四方钨青铜型结构铌酸盐铁电体的低温相变

张沛霖　钟维烈　赵焕绥　李翠平
（山东大学物理系，济南 250100）
宋永远　陈焕矗
（山东大学晶体材料研究所，济南 250100）

关键词　钨青铜型铁电体、铁电-铁电相变、铌酸盐晶体

许多具有四方钨青铜型结构的铌酸盐是铁电体，铌酸锶钡（SBN）和铌酸锶钡钾钠（KNSBN）是其中两个熟知的系列．这些晶体由于具有优良的电光特性，非线性光学特性和热电性而受到人们的重视．关于这两类晶体的高温相变已有不少研究．它们的高温顺电相属 $4/mm\ m$ 点群，在顺电-铁电相变中，与 4 重轴垂直的镜面 m 消失，铁电相点群为 $4mm$．关于低温相变，最近文献[1]报道，这两类晶体在 50—70K 范围内有一铁电-铁电相变，但该文关于低温相的点群和自发极化方向的判断是不正确的．该文是迄今关于这两类晶体低温相变的唯一报道．本工作研究了这两类晶体中四个不同组分的晶体在 10—300K 范围内的介电和热电特性．根据介电和热电性的反常，确定了铁电-铁电相变温度，得出了低温相中自发极化的方向和大小．结合对称性的考虑，指出了低温相的点群．

晶体是用提拉法生长的．两个属于 SBN 系列，两个属于 KNSBN 系列．它们的组分和编号为 1. $Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb_2O_6$，2. $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2N_6$，3. $K_{0.5}Na_{0.5}Sr_{1.2}Ba_{0.8}Nb_5O_{15}$，4. $K_{0.5}Na_{0.5}Sr_{1.4}Ba_{0.6}Nb_5O_{15}$．从晶体上切割三种取向不同的样品(见图 1)：$c$ 片、a 片和（110）片．它们的尺寸约为 4 × 4 × 2mm³．在两个主表面上蒸镀铝层作为电极．对于 c 片，测量前进行了单畴化处理．

实验所用低温设备是 APC 公司的 Displex 氦致冷系统，其工作温度范围为 10—300K，控温精度为 ±0.1K．利用 HP4192A 低频阻抗仪测量复介电常数 ε，信号频率为 10kHz．用电荷积分法测量热电系数 p．

图 2 示出了 4 号晶体 c 轴介电常数实部 ε_3' 的测量结果．ε_3' 随温度降低单调下降，但下降的速率不是常数．图 3 示出了 ε_3' 的温度系数 $Tc\varepsilon_3'$ 随温度的变化．在 70K 附近，$Tc\varepsilon_3'$ 呈现峰值，这表示该处介电特性有某种反常．图 4 示出的是同一晶体 a 轴介电常数 $\varepsilon_1 = \varepsilon_1' - i\varepsilon_1''$ 的温度特性．介电常数的实部和虚部在低温区都呈现明显的峰．它们的峰值温度与 $Tc\varepsilon_3'$ 的峰值温度相近，表明这些反常可能出自同一机制．介电特性的这种反常变化暗示存在着一个新的相变．对于其他三种晶体，得到了相似的测量结果，只是反常变化出现的温度随晶体组分不同而有所差别．

为了探测自发极化在低温区的变化，我们测量了各种切片的热电系数．对于 c 片，热电系数 p_3 随温度降低单调下降，变化趋势与图 2 中 ε_3'-T 曲线相似．对于 a 片，在降温到 100K 时，

本文 1989 年 10 月 18 日收到．

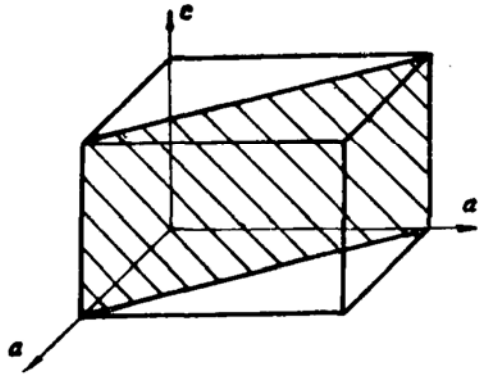

图 1　底面为 c 面，侧面为 a 面，带影线的为(110)面

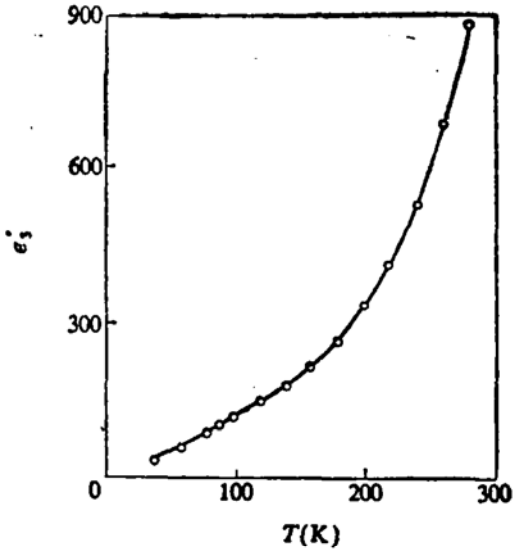

图 2　4 号晶体 c 轴介电常数 ε_3' 的温度依赖性

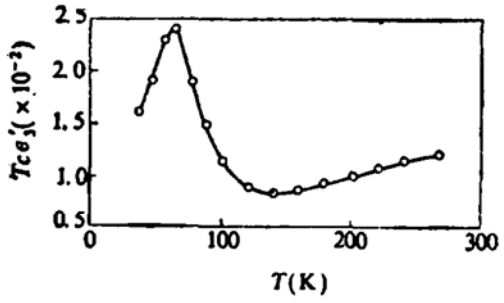

图 3　4 号晶体 c 轴介电常数 ε_3' 的温度系数随温度的变化

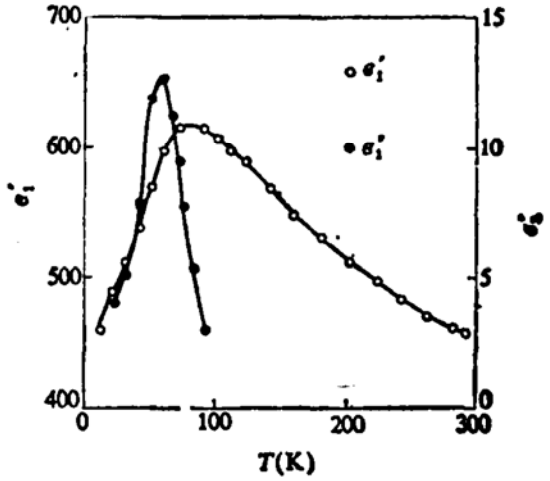

图 4　4 号晶体 a 轴介电常数 ε_1 的温度依赖性

施加 1kV/mm 的直流电场，并在温度降到 10K 时保持 15min 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 5 示出了 3 号晶体热电系数 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．因为室温相自发极化在 a 方向没有分量，故低温时热电系数 p_1 不等于零表明低温时 a 方向出现了自发极化分量．将图 5 所示热电系数对温度 T 积分，即可得出 a 方向自发极化分量 P_a．

对于(110)片，在降温过程中进行同样的电场处理，然后在升温过程中观测热电效应．同样也测量到了热电系数．将热电系数对 T 积分，即可得出自发极化在[110]方向的分量．结果表明，自发极化在[110]方向的分量明显大于在 a 方向的分量．为了确定低温相自发极化 P_s 的方向，我们再沿(110)片的宽度方向(即[1$\bar{1}$0]方向)观测热电效应．虽然也经过与上述相同的电场处理，但沿此方向测得的热电系数恒为零．这表明自发极化位于与[1$\bar{1}$0]方向垂直的平面内，即(1$\bar{1}$0)平面内，如图 6 所示．从另一个事实也可得出这个结论．对于任一 a 片，不管是平行于 (100) 面或 (010) 面，由热电系数积分得出的自发极化分量都相等．这表明自发极化与[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

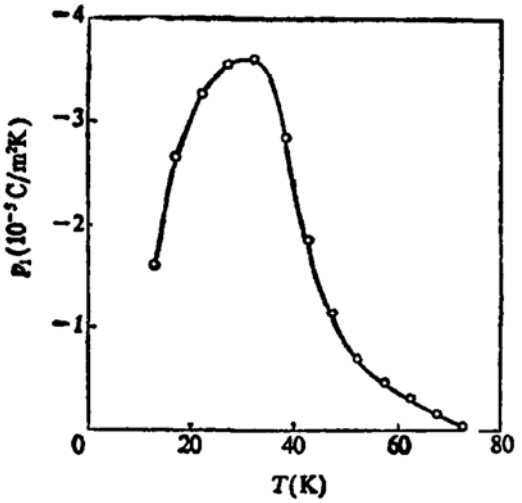

图 5　3 号晶体热电系数 p_1 随温度的变化

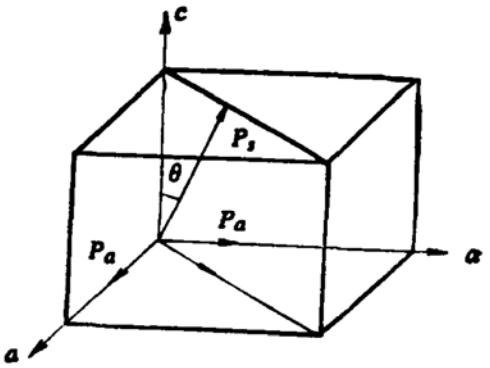

图 6　P_s 在(110)平面内与 c 轴的夹角为 θ

是$(1\bar{1}0)$面.

自发极化 P_s 在$(1\bar{1}0)$面内的取向用符号表示为$[hhl]$,具体角度可由它的分量得出.由图 6 可知,P_s 与 c 轴的夹角为 $\theta = \tan^{-1}(\sqrt{2}P_a/P_c)$, 其中 P_a 是 P_s 沿 a 轴的分量, 它等于热电系数 p_1 对温度的积分. P_c 是 P_s 沿 c 轴的分量,它等于热电系数 p_3 对温度的积分加上室温时 P_s 的值(室温相 P_s 沿 c 轴). 对于 3 号样品,我们求得在 12K 时, $P_a = 1.5 \times 10^{-3}C/cm^2$, $P_c = 131 \times 10^{-3}C/cm^2$, 所以 $P_s = 131 \times 10^{-3}C/cm^2$, $\theta = 56'$.

低温相的点群可利用居里原理确定[2]. 按照居里原理, 铁电相点群是考虑到自发极化取向的条件下, 顺电相点群与反映自发极化对称性点群的公共子群. 自发极化作为一种极性矢量,其对称性为 ∞mm, 可形象地用一圆锥表示. 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.

综上所述, SBN 和 KNSBN 晶体在 35—75K 范围内发生铁电-铁电相变. 相变温度上下晶体点群分别为 $4mm$ 和 m. 在 $4mm$ 相中,自发极化沿[001]方向,在 m 相中,自发极化在 m 面内. 在降温过程通过相变时,自发极化从[001]方向发生微小的偏离. 但仍保持在一个镜面内,其方向用四方相的指数表示为 $[hhl]$.

参　考　文　献

[1] 李武等,物理学报, 38(1989),1280.
[2] Zheludev, I. S., *Solid State. Phys.*, Vol. 26 (Eds. Ehrenreich, H. et al.), Academic Press, 1971, 429.