

“十二五”国家重点图书

Advances
in
Materials
and
Mechanics

力电耦合 物理力学 计算方法

Electromechanical Coupling Computational
Methods of Physical Mechanics

方岱宁 刘彬

 高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

“十二五”国家重点图书

Advances
in
Materials
and
Mechanics

力电耦合物理力学 计算方法

Electromechanical Coupling Computational
Methods of Physical Mechanics

LIDIAN OUHE WULI LIXUE JISUAN FANGFA

方岱宁 刘彬



Editors

Prof. Daining Fang

College of Engineering
Peking University, Beijing
China
E-mail: fangdn@pku.edu.cn

Prof. Bin Liu

Department of Engineering Mechanics
Tsinghua University, Beijing
China
E-mail: liubin@tsinghua.edu.cn

图书在版编目(CIP)数据

力电耦合物理力学计算方法/方岱宁,刘彬著. —
北京:高等教育出版社,2012.12
(材料与力学进展/孙博华主编)
ISBN 978-7-04-036297-8

I. ①力… II. ①方… ②刘… III. ①智能材料-物
理力学-计算方法 IV. ①TB381.01

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 240790 号

策划编辑 刘剑波
插图绘制 尹莉

责任编辑 焦建虹
责任校对 刘春萍

封面设计 刘晓翔
责任印制 毛斯璐

版式设计 范晓红

出版发行 高等教育出版社
社址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印刷 北京中科印刷有限公司
开本 787mm × 1092mm 1/16
印张 18.75
字数 350千字
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598
网址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
版次 2012年12月第1版
印次 2012年12月第1次印刷
定价 69.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物料号 36297-00

Advances in Materials and Mechanics 7 (AMM 7)

材料与力学进展 **7**

Advances in Materials and Mechanics (AMM)

Chief Editor

Bohua Sun

Cape Peninsula University of Technology,
South Africa
Member of Academy of Science of South
Africa (ASSAf)
Member of Royal Society of South Africa
(RSSA)

Co-Chief Editors

Shiyi Chen

Peking University, China

Shaofan Li

The University of California at Berkeley, USA

Qing-Hua Qin

The Australian National University, Australia

Chuanzeng Zhang

University of Siegen, Germany

Scientific Advisors

Jianbao Li

Hainan University, Tsinghua University,
China

Renhuai Liu

Jinan University, China
Member of Chinese Academy of Engi-
neering

Enge Wang

Chinese Academy of Sciences, Peking
University
Member of Chinese Academy of Sciences

Heping Xie

Sichuan University, China
Member of Chinese Academy of Engi-
neering

Wei Yang

Zhejiang University, China
Member of Chinese Academy of Sciences

Editors

Jinghong Fan

Alfred University, USA

David Yang Gao

University of Ballarat, Australia

Deli Gao

China University of Petroleum (Beijing),
China

Qing Jiang

University of California, USA

Tianjian Lu

Xi'an Jiaotong University, China

Xianghong Ma

Aston University, UK

Ernie Pan

The University of Akron, USA

Chongqing Ru

University of Alberta, Canada

Zhensu She

Peking University, China

Jian-Qiao Sun

University of California, Merced, USA

C. M. Wang

National University of Singapore, Singapore

Jianxiang Wang

Peking University, China

Yan Xiao

University of Southern California, USA

Huikai Xie

University of Florida, USA

Jianqiao Ye

Lancaster University, UK

Zhiming Ye

Shanghai University, China

Yapu Zhao

Institute of Mechanics, Chinese Academy
of Sciences, China

Zheng Zhong

Tongji University, China

Zhuo Zhuang

Tsinghua University, China

前言

力电耦合智能材料在舰艇声呐和超声检测等多个高新技术领域有重要的应用,但相关技术和研究人员在定量理解和预测材料行为、不断提高其相关器件性能方面还有许多工作需要开展。另一方面, MEMS 和 NEMS 技术的进步也为此类材料在小尺度下的性能研究提出新的课题。由于压电/铁电等智能材料存在力电耦合、非线性、微结构演化、表面效应、尺度效应等多个复杂因素,使得理论研究面临很大的挑战。而在力电耦合复杂载荷及微纳米尺度下的实验研究也具有一定的困难,因此作为与理论、实验并列的第三种研究手段的计算显示出一定的优势。

由于现有计算机硬件和算法的限制,在力电耦合计算研究中很难既兼顾原子/电子层面的细节,又得到材料/整体性能的预测,如第一性原理方法一般只能计算几十个至几百个原子,而远不够模拟大量电畴翻转等现象。本书作者的研究团队近二十年针对智能材料不同层次的行为性能研究,发展或应用了多个尺度下的力电耦合计算方法,获得的系列计算成果不仅有助于自微观至宏观多级地理解相关材料行为,并可以定量预测优化智能材料器件性能。全书共 10 章,系统地阐述作者在此方向上的工作。第 1 章介绍力电耦合智能材料的背景知识;第 2~4 章介绍非线性力电耦合的连续介质模拟方法,包含有限元方法和无网格法;第 5、6 章呈现的是包含细观层面微结构信息的模拟方法,含蒙特卡罗方法和相场方法;第 7~10 章则是原子分辨率下的力电耦合计算方法,含分子动力学算法、原子有限元方法、紧束缚方法、第一性原理方法。本书各章在介绍计算方法时同时也展示了作者研究团队一些针对具体材料/器件的计算研究案例,这些成果中有些可以帮助清理理论或实验中难以得到的认识空白,有些对器件设计给出了实际指导意义,并且相关工作发表后得到此领域学者的认可或借鉴。

本书旨在抛砖引玉,以对推动此领域的发展有所裨益。作者所列的参考文献虽然相当广泛,但远不是全部。由于文献浩繁,难免挂一漏万,对该领域一些工作可能令人遗憾地没有提到,在此表示歉意。作者殷切地期望本书的出版能够对我国压电/铁电材料的应用和新型功能材料的研发起到促进的作用,也为从事固体力学、材料科学、电介质物理学、机械电子等领域研究的教师、研究生和专业技术人员提供一本高水平的参考书。限于作者的理论水平和实践经验,书中难免有疏误、错讹和不当之处,望能得到专家和读者的垂教和批评指正。

本书研究工作曾获国家自然科学基金委员会面上项目、重点项目、“九五”重大项目、国家杰出青年基金、创新群体项目和国际合作项目的资助,以及教育部

II 前言

重大项目和博士点基金项目的资助,在此谨致感谢。如果没有这些资助,要完成大量的研究工作是难以设想的。本书中一些内容是作者研究组同事、博士后、研究生近二十年来辛勤劳动的部分成果,作者对他们在这项研究工作中所显示的勤劳、智慧、奉献和精诚合作表示感谢。最后,作者特别要感谢研究生王禾翎和赵晓芳在本书手稿的文字输入、图表修订和文献索引等技术性整理方面所给予的大力帮助。

作者

2012年7月

目录

第 1 章 绪论	1
1.1 力电耦合材料的研究背景	1
1.2 压电/铁电材料的基础知识	2
1.2.1 压电效应和电致伸缩效应	2
1.2.2 铁电材料	3
1.3 铁电材料计算力学的研究现状	8
1.3.1 铁电材料的理论研究	8
1.3.2 纳米铁电材料的数值计算	10
1.4 内容要览	12
参考文献	15
第 2 章 线性力电耦合有限元方法	19
2.1 控制方程及定解条件	19
2.2 基于变分原理的有限元格式推导	20
参考文献	27
第 3 章 非线性力电耦合有限元方法	29
3.1 单元和电畴的关系	29
3.2 由场量来确定新的电畴分布及迭代过程	31
3.3 验证及算例	33
3.3.1 本构曲线验证	34
3.3.2 含孔或裂纹的铁电结构算例	35
3.3.3 层状压电/铁电陶瓷制动器方案数值优化及讨论	44
参考文献	55
第 4 章 无网格力电耦合计算方法	57
4.1 力电耦合的无网格法的基本格式	58
4.1.1 基本原理	58
4.1.2 关于矩阵 $\mathbf{A}^{-1}(\mathbf{x})$ 的导数	59
4.2 力电耦合无网格法的若干问题	61
4.2.1 权函数及结点影响半径的选取	61
4.2.2 对裂纹问题的处理	62
4.2.3 材料界面问题的讨论	65

II 目录

4.2.4	积分域方案的选取——无背景积分网格	67
4.2.5	积分域方案的选取——有背景积分网格	69
4.2.6	压电材料参数	70
4.2.7	程序结构	71
4.3	数值算例	73
4.3.1	含圆孔的无限大板	73
4.3.2	椭圆夹杂	77
4.3.3	双边裂纹试件	79
4.3.4	垂直于压电薄膜与基体界面的裂纹	82
4.3.5	压电薄膜与基体界面内裂纹	85
	参考文献	88
第5章	蒙特卡罗力电耦合计算方法	91
5.1	含椭圆夹杂铁电体的细观力电耦合场	91
5.1.1	本构方程	91
5.1.2	铁电材料的能量	93
5.1.3	夹杂力电耦合场的求解	94
5.1.4	同性夹杂问题	95
5.1.5	异性夹杂问题	96
5.1.6	夹杂的相互作用	97
5.2	二阶细观力学	98
5.2.1	单晶铁电材料	99
5.2.2	多晶铁电材料	99
5.3	电畴翻转的蒙特卡罗过程	101
5.4	数值计算过程与实验结果比较	103
5.4.1	计算步骤	103
5.4.2	与单轴实验结果比较	103
5.4.3	与多轴实验结果比较	107
	参考文献	111
第6章	相场方法	113
6.1	传统相场方法介绍	113
6.1.1	相场模型的建立	114
6.1.2	数值解法	115
6.2	尺度效应的力电耦合相场方法	116
6.2.1	纳米铁电薄膜的相场方法	116
6.2.2	模拟结果与讨论	119

6.3	含氧空位效应的相场方法	125
6.3.1	含氧空位相场方法的建立	126
6.3.2	模拟结果与讨论	131
	参考文献	138
第7章	力电耦合分子动力学	145
7.1	力电耦合分子动力学算法	145
7.1.1	经典分子动力学模拟方法概述	146
7.1.2	铁电体分子动力学的建立	153
7.1.3	程序的开发与实现	156
7.2	铁电纳米薄膜的尺度效应	159
7.2.1	尺度对铁电薄膜自发极化的影响	160
7.2.2	尺度对铁电薄膜居里温度的影响	162
7.2.3	尺度对铁电薄膜电滞回线的影响	167
7.3	铁电纳米薄膜的应变效应	173
7.3.1	应变对铁电薄膜自发极化的影响	174
7.3.2	应变对铁电薄膜居里温度的影响	180
7.3.3	应变对铁电薄膜电滞回线的影响	181
7.4	铁电纳米丝的尺度效应	183
7.4.1	自发极化强度的尺度效应	183
7.4.2	电滞回线的尺度效应	185
7.4.3	居里温度的尺度效应	188
7.5	铁电纳米丝的应变效应	188
7.5.1	自发极化强度的应变效应	189
7.5.2	电滞回线的应变效应	190
	参考文献	193
第8章	力电耦合原子有限元方法	199
8.1	力电耦合原子级有限元方法的建立	200
8.1.1	力电耦合原子级有限元方法的基本理论	200
8.1.2	力电耦合原子级有限元方法的验证	201
8.1.3	力电耦合原子级有限元方法的计算效率	202
8.2	电场驱动的畴结构演化算例	203
8.2.1	单畴结构在电场作用下的演化模式	205
8.2.2	90°畴结构在电场作用下的演化模式	206
8.2.3	涡旋畴结构在电场作用下的演化模式	208
8.2.4	矫顽场各向异性的 AFEM 模拟和细观力学模型	209

参考文献	210
第 9 章 连续介质与紧束缚方法结合的力电耦合方法	213
9.1 碳纳米管原子位置计算	213
9.1.1 碳原子系统的原子间作用势	215
9.1.2 碳纳米管变形前的原子位置	215
9.1.3 碳纳米管变形后的原子位置	218
9.2 单壁碳纳米管能带隙的紧束缚计算	222
9.3 受拉伸/扭转载荷的碳纳米管的能带隙	225
9.3.1 拉伸	225
9.3.2 扭转	226
9.3.3 拉扭混合变形	228
参考文献	230
第 10 章 力电耦合的第一性原理计算研究	233
10.1 第一性原理简介	233
10.1.1 密度泛函理论	234
10.1.2 第一性原理软件 SIESTA 简介	236
10.2 BaTiO ₃ 纳米线的第一性原理研究	237
10.2.1 铁电纳米线模型的建立	238
10.2.2 面内分布的极化强度	244
10.2.3 轴向分布的极化强度	251
10.2.4 圆形截面的纳米线	254
10.3 铁电超晶格中的界面工程	260
10.3.1 铁电超晶格应变下的相变研究	261
10.3.2 超晶格中非本征铁电性研究	265
10.3.3 考虑界面效应的宏观静电场模型	268
10.4 弯电效应的第一性原理计算与实验研究	271
10.4.1 “手风琴”模型的建立	273
10.4.2 弯电效应的第一性原理计算	277
参考文献	280

第 1 章

绪 论

1.1 力电耦合材料的研究背景

随着科学技术的迅速发展,智能材料和功能材料及其器件已广泛应用于信息技术、新材料技术、航空航天等高新技术领域。力电耦合材料、光电耦合材料、热电耦合材料等的应用也日益广泛,其中力电耦合材料能实现机械能和电能之间的相互转换。

杨卫的《力电失效学》从微观、细观和宏观三个层面上阐述了力电耦合效应产生的机理^[1]。从微观尺度来讲,电子云的相互作用和电子的定向流动分别引起力和电。力电耦合效应表现为电子云相互作用的强弱制约着电子的整体定向流动,以及电子的定向流动也影响着电子云之间的相互作用。从细观尺度来讲,存在两类力电耦合过程:① 电场激发的不协调应变而引起的不协调应力;② 由电场激发的传质过程。同时,不协调应力会由于传质的不均匀而引起。从宏观尺度来讲,力电耦合效应源自宏观力学和电场的耦合作用。

压电材料是一类典型的力电耦合材料。自然界中,许多材料都具有压电效应,例如石英晶体、压电陶瓷、压电薄膜、尼龙系压电聚合物、其他多种矿物和功能复合材料、木材以及多种生物组织。这类材料由于其独特的力电耦合性质而

被广泛应用于各种能量转换和智能控制电子元器件,诸如压电振荡器、滤波器、压电传感器、声表面器件、压电发电机、微电子机械系统(MEMS)、精密仪器设备以及多种医疗检测仪器等。

由于压电材料的广泛应用,关于这类材料的宏观和微观性能、微观机理以及这些材料的进一步应用等各方面的研究得到了物理和材料研究工作者的广泛关注,例如:

(1) 压电材料和压电复合结构中机电耦合性能的提高。

(2) 压电结构中缺陷(裂纹、位错、夹杂、晶体点缺陷等)对结构弹性场和电场分布的影响以及对机电耦合性能的影响。

(3) 压电材料中微观晶体结构和宏观材料性能之间的关系。

(4) 压电材料中声波传播的行为。

本书将以压电/铁电材料为代表,从宏观和微观尺度介绍机电耦合材料性能和机理的相关理论数值模拟分析方法。

1.2 压电/铁电材料的基础知识

1.2.1 压电效应和电致伸缩效应

压电效应是电介质材料中一种机械能和电能互相转换的现象。压电效应分为两种,即正压电效应和逆压电效应。当电介质晶体在外力作用下发生形变时,在它的某些表面上将出现异号极化电荷。这种没有电场的作用,只是由于应变或应力,在晶体内产生电极化的现象称为正压电效应。1880年 Curie 兄弟首先在石英晶体上发现了压电效应^[2]。当在压电晶体上加一电场时,晶体不仅要产生极化,还要产生应变和应力,这种由电场产生应变或应力的现象称为逆压电效应。1881年 Lippman^[3]根据热力学原理、能量守恒和电量守恒定律预见逆压电效应的存在,几个月后, Curie 兄弟^[4]通过实验证实了这种效应。

压电效应的存在是由于晶格内原子间特殊的排列方式使材料具有应力场与电场耦合的效应。晶体在不受力时,晶格正电荷中心与负电荷中心重合,整个晶体的总电矩为零,晶体表面不带电。当晶体受力时,由于形变而导致正、负电荷中心不再重合,导致晶体发生宏观极化,而晶体表面电荷密度等于极化强度在表面法向上的投影,因此压电材料受压力作用形变时两端面会出现异号电荷;反之,压电材料在电场中发生极化时,电荷中心的位移导致材料变形。

所有晶体都可归属于 32 种点群中,其中 11 种点群具有中心对称性,属于这 11 种点群的晶体没有极化特性。在其余 21 种不存在对称中心的点群中,除了 432 点群因为对称性很高、压电效应退化以外,剩下的 20 个点群都有可能产生

压电效应。1894年,德国物理学家 Woldemar Voigt 推导得出只有无对称中心的 20 种点群的晶体才可能具有压电效应。这 20 个点群分别为 1、2、 m 、222、 $2mm$ 、 4 、 $\bar{4}$ 、422、 $4mm$ 、 $42m$ 、3、 32 、 $3m$ 、6、 $\bar{6}$ 、622、 $6mm$ 、 $\bar{6}m2$ 、23、 $\bar{4}3m$ 。

通常情况下,所考虑的压电效应均为线性耦合。当应力不太大时,由压电效应产生的极化强度与应力呈线性关系,正压电效应可以表示为

$$P_m = d_{m\beta} X_\beta = d_{mj} \varepsilon_{ij}, \quad (m, i, j = 1, 2, 3; \beta = 1, \dots, 6) \quad (1.1)$$

$$\begin{Bmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{Bmatrix}$$

其中, d 为反映晶体压电性的物理量。由于应力 \mathbf{X} 为二阶张量,极化强度 \mathbf{P} 为矢量,所以 d 为三阶张量。上述表达式中的下标遵从缩写规则,即

$$\left. \begin{array}{ll} ij & \leftrightarrow \beta \\ 11 & \leftrightarrow 1 \\ 22 & \leftrightarrow 2 \\ 33 & \leftrightarrow 3 \\ 23 \text{ 或 } 32 & \leftrightarrow 4 \\ 31 \text{ 或 } 13 & \leftrightarrow 5 \\ 12 \text{ 或 } 21 & \leftrightarrow 6 \end{array} \right\}$$

电致伸缩是电介质所具有的另一种电弹效应。它反映的是应变与极化强度平方之间的正比关系,即

$$\varepsilon_{ij} = Q_{ijkl} P_k P_l \quad (1.2)$$

其中, Q_{ijkl} 为电致伸缩系数,为四阶张量。作为一个四阶张量,电致伸缩系数的存在不受晶体对称性的制约,任何点群的晶体以至非晶态都可以具有电致伸缩效应。电介质的结构对称性可以使电致伸缩张量的非零独立分量大为减少。例如,对于立方晶体电介质,非零独立分量只有两个。

1.2.2 铁电材料

最常见的压电材料是铁电体。材料的铁电性是指在一定温度范围内材料中存在两种或多种自发极化取向,并且在电场的作用下其取向可以改变。自发极化的方向又称为特殊极性方向^[5]。在不具有对称中心的 20 个点群中只有以下

10 个具有特殊极性方向： $1, 2, m, mm2, 4, 4mm, 3, 3m, 6, 6mm$ 。同时，因为原子的构型是温度的函数，极化状态会随温度的变化而变化，这种性质称为热电性^[6]。压电体、热电体和铁电体的关系如图 1.1 所示。1920 年，Valasek 在针对罗谢尔(Rochelle)盐($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)的研究中最早提出铁电性^[7]，并在随后的试验中发现罗谢尔盐具有 $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $+24\text{ }^\circ\text{C}$ 两个居里点^[8]。

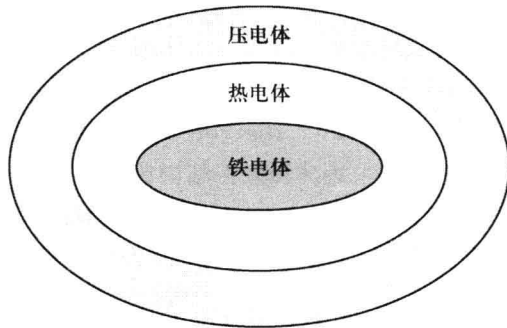


图 1.1 压电体、热电体及铁电体间的关系

铁电体按晶体结构可以大致分为五类：含氧八面体的铁电体、含氢键的铁电体、含氟八面体的铁电体、含其他离子集团的铁电体、铁电聚合物和铁电液晶。为数最多的铁电体为钙钛矿型铁电体，其通式为 ABO_3 。图 1.2 显示了钙钛矿结构的一个结构单元。如图 1.2 所示，这种晶格为体心立方结构 (abc)，顶角为 A 离子，体心为 B 离子，六个面心则为 O^{2-} 。从图 1.2 中可以看出，钙钛矿晶体结构铁电体属于氧八面体铁电体， O^{2-} 形成以 B 离子为中心的氧八面体。 $\text{BaTiO}_3, \text{PbTiO}_3, \text{LiNbO}_3, \text{BiFeO}_3$ 等为常见的含氧八面体的铁电体； $\text{KDP} (\text{KH}_2\text{PO}_4), \text{LHP} (\text{PbHPO}_4), \text{LDP} (\text{PbDPO}_4)$ 等为常见的含氢键的铁电体。各种铁电晶体结构及性能的详细描述可以参考 Lines 和 Glass^[9]、钟维烈^[10]等关于铁电体的专著。

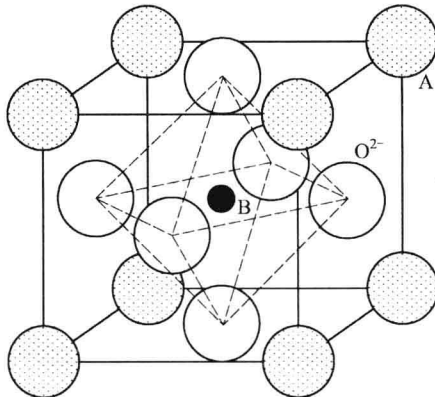


图 1.2 钙钛矿晶体结构示意图^[9]

铁电晶体在整体上呈现自发极化,这意味着在晶体正、负端分别有一层正的和负的束缚电荷。束缚电荷产生的电场在晶体内部与极化反向,使静电能升高。同时,由于机械约束,自发极化的应变还将使应变能增加。静电能和应变能的降低导致晶体被分为若干个小区域。电偶极子在每个小区域内部沿同一方向,但在各个小区域中方向不同。这些小区域称为电畴。畴的间界称为畴壁。电畴的稳定构型由结构总自由能取极小值的条件所决定^[10]。图 1.3 为铁电材料中常见的 90° 畴和 180° 畴结构示意图。图 1.4 为扫描电镜下的 PZT 陶瓷电畴结构,需要指出的是,PZT 为 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 的缩写,当 $x < 0.48$ 时,晶格结构为三方相(Rhombohedral),当 $x > 0.48$ 时,晶格结构为四方相(Tetragonal)。

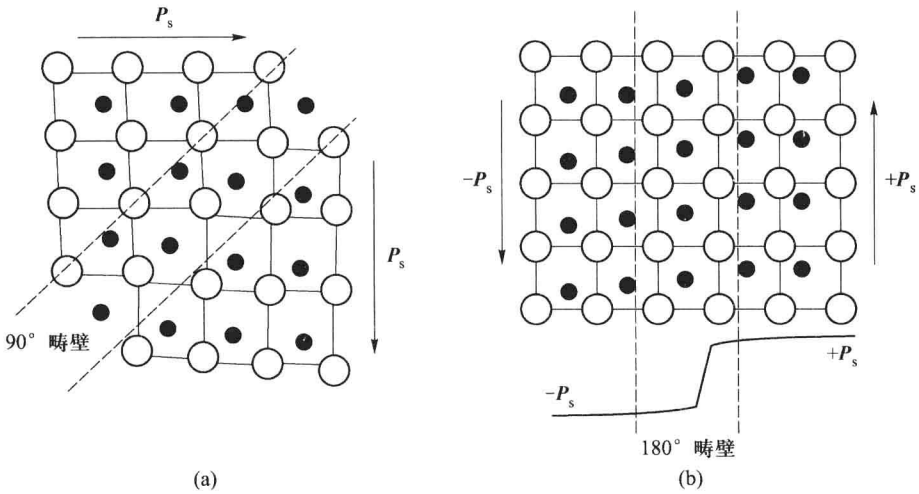


图 1.3 90° 畴和 180° 畴结构示意图^[11]: (a) 90° 畴结构; (b) 180° 畴结构

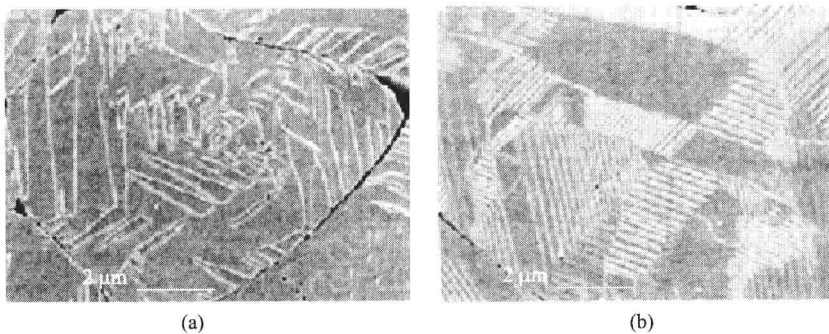


图 1.4 扫描电镜下的 PZT 陶瓷电畴结构^[12]: (a) 三方相; (b) 四方相

相变过程是指,外界约束(温度或压强)连续变化时,在特定条件(温度或压强达到特定值)下物相发生突变。突变可以体现为:

- (1) 从一种结构变化到另一种结构,例如固相不同晶体结构之间的转变。
- (2) 化学成分的不连续变化,例如固溶体的脱溶分解。

(3) 某种物理性质的跃变,例如顺磁体-铁磁体转变、顺电体-铁电体转变、正常导体-超导体转变。

铁电材料的一个重要特征是随着温度的变化,材料中发生连续的相变。例如,典型的铁电晶体 BaTiO_3 ,在 120°C 以上为顺电相(材料的晶胞中正、负电荷中心重合,因而没有电矩),晶体立方对称(空间群为 $Pm3m$),此时材料既无铁电性也无压电性。在 120°C 发生顺电-铁电相变进入铁电相,材料具有显著的铁电性, $\mathbf{P}_s // [001]$ (自发极化强度与原立方晶胞的 c 轴平行);晶体结构从立方晶系转变为四方晶系(空间群为 $P4mm$)。在 5°C 发生铁电-铁电相变,材料仍然具有铁电性, $\mathbf{P}_s // [011]$ (自发极化强度与立方畸变的面对角线方向平行);晶体结构从四方晶系转变为正交晶系(空间群为 $Amm2$)。在 -90°C 发生另一铁电-铁电相变,材料仍然具有铁电性, $\mathbf{P}_s // [111]$ (自发极化强度与立方畸变的体对角线方向平行);晶体结构从正交晶系转变为三方晶系(空间群为 $R3m$)。图 1.5 为 BaTiO_3 晶体相结构随温度变化的规律。如上所述,伴随铁电体的相变,晶胞结构也发生转变,所以铁电体的相变为结构相变。

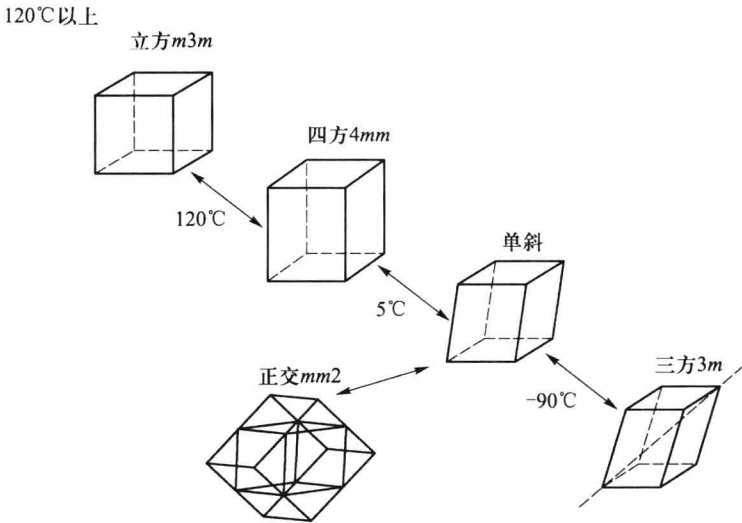


图 1.5 BaTiO_3 相变过程中晶胞的变化

铁电体发生相变时,不仅其晶体结构发生转变,其电学性质(介电常数、电极化强度等)也随之发生变化。图 1.6 为 BaTiO_3 单晶相对介电常数随温度的变化。从图中可以看出, BaTiO_3 单晶相变时存在介电反常,即在 3 个相变温度处,相对介电常数 ϵ 发生突变,出现峰值,而且在居里温度 t_c 处峰值最高。居里温度,也称居里点,指铁电体从铁电相转变为顺电相的相变温度。当温度高于居里温度时,铁电体的相对介电常数随温度的变化关系遵从居里-外斯(Curie-Weiss)定律: