

铁电相变的简谐子软模图像^{*}

丘翠环¹, 李智强², 何 山², 陈 敏²

(1. 广东药学院物理教研室, 广东 广州 510224;
2. 中山大学物理系, 广东 广州 510275)

摘 要: 在自由边界条件下计算了立方钛酸钡有限尺寸晶体中原子的简谐振动模, 发现许多简谐子软模。用这些软模花样说明了晶体冷却时发生具有 a 畴和 c 畴结构的铁电相变。理论表明铁电相变过程涉及屏蔽电荷的激发及其在界面的缓慢扩散, 以最后得出各个电畴内部的均匀自发极化。铁电相变过程的这些细节, 都得到了实验的有力证明。

关键词: 铁电相变; 软模; 简谐子

中图分类号: O482.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2002) 02-0025-04

1 钛酸钡晶体中的热运动

李景德^[1]提出了自由边界条件下的晶格动力学方法, 用简谐子 (harmonon) 的概念来描述自由晶体中热运动的基元。立方钛酸钡晶体自然冷却时出现铁电相变, 这时的边界条件也是自由的。故可望用简谐子模来说明相变的过程。为此, 在自由边界条件下对晶体中原子的简谐振动作了大量的数字计算。用简谐子软模花样给出铁电相变过程中的各种细节, 并和专门设计的实验相比较。

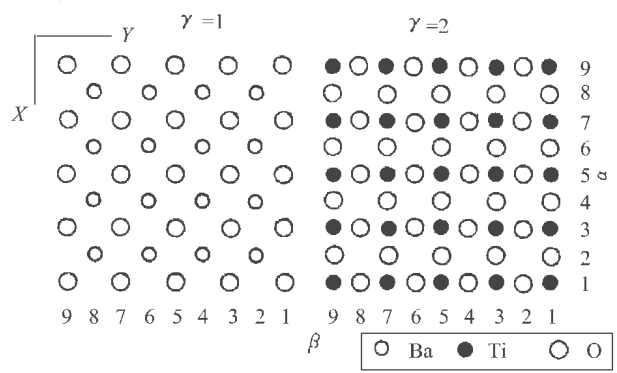


图 1 钛酸钡晶体的原子面网
Fig. 1 Atom layers of BaTiO₃ crystal

图 1 示出立方钛酸钡晶体的两层原子面网。对各原子用编码(αβγ)加以区别。规定

$$\alpha, \beta = 1, 2, 3 \cdots N (= 4n + 1);$$
$$\gamma = 1, 2, 3 \cdots N' (= 2n + 1) \quad (1)$$

当 $n = (1, 2, 3 \cdots)$ 依次增大时, 体系就成长为可具宏观尺寸的晶体。式 (1) 保证了 n 增大时体系中不同种类原子能迅速地趋向于正确的化学配

比。体系中原子的总数为

$$(N_T/3) = 20n^3 + 20n^2 + 6n + 1 \quad (2)$$

N_T 为振动的总自由度。体系只有 3 个独立的近邻二体相互作用恢复力系数^[2]; 记第 1 近邻 Ti—O 力系数为 f , 第 2 近邻 Ba—O 和 O⁺—O 力系数为 k 和 g 。(Ba, Ti, O) 原子的质量记为 m_1, m_2, m_3 。

令

$$E = \frac{\sqrt{m_1 m_2 m_3} \omega^2}{f a^2}, K = \frac{k}{f}, G = \frac{g}{f} \quad (3)$$

其中, a 为 Ti—O 键长; ω 为各原子同步地以 $\exp(-i\omega t)$ 方式作简谐振动的角频率。经烦琐的推导后可以得到矩阵形式的本征方程^[1]

$$EV = FV \quad (4)$$

其中, V 为以各原子振幅 (x, y, z) 分量乘以相应原子质量的平方根为元素的 N_T 行一列的矩阵; $N_T \times N_T$ 矩阵 F 中只含有 K 和 G 两个未知的理论参数, E 为本征值。

2 复合空间型方法

对于单种原子组成的体系, 可用分子振动的对称坐标方法将式 (4) 中的矩阵 F 准对角化而降低自由度求解^[1]。当体系中含有多于一种原子时, 要用复合空间型理论才能将 F 准对角化^[3]。这时, 振动频谱因不同原子质量的差别而分裂为低频, 中频和低频 3 支; 其间隔着 2 个禁区。低频支表现为以重原子振动为主, 高频支以轻原子振动为主; 而中频支表现为轻重原子都在振动。

满足式 (1) 的体系包括其外形在内有点群 D_{4h} 对称。 D_{4h} 的生成元为对称面 ($\sigma_y, \sigma_z, \sigma_{xy}$,

^{*} 收稿日期: 2001-09-07
基金项目: 广东省“十五”重大科技专项资助项目 (C11102)
作者简介: 丘翠环 (1964—), 女, 讲师, 访问学者, 通讯联系人, 陈 敏, E-mail: stscm@zsu.edu.cn
(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

σ_d)。利用 σ_{xy} 可将式 (4) 的解分为对称支 σ_{xy}^+ 和反对称支 σ_{xy}^- 。类似地还可分出 σ_{yz}^+ 和 σ_{yz}^- 支。故利用点群 D_{2h} ($\subset D_{4h}$) 可将解分为

$$\begin{cases} A_g = \sigma_{xy}^+ \sigma_{yz}^+ \sigma_{zx}^+, A_g = \sigma_{xy}^- \sigma_{yz}^- \sigma_{zx}^-, \\ B_{1g} = \sigma_{xy}^+ \sigma_{yz}^- \sigma_{zx}^-, B_{1u} = \sigma_{xy}^- \sigma_{yz}^+ \sigma_{zx}^+, \\ B_{2g} = \sigma_{xy}^- \sigma_{yz}^- \sigma_{zx}^+, B_{2u} = \sigma_{xy}^+ \sigma_{yz}^+ \sigma_{zx}^-, \\ B_{3g} = \sigma_{xy}^- \sigma_{yz}^+ \sigma_{zx}^-, B_{3u} = \sigma_{xy}^+ \sigma_{yz}^- \sigma_{zx}^+, \end{cases} \quad (5)$$

等共 8 支。其中的 4 支还可利用作进一步分解为以下各支

$$\begin{cases} A_g^\pm = A_g \sigma_d^\pm, B_{1g}^\pm = B_{1g} \sigma_d^\pm, \\ A_u^\pm = A_u \sigma_d^\pm, B_{1u}^\pm = B_{1u} \sigma_d^\pm, \end{cases} \quad (6)$$

式 (6) 中每支的自由度降至约 $(N_T/16)$, 从而将 F 准对角化后再用计算机得出数字解。

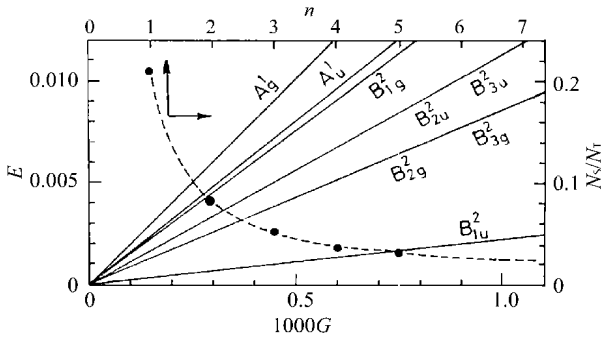


图 2 钛酸钡中的简谐子软模
Fig 2 Harmonon soft modes of BaTiO₃

计算表明, 在化学知识判断的合理力系数范围 $1 > K \geq 0.1, 0.01 > G > 0$ (7) 内, 除平移模 (B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}) 和旋转模 (B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}) 恒有 $E = 0$ 外; 其余 $(N_T - 6)$ 个模的本征值都是正的。这表明体系的振动是稳定的。为区别同空间型的不同的模, 在空间型记号右上角依由小至大排列序号加附标 (1, 2, 3...)。同时还发现许多低频支模在式 (7) 条件下 E 与 K 无关而与 G 成比例。图 2 黑线给出了 $n = 1$ 时的一些这样的模的例子。记这种模的个数为 N_s ; 因其 E 随 G 减小而减小, 故按晶格动力学习惯可称之为软模。图 2 短划线还给出了 N_s 在模的总个数 N_T 中所占的份量。当 n 足够大时, 软模个数约占 2%。

传统晶格动力学认为只有当非平移模角频率 $\omega \rightarrow 0$ (即 $E \rightarrow 0$) 时晶格振动的不稳定性才引起结构相变; 这时不存在旋转模。因此, 常用零波矢横光支声子模软化至作为出现铁电相变的判据。下面将说明, 钛酸钡晶体中数目巨大的软模并不须软化到 $G = 0, E = 0$, 就可引发铁电相变。

3 简谐子软模和铁电相变

图 3 示出 2 个 $n = 2$ 体系的软模花样, 图中只

画出第 1 像限的原子和位移花样; 按式 (5) 给出的各空间型的对称性, 就可定出其余 7 个像限的花样。图中始自原子平衡位置的短黑线的长度比例于振幅。因为 B_{1u}^{11} 和 B_{3g}^{11} 2 个模中各原子的 x 和 y 分量振幅不超过 z 分量最大振幅的 0.5%; 已接近数字计算误差范围, 故可认为这 2 个软模都只有原子的 z 向振动。这 2 种空间型的模的 xy 平面都是反对称面; 即在复合空间型中都属 σ_{xy}^- 支。用图 3 的 B_{3g}^{11} 模为例容易说明这种对称性。图中晶列 A 上体系共有 5 个原子, 它们都有特大的几乎相等的正 ($+z$ 向) 的振幅, 但图中只画出 $z \geq 0$ 半空间的 3 个原子的模花样; 用 xy 平面的反对称操作即可得未画出的 $z < 0$ 半空间中其余 3 个原子的振动位移花样。类似地, 晶列 C 上体系也共有 5 个原子; 图中只画出 $z \geq 0$ 半空间 3 个原子的花样, 但由 σ_{xy}^- 对称性可知 $z < 0$ 半空间其余 2 个原子的振幅也是负 ($-z$ 向) 的。

Silverman 和 Koster 用群论方法研究了钛酸钡的铁电声子软模的空间型。他们和传统晶格动力学一样都采用了循环边界条件的假设, 即近似认为晶体没有边界; 故钛酸钡结构决定了晶体点群为 O_h 。他们证明了引发铁电相变的是 O_h 的三重简并的 T_{1u} 模^[4]。在简谐子模中计入了晶体的边界外形, 只有 D_{4h} 对称; 现在按 D_{2h} ($\subset D_{4h}$) 分支, O_h 的 T_{1u} 支分裂为 D_{2h} 的 (B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}) 支。因此, 按传统的铁电软模理论。引发 (x, y, z) 方向自发极化的应依次为 (B_{3u}, B_{2u}, B_{1u}) 模。图 3 的 B_{1u}^{11} 模是 $n = 2$ 体系的 10 个 B_{1u} 软模中惟一的一个模, 它描述了体系中全部 Ti 原子都有较大的正 z 向位移; 而且 TiO_2 面网上全部氧原子都有非零的负 z 向位移。因为声子模与简谐子模花样有很大差别, 但凭传统的铁电软模概念, 图 3 的 B_{1u}^{11} 最像是引发 z 向自发极化的铁电软模。

其实, 即使在定性上传统铁电软模理论结果也是错误的, 因为其中没有考虑晶体的边界表面^[5]。当计及任何实际晶体都有外边界面时, 无论 B_{1u}^{11} 简谐子软模或 T_{1u} 声子软模都不能引发 z 向的自发极化; 因为一旦这种自发极化电矩出现, 其宏观电场即足以将晶体击穿至完全粉碎。这是实验物理学家早就都知道了的事实。只有承认简谐子是微观运动, B_{1u}^{11} 模才能保持晶体的结构稳定而不存在击穿问题; 除非它的频率下降至 $E = 0$ 。下面将说明, 在图 2 示出的类似软模中, 并不须软化至 $E = 0$, 即已出现铁电相变。

4 软模和屏蔽电荷

图 4 示出一个软模花样, 晶列 AB 上全部 Ti 原子都有正 z 向特大位移, 邻近的 CD 晶列上全部 Ti 原子

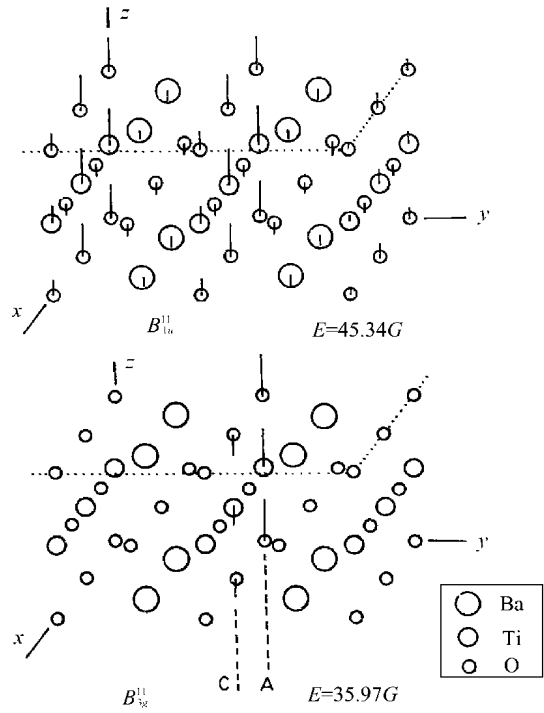


图3 简谐子软模花样

Fig 3 Characteristics of hamonon soft modes

都有较大的负向位移。其余原子和位移分量因无关重要，故在图中都没有画出。图 3 的 B_{3g}^{11} 软模就是最典型的例子。在复合空间型中凡是含有 σ_{xy}^- 的模都可以出现图 4 的情况。式(5)表明，钛酸钡的 ($A_u, B_{1u}, B_{2g}, B_{3g}$) 支中的软模都可以出现图 4 的情况。一个 $8\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 的钛酸钡晶体的 n 约为 10 000，其中含有软模的总个数约为 1.2×10^{13} 个；属于此四支的软模约占一半。这大量软模在晶体的不同部位出现图 4 类型的情况十分普遍。

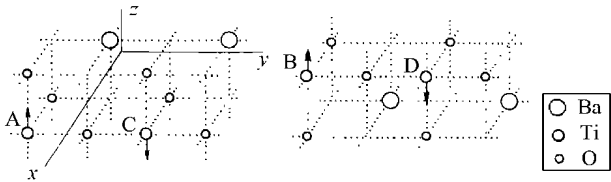


图4 激发屏蔽电荷的软模

Fig 4 Soft modes which excite screen charges

图 4 的 AB 晶列上的 Ti 离子向 $+z$ 位移将使 A 附近端面正电荷过多而 B 附近端面负电荷过多。CD 晶列则是 C 附近负电荷过多而 D 附近正电荷过多。当这样的模中其余原子的振幅越小则整个模的能量都集中在 AB 和 CD 晶列上；使 Ti 离子的振幅加大而上述正负电荷过多的微观局部效应越显著，图 3 的 $B_{3g}^{11} (n = 2)$ 模正是这种极端典型例子。注意 A 和 C 为近邻，B 和 D 也是近邻；其效果将可能引起一个价电子由 C 表面跳跃至 A 表面，同时另一价电子由 B 附

近跳至 D 附近。换言之，软模将在晶体两面激发了两对屏蔽电荷。A 和 D 端面激发了负屏蔽电荷，C 和 B 端面激发了正屏蔽电荷。只要软模软化到其半周期时间内足以激发上述屏蔽电荷，后者即引起 AB 晶列上正的自发极化而 CD 晶列上负的自发极化。接着屏蔽电荷沿 $\pm z$ 表面的扩散就出现电畴的扩大，AB 和 CD 晶列之间形成 c 畴畴界。就是说，($A_u, B_{1u}, B_{2g}, B_{3g}$) 支中的图 4 类型的软模软化时引起 c 畴结构的铁电自发极化。

类似地，($A_u, B_{2u}, B_{3u}, B_{1g}, B_{3g}$) 支软模因其中含复合空间型 σ_{yz}^- 或 σ_{zx}^- ，软化时将引发 a 畴结构的铁电相变。在单晶和陶瓷的铁电相变过程中，实验都观察到了屏蔽电荷的激发和电畴运动的讯号^[6]。上述理论完满地解释了已知的事实。但是，铁电声子软模的传统理论无法解释这些实验结果。

在上面用简谐子软模描述的铁电相变过程中，出现屏蔽电荷沿表面扩散的问题。出现铁电相变的晶体一般都是绝缘体，这种电荷的表面扩散很费时间。在进行本文的理论计算过程中，作者还专门设计了特殊的实验；确证了上述理论结果。下面作简单介绍。

5 屏蔽电荷的表面扩散

实验样品为 TGS 单晶，面积 9.0 mm^2 ，厚 0.46 mm ；两面溅射金电极。在两电极上加图 5 所示方波电压 $u(t)$ ，幅值 $u_0 = 75\text{ V}$ 。这时的电场已超过 TGS 的矫顽场很多，结果观察到图中黑线所示的流过样品的脉冲反转电流 $I(t)$ 讯号。将 $I(t)$ 曲线在 $0 \leq t \leq T$ 半周期内积分，得到的晶体的自发极化强度和公认值 $2.8 \times 10^{-2}\text{ C/m}^2$ 相近。 $I(t)$ 反向的第 2 个半周期的曲线和第 1 个半周期曲线反号重合。在 $t = 0$ 或 T 附近的窄 $I(t)$ 脉冲是样品中非铁电性部份的贡献，其高度和 T 无关。

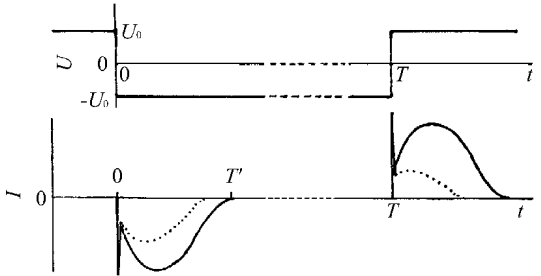


图5 铁电脉冲反转讯号

Fig 5 Signals of polarization switch in ferroelectrics

图 5 实验是在半周期 $T = 10\text{ ms}$ 时得出的，完成铁电脉冲反转的时间 T' 约为 0.2 ms 。在 $T' < t < T$ 的

时间区间, 电路中没有可觉察的电流; 证明此时的铁电屏蔽电荷量已达热平衡值。如果屏蔽电荷不须沿晶体表面扩散以建立均匀的二维有序分布^[5], 则只要 $T > T'$, $I(t)$ 曲线第 1 个半周期的波形应不随 T 变。但实验结果并非如此。虽然 $T \geq 10\text{ ms}$ 时 $I(t)$ 波形不随 T 而变; 但 $T' < T < 10\text{ ms}$ 时, $I(t)$ 波形却变成图 5 点线形状, 并且正负半周期的 $I(t)$ 曲线不再反号相等。曲线的半周期积分也随 T 的减小而比自发极化强度相应的值越来越小。这就证明了在 $T' = 0.2\text{ ms} < 10\text{ ms}$ 的时间内, 屏蔽电荷要沿表面扩散以达均匀有序分布才能建立稳定的铁电极化状态; 这种扩散运动垂直于表面电极, 故不会在电路中产生电流。在方波电压的作用下, 电极向晶体表面注入的屏蔽电荷一般地不可能有面均匀分布, 这种扩散所需时间约长达 10 ms 。

图 4 类型软模激发的屏蔽电荷也是面分布不均匀的, 其表面扩散所需时间也不会小于 ms 级。因此, 完成铁电相变所需时间一般要用 ms 的尺度来衡量; 比晶格振动中软模的半周期要大许多个数量级。

早在 20 世纪 50 年代, 国外就已在 BaTiO_3 单晶中定性观察到类似于图 5 的实验结果^[7]。但当时只注意技术应用, 使铁电相变的详细物理图像隐藏了半个世纪; 至今才搞明白。

6 结论和讨论

用有限晶格动力学的简谐子软模理论说明了钛酸钡立方至四方的铁电相变过程。这种理论并不和传统的铁电软模理论对立; 但显得更为细致, 特别是和实验符合得更好。钙钛矿结构还有各种其他的结构相变, 可望也能用有限晶格动力学加以说明。

参考文献:

[1] 李景德, 陆夏莲, 李家宝. 立方结构体系的真简谐模 [J]. 中国科学, 1991, A(6): 614— 621.
[2] LI J D. Three body interactions in acoustic vibration of a finite lattice[J]. Chinese Physics Letters, 1985, 2(10): 465— 468.
[3] 陆夏莲, 李景德, 李智强, 等. 有限晶格动力学中的自对称坐标 [J]. 中山大学学报 (自然科学版), 1999, 38(5): 27— 30.
[4] SILVERMAN B D, KOSTER G F. Infrared active modes of cubic strontium titanate[J]. Zeitschrift für Physik, 1961, 165: 334— 335.
[5] 李景德, 李智强, 陆夏莲, 等. 铁电屏蔽理论 [J]. 物理学报, 2000, 49(1): 160— 163.
[6] 李景德, 陈敏, 方传代, 等. 极性相变的介电谱研究 [J]. 物理学报, 1999, 48(4): 721— 728.
[7] 许煜寰. 铁电与压电材料 [M]. 北京: 科学出版社, 1978: 103— 105.

Harmonon Soft Modes in Ferroelectric Phase Transition

QIU Cui huan¹, LI Zhi qiang², HE Shan², CHEN Min²

(1. Department of Physics, Guangdong College of Pharmacy, Guangzhou 510224, China;

2. Department of Physics, Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The soft modes in finite size cubic BaTiO_3 crystal with free boundary were calculated, and they can be used to explain the phenomenon that crystal has the structure of a and c domains in ferroelectric phase transition while temperature reduction. The theory indicated that the process of ferroelectric phase transition was involved in the excitation of screen charges and slow diffusion on their interface till homogeneous spontaneous polarization in each electric domain. All above details were strongly proved by the experiments.

Key words: ferroelectric phase transition; soft mode; hamonon

(上接第 24 页)

The CAD of Regulation System by State Feedback
Based on Symbolic Object Functions

L ÜZhi min, LIU Yang, L ÜJing

(Department of Electronics and Communication Engineering,

Sun Yan sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: With using the symbolic object functions in MATLAB symbolic math toolbox, a CAD method of regulation system by state feedback is presented. The result shows it is a correct and pratical method.

Key words: state feedback; regulation system; symbolic object functions