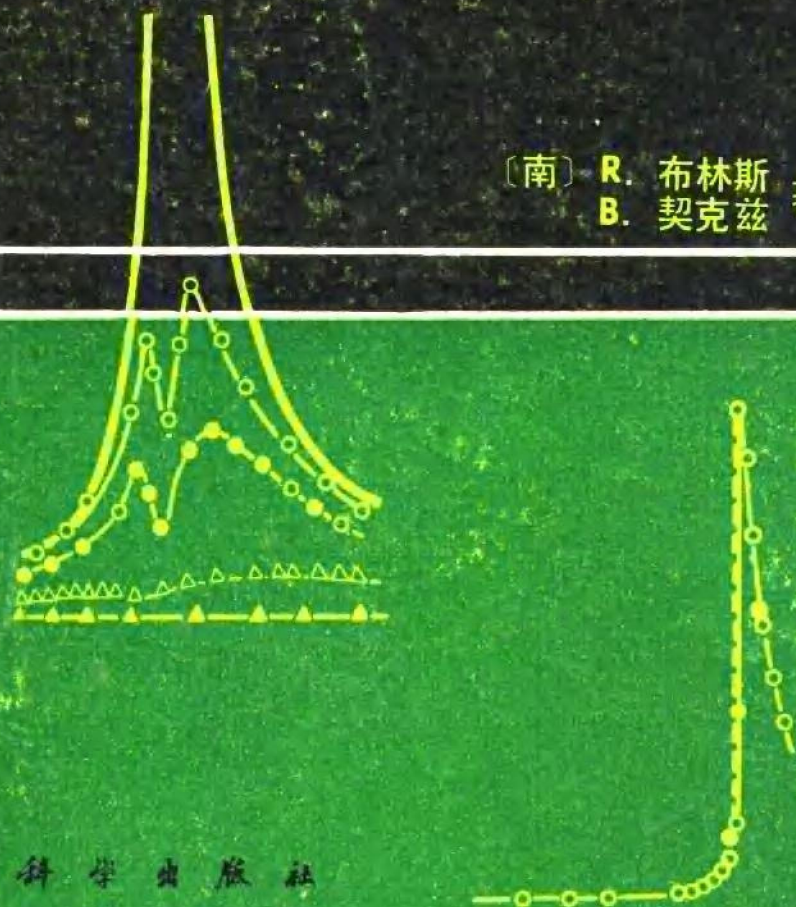


铁电体和 反铁电体中的 软模

〔南〕 R. 布林斯 著
B. 契克兹



铁电体和反铁电体中的软模

〔南〕 R. 布林斯 B. 契克兹 著

刘长乐 陈至立 王评初 译

殷之文 校

科学出版社

1981

内 容 简 介

本书介绍研究铁电和反铁电晶体相变的理论和实验方法。全书以软模概念为中心,系统和扼要地介绍了相变热力学理论、对称性理论、位移系统和有序无序系统的动力学以及介电色散、中子散射、光散射、磁共振等相变研究方法和典型结果。

本书可作为铁电物理专业研究生和科研人员的参考书,也可供从事于电介质和结构相变研究的科研人员以及大专院校有关专业师生参考。

R. BLINC and B. ŽEKŠ

SOFT MODES IN FERROELECTRICS AND ANTIFERROELECTRICS

North-Holland, 1974

铁电体和反铁电体中的软模

〔南〕 R. 布林斯 B. 契克兹 著

刘长乐 陈至立 王评初 译

殷之文 校

责任编辑 李义发

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1981 年 6 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1981 年 6 月第一次印刷 印张: 10

精 1—1,250 插页: 精 2

印数: 平 1—1,600 字数: 226,000

统一书号: 13031·1554

本社书号: 2134·13—3

定价: 布脊精装 2.10 元
平 装 1.55 元

译 者 的 话

近二十年来,铁电材料在新技术领域中获得了相当广泛的应用。与此同时,关于铁电相变微观理论的研究和相应的实验研究也都有了迅速发展。铁电物理已构成近代固体物理的一个重要分支。目前有关铁电相变的软模理论及实验方法正在逐步地被用来研究其它结构的相变,而有关铁电相变本身的研究也仍在不断发展。本书概括和总结了目前铁电相变理论的研究成果和实践经验,对我们有一定参考价值,特译成中文出版。

本书由殷之文同志主持翻译,并最后校订了全书译稿。翻译工作分工如下:第一章至第五章由刘长乐翻译,第六章由王评初翻译,第七章至第九章由陈至立翻译。在翻译过程中,对原书的一些错误,凡发现的都已作了改正。由于我们水平和时间有限,译文中不当之处在所难免,请读者指正。

在本书翻译过程中,南开大学杨振清同志仔细审阅了第五章译稿,并对改正原书中的一些错误提出了宝贵意见;清华大学周志刚同志、上海硅酸盐所郭演义同志对第一章译稿提出了许多宝贵意见;上海科技大学徐政魁同志参加了本书译文的讨论,并提出了不少宝贵意见;上海技术物理研究所杨惠芳同志对第六章作过初译。谨在此对他们表示衷心的感谢。

译 者

前 言

十多年前,铁电领域内的研究曾经历了深刻的变革。这种变革的主要原因是由于引进了下述概念:与软模相关的晶格不稳性产生铁电相变。现已证明,这个概念是极其有用的,它不仅适用于铁电体,而且也适用于所有的结构相变。

在此新理论发展的几乎同时,实验技术也有了很大进展,使得人们能够应用中子散射、激光散射、核磁双共振等新技术,在微观的尺度上来研究结构相变的动态和静态性质。

本书目的是介绍铁电体和反铁电体的软模概念和晶格动力学的物理图象,同时还介绍怎样应用各种实验技术来研究结构相变的微观本质。

本书适用于科学工作者和研究生。

作者对审阅过本书各部分手稿的许多同事表示感谢。特别要感谢 G. Lahajnar 和 M. Lavriša 在手稿的技术性整理方面所给予的帮助。

R. 布林斯

B. 契克兹

主 要 符 号 表

AFE	反铁电体
C	居里-外斯常数
e	元电荷
E	电场
F	自由能(吉布斯 Gibbs)
FE	铁电体
f	自由能密度
$\hbar$	$h/2\pi$ 除以 2π 的普朗克 (Planck) 常数
$\mathcal{H}$	哈密顿量
$I(\omega)$	极化强度涨落谱
J_{ij}	伊辛 (Ising) 模型相互作用常数
J_c	伊辛模型相互作用常数的傅里埃变换
k_B	玻尔兹曼 (Boltzmann) 常数
P_i	局部有序参数的简约值
P	极化强度
P_0	自发极化强度——铁电体中的有序参数
$\bar{P}$	自发反极化强度——反铁电体中的有序参数
q	波矢
q_c	临界波矢
Q_i	局部简正坐标
$Q(\lambda, q)$	简正模坐标
Q	核电四极矩
S	熵
t	时间
T	温度

T	电场梯度张量
T_c	居里 (Curie) 温度
T_0	顺电相的稳定极限
T_0^-	铁电相的稳定极限
U	内能
Z	配分函数
β	$1/k_B T$ (即临界指数)
γ	核旋磁比
ϵ_0	自由空间的电容率
$\epsilon(\omega, \mathbf{q})$	与波矢有关的动态介电常数
ϵ'	介电常数实部
ϵ''	介电常数虚部
η	有序参数
η_0	有序参数的平衡值
μ	电或磁偶极矩
ν	频率
ξ_c	相关长度
ρ	密度矩阵
τ	弛豫时间
χ	介电极化率
ω	角频率
$\omega_0(\mathbf{q})$	简谐近似中的声子频率
$\bar{\omega}(\mathbf{q})$	软模频率
$\mathcal{Q}$	隧道穿透积分(隧道穿透场)

目 录

第一章 基本概念	1
1.1 铁电体和反铁电体	1
1.2 对称破坏和软模	7
1.3 软模概念和晶格动力学	10
1.4 “位移”型和“有序-无序”型系统中的软模	14
第二章 铁电体和反铁电体的热力学	19
2.1 概述	19
2.1.1 引言	19
2.1.2 朗道理论和软模	21
2.2 平衡性质	24
2.2.1 铁电体	24
2.2.2 极化涨落的空间相关性	34
2.2.3 反铁电体	37
2.2.4 基特尔反铁电模型	38
2.2.5 非本征铁电体	46
2.3 动态性质	51
2.3.1 铁电体	51
2.3.2 空间和时间上的极化涨落	55
2.3.3 反铁电体	57
2.3.4 非本征铁电体	59
2.4 热力学理论和微观处理之间的联系	62
第三章 对称、相变和软模	63
3.1 引言	63
3.2 二级结构相变的朗道理论	64

3.3	居里原理以及顺电、铁电和反铁电点群之间的 关系	72
3.4	铁电和反铁电软模的对称	83
第四章	位移型铁电体和反铁电体中的软声子	103
4.1	引言	103
4.2	准简谐近似	105
4.3	单模模型的分子场近似 (MFA) 处理	112
4.3.1	静态性质	113
4.3.2	动态性质	117
4.4	软声子的阻尼和中心模	124
4.4.1	具有记忆的阻尼的简谐振子	125
第五章	有序-无序型铁电体和反铁电体的动力学	132
5.1	引言	132
5.2	赝自旋表象论和哈密顿量	132
5.3	具有对称双极小值型单粒子势的铁电体和反 铁电体的动力学	138
5.3.1	铁电体和反铁电体的分子场近似	138
5.3.2	赝自旋的自由进动(无规相位近似 RPA)	143
5.3.3	赝自旋运动的布洛赫方程	151
5.3.4	赝自旋运动的随机 (Stochastic) 处理和中心模 ...	157
5.3.5	有序参数的涨落: 动态伊辛模型	159
5.3.6	KD_2PO_4 型晶体的赝自旋模型和 Slater-Takagi 模型之间的关系	162
5.4	具有非对称双极小值型单粒子势的有序-无序 系统的动力学	171
5.5	赝自旋-声子耦合	177
第六章	介电色散和吸收	183
6.1	介电弛豫	183
6.2	等静压力对介电性质的影响	194

6.3	铁电体和反铁电体的临界特性	206
第七章	中子散射	212
7.1	引言和实验技术	212
7.2	声子及赝自旋波对中子的相干散射	214
7.3	实验结果	218
7.3.1	软模和色散关系	218
7.3.2	“软”模本征矢的确定和“动态”结晶学	223
第八章	光散射	226
8.1	引言和实验方法	226
8.2	瑞利散射和临界乳光	231
8.3	喇曼散射和布里渊散射	237
8.4	用喇曼散射和布里渊散射研究软模的实例	244
第九章	磁共振	252
9.1	引言	252
9.2	核磁共振 (NMR) 和核四极共振 (NQR)	253
9.2.1	KD_2PO_4 型晶体中的氘核磁共振	255
9.2.2	KH_2PO_4 中的 O^{17} 核四极共振	263
9.2.3	CsD_2AsO_4 中的 Cs^{133} 核磁共振	264
9.2.4	KH_2AsO_4 (铁电的) 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ (反铁电的) 中的 As^{75} 谱	268
9.2.5	钙钛矿型晶体中的 Na^{23} , Nb^{93} , Sr^{87} 和 $\text{Ti}^{47(49)}$ 核磁 共振	273
9.3	SrTiO_3 和 KH_2AsO_4 中的电子顺磁共振(EPR)	276
附录 A	对称恢复模和软模	287
附录 B	部分铁电及反铁电化合物一览表	288
参考文献		302

第一章 基本概念

1.1 铁电体和反铁电体

铁电 (FE) 和反铁电 (AFE) 相变是结构相变的一种特殊类型,在这种从高对称相转变为低对称相的相变过程中,伴随着发生自发极化或亚晶格极化 (Forsbergh, 1956; Megaw, 1957; Känzig, 1957; Jona, Shiran, 1962; Fatuzzo, Merz, 1967; Smolenskii 等人, 1971; Mitsui 等人, 1973)。因此,铁电或反铁电相变的特征是在坐标空间呈现极性长程有序或反极性长程有序,这与超导相变和超流相变的特征(呈现动量长程有序)相似,也与磁相变的特征(呈现电子自旋取向长程有序)相似。

畸变型结构相变一般分为两类 (Gräüicher, Müller, 1971):

(i) “铁畸变”相变。在这类相变中,每个原胞中化学式单位的数目 z 在相变时不变 ($z' = z$);

(ii) “反铁畸变”相变。在这类相变中,新的(低温)原胞中的化学式单位数目是老的(高温)原胞中化学式单位数目的整数 (n) 倍 ($z' = nz$)。

如下所述,“铁畸变”相变总是与布里渊区中心 ($\mathbf{q}=0$) 处的软模的凝结相联系的(它可以是传播的,也可以是扩散的),而“反铁畸变”相变则对应于一个波矢不为零 ($\mathbf{q} \neq 0$) 的软模凝结。

以上分类并没有指明低对称相的电学性质。就其电学性质来说,又可分成铁电的“铁畸变”相变和“反铁畸变”相变(即低对称相在单畴晶体情况下呈现宏观自发极化量),以及反铁

电的“铁畸变”相变和“反铁畸变”相变（即在低温相下出现两个或两个以上的极化亚晶格，但并不呈现宏观极化量）。

表 1.1

按照极化性质对畸变结构相变的分类（典型晶体）

	铁电体 $P_0 \neq 0$	反铁电体 $\sum_i (P_{a,i} + P_{b,i}) = 0$	其它结构相变
铁畸变相变 ($q = 0, z' = z$)	KH_2PO_4 $BaTiO_3$ $NaNO_2$	?	SiO_2 NH_4Cl
反铁畸变相变 ($q \neq 0, z' = nz$)	$Gd_2(MoO_4)_3$ 方硼盐 (boracites)	$NH_4H_2PO_4$ $PbZrO_3$	$SrTiO_3$ ($T_c = 105K$) NH_4Br, CD_4

$BaTiO_3$ 和 $NaNO_2$ 是众所周知的“铁畸变”铁电体的实例。其相变的有序参数是自发极化强度。 $Gd_2(MoO_4)_3$ 和一些方硼盐则是大家最熟悉的“反铁畸变”铁电体的实例，它们通常也称为“非本征”铁电体。因为它们的有序参数不是自发极化强度，而是其它参量，例如是一种“冻结了的”区边界模。

$PbZrO_3$ 、 $NH_4H_2PO_4$ 和绝大多数已知的反铁电晶体是“反铁畸变”反铁电体的实例。其相变的有序参数是亚晶格极化强度。至今尚未发现，在一个原胞 ($z' = z$) 中出现电偶极子反平行排列的“铁畸变”反铁电体的实例。

上面按电学性质对结构相变所作的分类决不是全面的。当然，有一些系统在其低对称相并不存在电矩，而另外一些系统则具有四极、八极和更高极数的电矩。但本书所涉及的只是与电偶极矩有关的铁电和反铁电相变。

在低对称相中，出现自发极化仅是铁电性的必要条件，而不是充分条件。在外电场或外应力的作用下，自发极化方向还应该是可以倒转的，或者至少应可以重新取向 (Shuvalov, 1970)。

对于单轴铁电晶体,自发极化强度 $\mathbf{P}_0$ 只沿着高对称相中“唯一”的非极性轴发生(例如在 KH_2PO_4 中沿着四度轴),故 $\mathbf{P}_0$ 仅有两个可能的取向,其方向相差 180° 。

对于多轴铁电晶体,自发极化强度 $\mathbf{P}_0$ 可沿着高对称相中“多个”非极性轴发生(例如在 BaTiO_3 中所见到的那样)。所以,在居里温度 T_c 以下, $\mathbf{P}_0$ 有 $2n$ 个可能的方向,其中 n 为晶体在 T_c 以上的等效非极性轴的数目。

至于可重新取向、但又不能倒转的铁电体,则与上述情况完全不同,其自发极化强度可沿着高温相(即高对称相)中多个极性方向发生(例如在方硼盐中所见到的那样)。倘若晶体在 T_c 以上有 n 个这种等效方向,那么在 T_c 以下, $\mathbf{P}_0$ 将会有 n 个可能取向。由于极性的这种方向性, $\mathbf{P}_0$ 的取向不能够倒转 180° 。

另一方面,反铁电晶体的结构可用 2 或 $2n$ (n 是整数)个极化的亚晶格叠加来描述。这些亚晶格的极化强度 $\mathbf{P}_{a,i}$ 和 $\mathbf{P}_{b,i}$ 是成对 (a 和 b) 的,且数值相等、符号相反,因此,这种晶体不呈现宏观自发极化强度,即

$$\sum_{i=1}^n (\mathbf{P}_{a,i} + \mathbf{P}_{b,i}) = 0, \quad (1.1)$$

和

$$\mathbf{P}_{a,i} = -\mathbf{P}_{b,i}, \quad T < T_c. \quad (1.2)$$

在高对称相中,这些亚晶格在结晶学上是等效的和非极化的,即

$$\mathbf{P}_{a,i} = \mathbf{P}_{b,i} = 0, \quad T > T_c. \quad (1.3)$$

如果极化的亚晶格的任一晶格参数是高对称原胞参数的整数倍,则低温反铁电相将呈现有超晶格。在这种情况下,超晶格原胞就是反铁电相的真实原胞,它近似地等于高温原胞

的整数倍。在表 1.1 中, 这种系统称为“反铁畸变”的反铁电体。

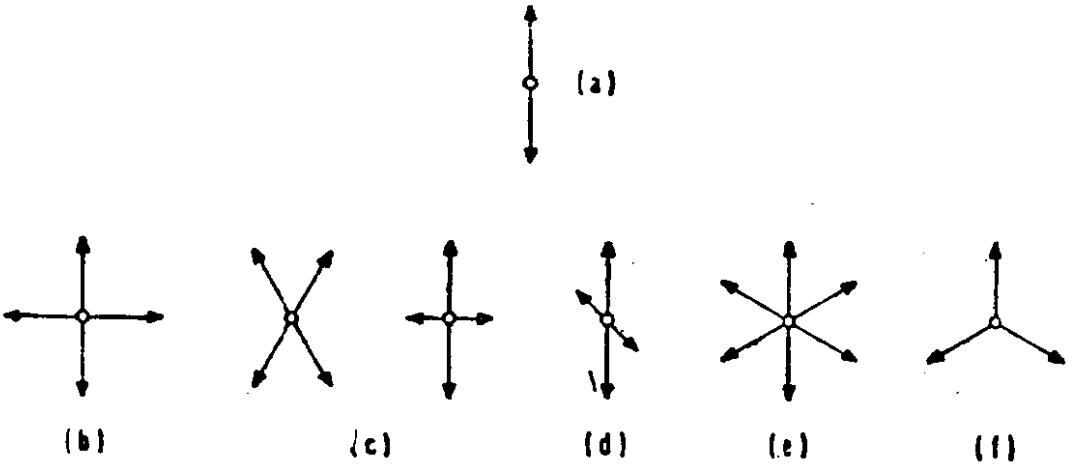


图 1.1 共线的 (a) 和两维的 (b—f) 反铁电体的亚晶格极化示意图 (Shuvalov 和 Sonin, 1961)。

然而, 超晶格的出现并不是“反铁电”相变的必要条件. 倘若高对称原胞含有偶数个可极化离子, 则在一个原胞中就可能产生反平行的极化. 这种新的原胞就是稍微畸变了的高温原胞, 而原胞尺寸并未增加. 在表 1.1 中, 它们被称为“铁畸变”的反铁电体. 因为至今尚未发现这种“铁畸变”反铁电体的实例, 所以下面仅讨论“反铁畸变”的反铁电体. 为简便起见, 就把它称为反铁电体.

两个共线的亚晶格构成了最简单的反铁电体, 这两个亚晶格具有大小相等、方向相反的极化强度 (图 1.1(a)). $2n$ 个亚晶格 (此处的 $n > 1$, 各对亚晶格不等效) 共线反极化 $\vec{P}$ 的情形中并没有发现新的特征.

然而, 在一般情况下, 当 $n > 1$ 时, 反极化矢量 $\vec{P}$ 可不必平行, 即 $\vec{P}_{a,i} \times \vec{P}_{b,j}$. 这时它们可以形成二维 (图 1.1(b—f)) 或三维晶格 (图 1.2) (Shuvalov, Sonin, 1961).

当发生本征铁电相变或反铁电相变时, 除了在 T_c 处出现

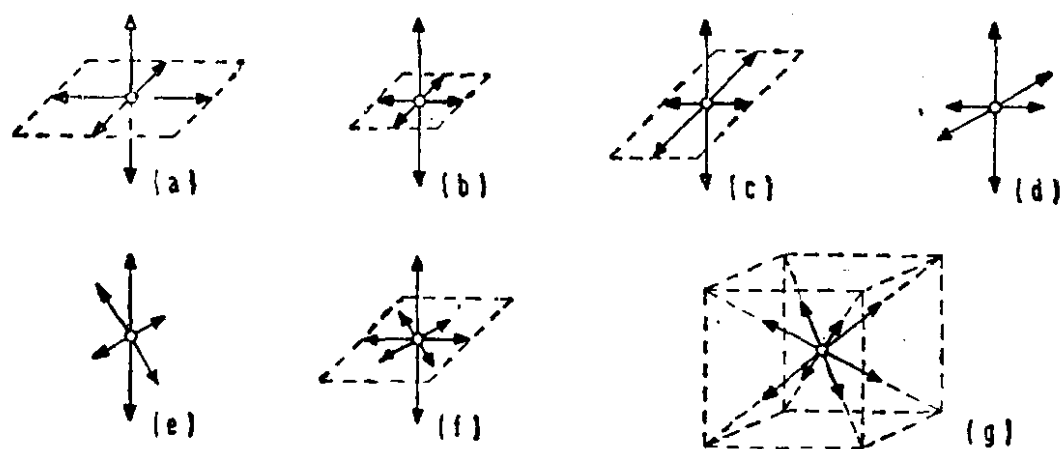


图 1.2 三维反铁电体的亚晶格极化示意图。

非零自发极化或亚晶格极化,以及晶体对称性的相应变化外,还伴随有下列几种变化:

(a) 静态介电极化率 $\chi(\mathbf{q}, 0)$ 的反常增加 ($\chi(\mathbf{q}, 0)$, 可用来量度有序参数对临界波矢为 $\mathbf{q}_0$ 的外场的响应. 如上所述,对于本征铁电体 $\mathbf{q}_0 = 0$, 对于反铁电体 $\mathbf{q}_0 \neq 0$);

(b) 有序参数均方涨落的反常增大;

(c) 有序参数与有序参数间相关范围的反常增大;

(d) 热力学函数(如比热等)的反常变化;

(e) 有序参数动力学涨落减慢。

也许通过下面的例子,能很好理解引起介电极化率反常的物理起因。

如果在铁电系统中,各种元偶极子间无相互作用,则系统对外场 $\mathbf{E}$ 的响应可以写成

$$\mathbf{P} = \chi_0 \mathbf{E},$$

式中 $\mathbf{P}$ 是电极化强度, χ_0 是无相互作用时的极化率(即单粒子的极化率)。在真实系统中,各基元偶极子是有相互作用的,而在分子场近似(MFA)中,可假设作用在某个给定偶极子上的总电场是外电场 $\mathbf{E}$ 和内电场(正比于系统的极化强度)

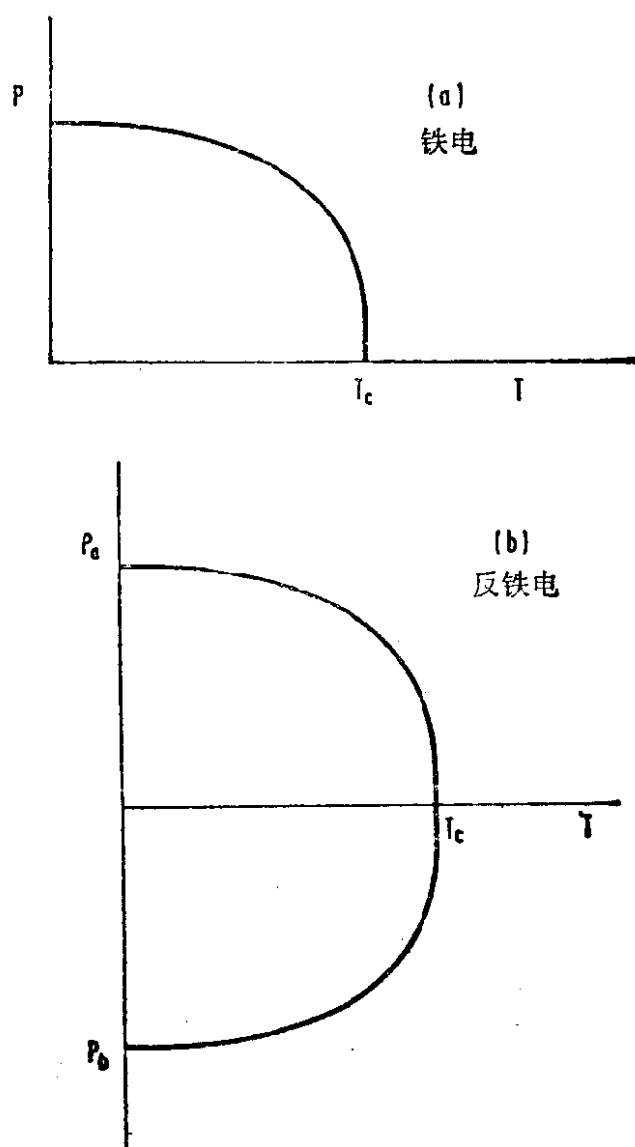


图 1.3 (a) 铁电体中自发极化强度与温度的关系；(b) 共线反铁电体中两个亚晶格极化强度与温度的关系。

$\lambda \mathbf{P}$ 之和。因此,系统对外场的响应可写成

$$\mathbf{P} = \chi_0(\mathbf{E} + \lambda \mathbf{P}),$$

或

$$\mathbf{P} = \frac{\chi_0}{1 - \lambda \chi_0} \mathbf{E} = \chi \mathbf{E},$$

式中 χ 是相互作用系统的集体极化率, λ 是内场因子。如果 χ_0 与温度的关系(例如对可转动的偶极子情况)为

$$\chi_0 = \frac{C}{T},$$

则 χ 与温度的关系要遵守居里-外斯定律

$$\chi_0 = \frac{C}{T - T_c},$$

式中 $T_c = \lambda C$.

1.2 对称破坏和软模

相变最显著的特征之一,是在低温相自发地出现非零有序参数(例如铁电体中的 $\mathbf{P}_0$),由此破坏了晶体的固有对称性,也就是说,当晶体冷却到 T_c 以下时,失去了高温相的某些对称元素.

在讨论低温相的动态性质时,必须区分两种不同质的情况 (Brout, 1965):

- (i) 对称破坏对应于一个连续变换的群;
- (ii) 对称破坏涉及一个分立(即不连续)的群.

在第一种情况中,当 $T < T_c$ 时,总有一个频率为零的简正模 $\omega(\mathbf{q} = 0) = 0$,它力图恢复原有的对称. 这个模通常称为戈德斯通 (Goldstone) 模,它是激发 $\omega(\mathbf{q})$ 的连续谱的极限, $\omega(\mathbf{q})$ 的能量随波矢量 $\mathbf{q}$ 的增加而增加.

各向同性的海森伯 (Heisenberg) 铁磁体就是这种系统的一个例子,其哈密顿量 (Hamiltonian)

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j, \quad (1.4)$$

当没有外磁场时,在三维旋转下为不变量. 当系统处在低温铁磁相时,在某个方向发生自发磁化,从而破坏高温相所固有的各向同性. 然而,自发磁化的所有可能取向具有相同的能