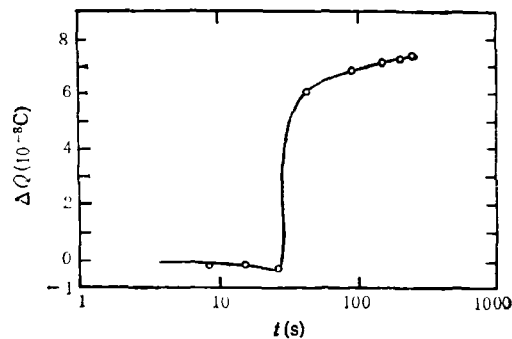


图3 $BaTiO_3$ 单晶对 $\Delta T = 1K$ 的热电响应，测量是沿室温相的 c 轴进行的

图3是我们在BaTiO₃单晶升温过程中沿室温相*c*轴所测得的一个热电响应,引起这一热电响应的温度改变 $\Delta T = 195\text{K} - 194\text{K} = 1\text{K}$ 。可以看到,热电电荷 ΔQ 首先由零增加到负极大值,然后改变符号变为正值,在约300s后达到一个饱和的正值。

造成这种响应特性的原因我们认为是铁电-铁电相变中的两相共存。人们早已确认,BaTiO₃在室温以下有两个铁电-铁电相变,一个是278K左右的 $4mm \leftrightarrow mm2$ 相变,一个是183K左右的 $mm2 \leftrightarrow 3m$ 相变。在这两个铁电-铁电相变附近,沿室温相($4mm$)*c*轴测得的自发极化分量 P_c 如图4所示。这两个相变都是一级相变,自发极化的变化有滞后效应。现在讨论 $mm2 \leftrightarrow 3m$ 相变。当温度高于*A*点时,晶体处于 $4mm$ 相;温度低于*C*点时,晶体处于 $3m$ 相。降温过程中的*BC*段相应于过冷的 $mm2$ 相与稳定的 $3m$ 相共存,升温过程中的*DA*段相应于过热的 $3m$ 相与稳定的 $mm2$ 相共存。无论是 $mm2$ 相或 $3m$ 相,其自发极化分量 P_c 都随温度下降而略有升高,但 $mm2$ 相的 P_c 大于 $3m$ 相的 P_c 。

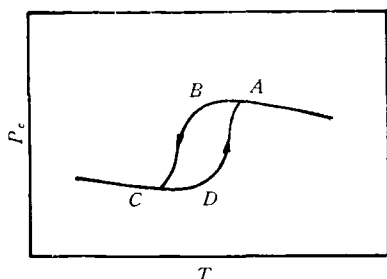


图4 BaTiO₃在铁电-铁电相变附近自发极化沿四方相*c*轴分量的变化

设在升温过程的*DA*段,温度改变了一个其值为正的 ΔT 。由于 $3m$ 相或 $mm2$ 相的 P_c 都因温度升高而降低,所以这个 ΔT 在开始时将引起负的热电电荷(相应于 P_c 减小)。随着时间的延长, $mm2$ 相所占份额越来越多, $3m$ 相所占份额越来越少。由于 $mm2$ 相的 P_c 大于 $3m$ 相的 P_c ,所以这一变化将引起正的热电电荷(相应于 P_c 增大)。图3所示热电响应是在 $\Delta T =$

$195\text{K} - 194\text{K} = 1\text{K}$ 时测得的,这正是*DA*段的正 ΔT 造成的热电响应。同理,如果在降温过程中测量*BC*段的热电响应,则热电电荷将是先正后负,与图3所示的相反。

这种热电电荷随时间改变极性的现象是首先在Li_{0.025}Na_{0.975}NbO₃单晶上发现的^[10,11]。热电、介电和铁电测量表明,这种晶体在低温时发生一级铁电-铁电相变。根据上面所述的热电电荷变号的原因,可以预料这种现象将是一级铁电-铁电相变附近两相共存区的共性。后来,的确在BaTiO₃(包括单晶和陶瓷)和KNbO₃(单晶和陶瓷)的铁电-铁电相变附近观测到了这种现象。

应该指出,在通常的热电测量中,由于只是关心热电系数的大小而不仔细观察热电电荷的时间响应,故采用连续升温法,于是上述热电电荷随时间改变极性的现象就观测不到了。虽然过去人们对BaTiO₃低温区的热电系数进行过仔细的测量^[12],但没有报道热电电荷改变极性,原因就在这里。为了观测热电电荷随时间的变化,采用本文所述的断续升温法是必要的。

本文介绍了热电测量在研究铁电-铁电相变中的应用。在测得热电系数以后,将热电系数对温度积分,并测出某个温度(通常是室温)的自发极化,就可得出其他温度的自发极化。铁电-铁电相变处自发极化通常出现反常,因此热电系数是铁电-铁电相变灵敏的指示器。通过测量三个方向的热电系数,可以确定自发极化的大小和方向。根据顺电相的点群以及自发极化相对于顺电相晶轴的取向,即可借助居里原理确定铁电相的点群。利用这种方法,我们探测到一些铌青铜型和钙钛矿型铁电晶体的低温铁电-铁电相变并确定了低温铁电相的点群。

温度改变以后热电电荷一般是随时间单调增加,但在一级铁电-铁电相变附近,可以出现热电电荷随时间改变极性的现象。这种现象的起因是两个铁电相共存。在BaTiO₃,KNbO₃和Li_{0.025}Na_{0.975}NbO₃中都观测到了这种现象。

热电测量是研究铁电-铁电相变的一种很有价值的手段。如果只是为了测量热电系数,

那么可以采用任何一种变温方法;但为了观测热电电荷的时间特性,断续变温法是必需的。

- [1] A. G. Chynoweth, *J. Appl. Phys.*, **27** (1956), 78.
- [2] A. M. Glass, *J. Appl. Phys.*, **40**(1969), 4699.
- [3] M. Topic, *J. Appl. Crystallogr.*, **12**(1978), 54.
- [4] M. Topic and M. Liuc, *Czech. J. Phys. B*, **29** (1979), 893.
- [5] I. S. Zheludev, *Solid State Physics*, Edited by H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull,

- Academic Press, New York, **26**(1971), 429.
- [6] 张沛霖等,科学通报, No. 11(1990), 814.
- [7] A. A. Bogmolov and S. Yu. Zharov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Fiz.*, **47**(1983), 809.
- [8] S. Yu. Zharov and V. M. Rudyck, *Fiz. Tverd. Tela*, **25**(1983), 2610.
- [9] 李景德,物理学报,**33**(1984),1563.
- [10] P. L. Zhang et al., *Solid State Commun.* **67** (1988), 1215.
- [11] 钟维烈等,物理学报,**37**(1988),1837.
- [12] S. B. Lang et al., *J. Appl. Phys.*, **40**(1969),4335.

1992 年度《物理》将于 1991 年 11 月在各地邮局订阅

——附 1992 年《物理》部分内容预告

1. 热情欢迎科研单位、学校、企业界(包括工厂、公司等)的图书馆、资料室、教研组、科研组、科研生产管理部门和个人订阅中国物理学会主办的通报类月刊——《物理》。

2. 请于 1991 年 11 月份到当地邮局订阅 1992 年度《物理》。订阅时只需将我刊的国内邮发代号 2-805 告诉邮局的同志即可(《物理》的国外刊号为 M51)。

3. 《物理》的读者对象包括:在科技界、教育界、企业界以及有关的交叉学科、新技术、高技术领域从事物理学研究、教学、应用开发、科研管理人员,高等院校物理系或与物理学有关的系和专业的教师、研究生和大学生。

4. 《物理》的宗旨是深入浅出地介绍当代物理学及

其交叉学科的新知识和新进展,介绍与物理学关系密切的新技术、高技术的新成就和具有较好社会效益的应用物理内容,介绍物理学史、物理学家、前沿领域的动态和中国物理学会的活动等。

5. 《物理》的主要栏目有《知识和进展》、《物理学和经济建设》、《物理学史和物理学家》、《前沿和动态》、《读者和编者》等。

6. 《物理》是科研工作的向导,教学工作的助手,继续教育的良师,新技术和高技术研究、应用、开发的益友。

7. 物理学是新技术和高技术的先导,要了解当代物理学研究和新技术、高技术应用的最新进展和动态,请订阅《物理》。

附 录

1992 年《物理》部分内容预告

(1) 1992 年第 1 期《物理》要目如下:

物理学与科学技术的关系(冯端,学部委员,中国物理学会理事长);

简单的仪器也能获得重要的成果——从扭摆内耗仪的发明和应用谈起(葛庭燧,学部委员);

量子光学的回顾与展望(郭光灿);

“物理学与高技术新材料专题系列”第一讲(共 24 讲,陆续刊登);

飞秒光谱技术——fs 领域的现状与展望(刘天夫);

《90 年代物理学》:原子、分子和光学物理(陆怀南编译);

我国物理学方面论文发表情况的统计(张玉华)。

(2) 1992 年期间将出一期纪念中国物理学会成立 60 周年和《物理》创刊 20 周年专刊。

(3) 从 1992 年第 1 期开始,将陆续发表“物理学与高技术新材料专题系列”文章(共 24 篇),文章由国家高技术新材料专家组成员撰写。

(4) 1992 年期间将组织发表“光电子学和光通信专题系列”、“光计算专题系列”、“非线性动力学专题系列”等文章。

(5) 1992 年期间将继续组织发表物理学各分支学科和前沿领域最新进展的文章,组织发表反映国内外前沿领域最新动态的短文快讯。

(《物理》编辑部)