

文章编号: 0529-6579 (2000) 03-0035-04

三角结构铁电体的电滞回线^{*}

陆夏莲, 沈 韩, 李智强

(中山大学物理学系, 广东 广州 510275)

摘 要: 采用量子统计的方法计算了三角结构铁电单晶的屏蔽电荷的激发, 得到了不对称的电滞回线. 传统的热力学理论无法对此进行解释.

关键词: 三角晶系; 电滞回线; 铁电体; 方硼石

中图分类号: O482 4; TM934 31 **文献标识码:** A

1 三角晶系的极轴方向

晶体可分为 7 种晶系. 按照群论的观点, 在这 7 种晶系中, 除立方晶系外, 其余 6 种晶系都应有可能找到铁电体材料. 大多数已知的铁电体的自发极化方向是可以倒转的, 但也有的铁电体其自发极化方向不能倒转, 而是取其它方向. 由于这种性质, 其电滞回线不同于一般的铁电体. 下面我们要讨论的三角结构的铁电体即属于这类铁电体.

顺电相分属于点群 T 、 T_d 的立方晶体转变为铁电相时, 其铁电相有可能分属于三角晶系中的点群 C_3 、 C_{3v} . 它们的极轴方向有 4 个方向, 分别沿着正四面体的体心至顶点的方向^[1], 其相互之间的夹角为 $\theta = 109^\circ 28'$. 对于未经人工极化的样品, 若垂直于某一可能的极轴方向(规定为 $+z$ 方向)切割样品并沿 z 方向给样品加电压, 当加正电压时, 晶体的极化方向沿 $+z$ 方向; 当加反向电压时, 晶体没有沿 $-z$ 方向的极轴, 而另 3 个极轴方向在 $-z$ 方向有投影. 由于它们与 z 轴夹角相等, 故取这 3 个方向的几率相等. 晶体总的极化方向沿着 $-z$ 方向.

2 极化曲线

在铁电体中若计入屏蔽电荷的贡献, 则其零外场极化强度为零; 所谓“自发极化强度”这个传统的词是多余的, 它并不存在^[2]. 屏蔽电荷处于束缚极化子态. 对某个屏蔽电荷来说, 它要到达垂直于某个极轴方向的面, 就要越过某个位垒. 由于对称性的要求, 沿各个极轴方向的位垒高度应是相同的. 但不同的屏蔽电荷要越过的位垒高度 W 是不尽相同的, 且由于 W 远大于粒子的热运动能量 E 而被禁锢. 若加外电压 U , 位垒高度变为 $W - eU \cos \alpha$; 其中 α 为电场方向与极轴方向的夹角. 当 $\alpha < 90^\circ$ 时, W 就可降低; 当 U 足够大,

* 收稿日期: 1999-10-22; 作者简介: 陆夏莲 (1966~), 女, 讲师.

W 降得足够低时, 屏蔽电荷就可越过位垒而运动到晶体表面上. $\alpha > 90^\circ$ 时, W 不降反升, 粒子将更深地被禁锢起来.

考虑三角铁电单晶初始处于未经人工极化的极化原始态, 表面屏蔽电荷 $Q = 0$. 由费米统计公式, 设外电压由零开始逐渐增大到 U , 在这过程中, 垂直于某个极轴方向的表面上被激发的屏蔽电荷为 Q_C (样品两表面所带电量大小相等, 电性相反, 故我们只考虑带正电的一面), 则有^[2]

$$Q_C / Q_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} g(W) F(W - eU \cos \alpha) dW \quad (1)$$

$$\text{其中, } \int_{-\infty}^{+\infty} g(W) dW = 1 \quad (2)$$

$$F(x) = \int_x^{+\infty} (1 + e^{E/kT})^{-1} dE \Big/ \int_0^{+\infty} (1 + e^{E/kT})^{-1} dE = \ln(1 + e^{-x/kT}) / \ln 2; \text{ 当 } x > 0 \quad (3)$$

$$F(x) = 1, \text{ 当 } x \leq 0 \quad (4)$$

这里, k 为玻耳兹曼常数, T 为样品的温度, E 为屏蔽电荷的热运动能量, Q_0 为全部可激发的屏蔽电荷. 由于前述理由, 规定 $\alpha < 90^\circ$. 在原始态时, Q_0 以几率 $g(W)$ 分布于不同高度的位垒 W . $F(W - eU \cos \alpha)$ 是处于位垒高度为 W 的粒子在外电场作用下的跃迁几率. 只有当 U 增加到使 $(W - eU \cos \alpha)$ 与热运动能量同数量级时, F 才会有突变, 从 0 迅速变到 1.

为讨论问题方便起见, 假设位垒分布为一方形位垒, 其位垒高度的最大值为 W_m , 宽度为 Δ . 由(2)式,

$$g(W) = 1 / \Delta \quad (5)$$

则(1)式变为

$$Q_C / Q_0 = \frac{1}{\Delta} \int_{W_m - \Delta}^{W_m} F(W - eU \cos \alpha) dW \quad (6)$$

代入(3)和(4)式, 当 $eU \cos \alpha \leq W_m - \Delta$ 时,

$$Q_C / Q_0 = h \left(\frac{W_m - eU \cos \alpha}{kT} \right) - h \left(\frac{W_m - \Delta - eU \cos \alpha}{kT} \right) \quad (7)$$

当 $W_m - \Delta < eU \cos \alpha < W_m$ 时,

$$Q_C / Q_0 = \frac{eU \cos \alpha + \Delta - W_m}{\Delta} + \frac{\pi^2 kT}{12 \Delta \ln 2} + h \left(\frac{W_m - eU \cos \alpha}{kT} \right) \quad (8)$$

$$\text{当 } eU \cos \alpha \geq W_m \text{ 时, } Q_C / Q_0 = 1 \quad (9)$$

$$\text{其中, } h(x) = \frac{kT}{\Delta \ln 2} \left[x \ln(1 + \exp(-x)) + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l^2} (lx + 1) \exp(-lx) \right] \quad (10)$$

假设电压沿 $+z$ 方向, 由于 z 是某个极轴方向, 而其它 3 个极轴方向有 $\alpha = \theta > 90^\circ$, 故电压 U 只引起沿 $+z$ 方向的极轴的极化, 此时测量电路测得的表面屏蔽电荷 $Q = Q_C$, 可由(7)~(9)式直接计算. 取 $\alpha = 0^\circ$, $W_m = 30 kT$, $\Delta = 16 kT$, 得到图 1 中的 $OBC'C$ 曲线. 当 $eU = W_m$ 时, 全部屏蔽电荷被激发出来, 再加大电压, Q_C 值不变.

若电压沿 $-z$ 方向, 满足 $\alpha < 90^\circ$ 的极轴方向有 3 个, 故电压可激发这 3 个方向的极化. 每个方向上可激发出来的最大电荷量应为 $Q_0/3$; 则在外电压 U 作用下, 每个方向上激发出来的电荷为 $Q_C/3$, 其中 Q_C 亦由(7)~(9)式决定. 现在有 $\alpha = 180^\circ - \theta = 70^\circ 32'$, 即 $\cos \alpha = 1/3$. 测量电路测得的仅是垂直于 $-z$ 方向的面上的电荷: $Q = Q_C/3$. 当电压 U 增大到使 $eU = W_m / \cos \alpha = 3W_m$ 时, 才能将全部的屏蔽电荷激发出来; 得到图 1 中的 $OB'H'H$ 曲线, 称

$HH'B'OBC'C$ 为极化曲线.

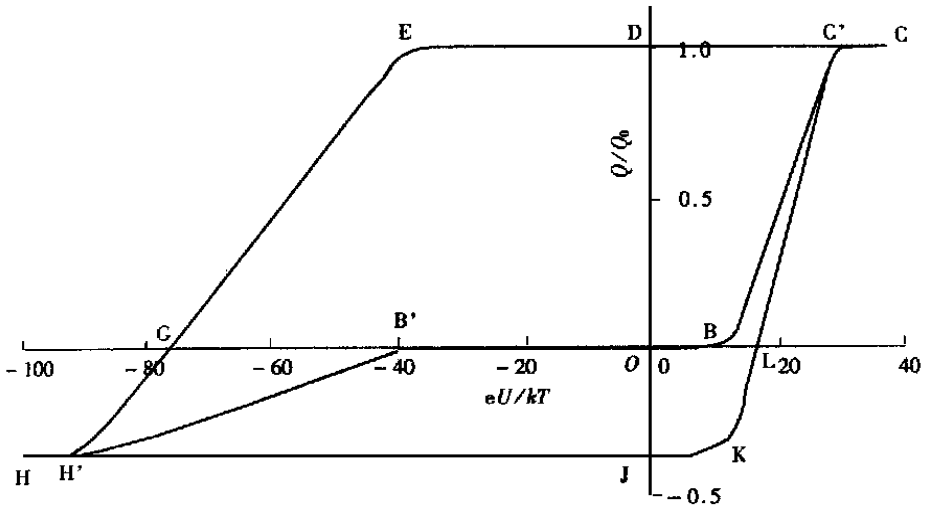


图 1 三角铁电单晶的极化曲线及电滞回线

Fig 1 The polarization curve and the electric hysteresis loop of a triangle ferroelectric monocrystal

3 电滞回线

当加正向电压至 $U = W_m$ 即到达图 1 的 C' 点后, 将电压渐减至零, 由于电场方向与其它 3 个极轴方向的夹角 $\alpha = \theta > 90^\circ$ 故屏蔽电荷不能越过势垒, 屏蔽电荷保持在垂直于 $+z$ 的表面上, 直至电压反向, $\alpha = 180^\circ - \theta < 90^\circ$. 电路在 $-z$ 方向上测得的屏蔽电荷

$$Q = Q' - Q_0 \quad (11)$$

其中 Q' 用 (7) ~ (9) 式来计算, 只不过用 $4Q_0/3$ 来代替式中的 Q_0 ; 用 Q' 代替 Q_C . 结果见图 1 的 $C'DEGH'$ 曲线, 当电压从反向逐渐减至零再正向增大时, 类似方法可得到曲线 $H'JKLC'$.

由曲线 $C'DEGH'$ 与曲线 $H'JKLC'$ 构成一封闭的电滞回线. 由于将全部屏蔽电荷激发出来所需的正、负电压不同, 测量电路测得的最大电荷量也不同, 导致三角铁电单晶的电滞回线不对称.

4 讨 论

当电压顺着或逆着三角晶系某一极轴方向时, 由于分别在样品两个表面上激发相同数目的束缚电荷所需的电压不同, 测量电路测出的最大电荷数不同, 导致三角晶系的铁电体的极化曲线及电滞回线不对称, 有别于我们熟知的电滞回线.

如姑且可认为传统的有关铁电体的热力学理论对一般的铁电体还能勉强在定性上进行描述^[3], 那么对三角晶系的铁电体, 这个理论就完全无能为力了. 因这个理论只能包容极轴方向可以倒转 180° 的双势阱模型的铁电体. 这进一步暴露了这个理论的局限性. 而采用费米统计的方法, 则不须作太多的假设就可以得到合理的结果. 这种方法也曾用于解释典型的铁电单晶和陶瓷的自发极化强度、极化曲线及电滞回线, 取得了很大的成功^[4].

在铁电材料中有一类特殊的铁电体, 其结构属于方硼石结构型; 其顺电相是具有压电

性的立方结构, 属点群 T_d . 当温度降低时, 就变成具有铁电性的正交晶系, 温度再降低, 有些晶体最终会变成点群属 C_{3v} 的三角晶系的铁电体^[4]. 实验^[5] 已证实它们的极轴方向只能沿着 $[111]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 、 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 、 $[\bar{1}1\bar{1}]$ 方向, 且可从其中 1 个方向转至其它 3 个方向. 本文采用铁电屏蔽理论^[2] 可以成功地解释这类铁电体中出现的不对称电滞回线.

参考文献:

- [1] BLINC R, ZEKS B. Soft modes in ferroelectric and antiferroelectrics[M]. North-Holland, Amsterdam, 1974. 73 ~ 81.
- [2] LI J D, LI Z Q, LU X L, et al. Shielding theory of ferroelectricity[J]. Acta Physica Sinica(in Chinese), 2000, 49(1): 137 ~ 140.
- [3] SHEN H, SUN S F, LI J D. Difficulty of phenomenological theory of ferroelectricity[J]. Piezoelectrics and Acoustooptics, 1999, 21(4): 295 ~ 298.
- [4] NEMES R J. Structural studies of boracites: A review of the properties of boracites[J]. J Phys(C), 1974, 7: 3840 ~ 3854.
- [5] SCHMID H. Trigonal boracites —— A new type of ferroelectric and ferromagnetoelectric that allows no 180° electric polarization reversal[J]. Phys Status Solidi, 1970, 37(1): 209 ~ 223.

The Electric Hysteresis Loop of Triangle Ferroelectric Crystal

LU Xia-lian^{*}, SHEN Han, LI Zhi-qiang

Abstract: The number of screen charges excited by electric field in a triangle ferroelectric crystal is derived using statistic mechanism.

Keywords: triangle crystal; electric hysteresis loop; ferroelectric; boracite

^{*} Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China