

铁电屏蔽理论*

李景德 李智强 陆夏莲 沈 韩

(中山大学物理系, 广州 510275)

(1999 年 4 月 17 日收到)

利用电极化的边界屏蔽近似, 可计算出一些典型铁电单晶的自发极化强度. 铁电屏蔽电荷处于表面束缚极化子偶状态, 其产生和湮没要跨越位垒. 由统计方法给出的一些常见晶体和陶瓷的四种典型电滞回线形状, 和实验观察到的结果一致.

PACC: 7780; 7730

1 整体边界近似

平衡态统计热力学采用理想气体近似, 非平衡态统计热力学采用粗粒近似. 这两种理论方法都默认了一个基本前提假设, 即认为宏观体系的变化属于马尔可夫过程. 铁电性和许多电极化问题往往属于非马尔可夫过程, 故传统的这些理论未必再能适用^[1]. 这时, 整体边界近似方法可以避免体系内部的复杂结构和过程.

图 1(a) 的箭头表示样品有极化强度 P . 若体系处于平衡态, 则其外边界上必有面密度为 Q 的正负屏蔽电荷, 而且 $Q = P$. 正负电荷组成了电偶极子, 若将其视为体系的一个部份, 则体系的平衡态整体总电偶矩为零. 对 C 切片单畴化铌酸锂和钽酸锂单晶的测量表明, 屏蔽电荷处于束缚极化子态^[2]. 在铁电转变过程中观察到表面束缚极化子偶的激发信号^[3]. 如果样品表面有接触良好的金属电极, 屏蔽电荷也可等效地视为存在于电极中, 参见图 1(b). 此时若两电极上有外加电压, 则电极中必附加了电荷 $\pm Q'$. 而这个电压必恰好被漏电电流 I 的压降所抵消. 故这种整体边界屏蔽近似既可用于铁电体, 也可用于非铁电体的极化. 在整体边界近似下处理介质的极化, 只须考虑屏蔽电荷的产生和湮没. 这种方法成功地说明了慢极化效应^[4]和驻极体效应.

图 1(a) 描述了垂直于自发极化的单畴化铁电单晶的薄片. 在顺电相没有屏蔽电荷. 晶片冷却至铁电相时自发产生了屏蔽电荷^[3]. 对于一个化学结构单元, 因为第一个电子的激发能总比第二个电子的激发能小得多, 故只可能出现屏蔽电荷的单电子

激发. 此外, 两个电子可构成一个化学键. 一个化学结构单元的双电子激发意味着折断或增加了一个键, 从而造成晶体结构的破坏. 故可能最大的铁电自发极化强度相应于单屏蔽电子的激发.

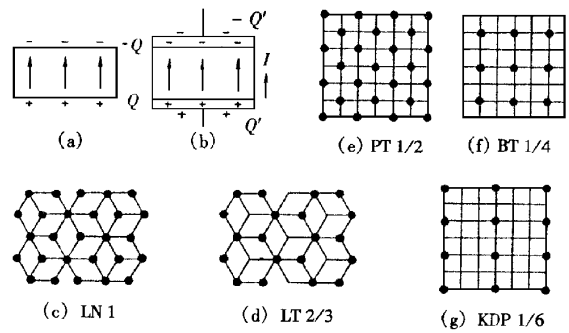


图 1 自发极化的屏蔽电荷

另一个方面, 同一个表面上同号电荷之间有相互斥力, 当其间距离不太远时屏蔽电荷只有作二维有序排列, 才能达到力平衡. 而晶片表面结构也是二维有序的, 两种有序所占表面积必成简单整数比. 就是说, 只须采用整体边界近似立刻就可得到下面的重要结论. 自发极化强度特别大的铁电单晶相应于表面上每个化学结构单元激发了简单分数个屏蔽电子. 图 1(c 至 g) 画出五种晶格表面结构, 黑点代表屏蔽电子的有序分布, 两种有序化依次确定了面积简单整数比 (1/2, 1/3, 1/4, 1/6). 由电子电荷和铌酸锂 (LN), 钽酸锂 (LT), 钛酸铅 (PT), 钛酸钡 (BT), 磷酸二氢钾 (KDP) 的晶格常数可按这组简单分数得出其自发极化强度依次为 69, 46, 53, 25, 4.8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和实验值 71, 50, 57, 25, 4.7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ^[5] 相比, 两者一致. 类似地, 在 KNbO_3 和 SbSI 中出现简

* 中山大学科研基金资助的课题.

单分数 1/3 ; 在 TGS 中出现 1/9.

对自发极化强度较小的晶体, 上述结论不再正确. 因为屏蔽电荷处于表面束缚极化子态, 电荷近处的晶格被其极化而起另一种屏蔽作用, 使相距较远的屏蔽电荷之间的相互作用减弱, 以致失去有序化排列.

2 屏蔽电荷的激发

前面用简单分数给出的自发极化强度只是理想化的理论值, 其实验测量往往很不可靠, 技术上很难将样品中空间电荷的驻极体效应的贡献从极化强度中分出来. 单畴化铁电单晶的热释电效应可解释为屏蔽电荷的热激发. 下面考虑外电场对屏蔽电荷的激发.

铁电体中电畴改向运动可描述为屏蔽电荷的激发. 改向前后体系均可以是平衡态, 故激发须跨越位垒 W ; 它使体系总屏蔽电荷 Q 的变化成为非马尔可夫过程, 必须采用处理非马尔可夫过程的特殊方法. 在经典统计中, 相宇和刘维算符等概念均以马尔可夫过程为前提假设, 故均不能采用. 但由量子系综得出电子的费米分布的过程中, 不须认为过程是马尔可夫的. 故下面采用费米统计公式. 设从 $Q=0$ 的总极化原始态^[1]开始, 令外电压由零单向增大至 U , 则平衡 Q 值为

$$Q/Q_0 = F(W - eU), \quad (1)$$

$$F \equiv \int_{W-eU}^{\infty} [1 + \exp(E/kT)]^{-1} dE / \int_0^{\infty} [1 + \exp(E/kT)]^{-1} dE, \quad (2)$$

其中假设了 $W > eU$. 若 $W \leq eU$, 则全部可激发的屏蔽电荷 Q_0 均可跨越位垒 W 而有 $F=1$. 数字计算表明, 当 $W \gg kT$ 时 F 趋向于阶跃函数

$$F(X) = \begin{cases} 0 & x < 0, \\ 1 & x \geq 0. \end{cases} \quad (3)$$

若全部可激发的屏蔽电荷 Q_0 以概率 $g(W)$ 分布于不同的位垒 W , 则(1)式应改为

$$Q/Q_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} g(W) F(W - eU) dW, \quad (4)$$

其中

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(W) dW = 1. \quad (5)$$

这里的 Q 是外电压激发的屏蔽电荷. 原始态指未经人工极化的样品, 这时因多畴结构使总屏蔽电荷 $Q=0$.

图 2 给出一个宽的方形分布位垒. 其最高值

$W_m = 30 \text{ kT}$, 其宽度为 $\Delta = 16 \text{ kT}$, 在此之间 $g(W) = 1/\Delta$, 在此之外有 $g(W) = 0$. 由原始态单向增大 U 时, 用(2)和(4)式计算给出图 2 中的点线 $OBC'C$, 它是铁电性对极化电荷 Q 的贡献. 样品中非铁电性部分对极化的贡献可认为是线性的, 在图中描述为直线 OBA , 它和点线相加给出的曲线称为铁电体的极化曲线.

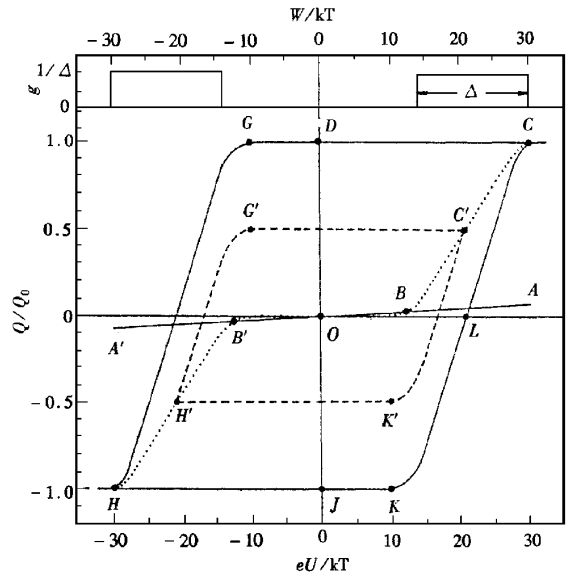


图 2 宽分布位垒

3 电滞回线

在图 2 的 C 点以右, 铁电性贡献的 $Q \equiv Q_0$. 此后, 令 U 由单向增大改为单向减小到零, 则因使 Q 减小要跨越高为 $(W + eU)$ 的位垒, 故 Q 保持为 Q_0 值而到达图 2 的 D 点. 另一方面, 若电压由 $U=0$ 开始增大时体系处于图 2 的 J 点而不是原始态, 则正电压可激发的电荷为 $2Q_0$ 而不是 Q_0 . 以 $2Q_0$ 代替 Q_0 , 由(2)和(4)式可计算出曲线 $JKLC$. 它至直线 CD 的距离等于曲线 $OBC'C$ 同 U 值相应点至 CD 距离的二倍. 由样品两电极的对称性, 类似地可得曲线 $OB'H'H$ 和曲线 $DGHJ$, 从而给出铁电性贡献的极化曲线 $HH'B'OBC'C$, 以及最大的电滞回线 $HJKLCDGH$; L 点给出的矫顽场电压约等于 $(W_m - \Delta/2)/e$.

若在图 2 中由 0 点出发加电压沿点线到达 C' 点即改变为减小电压, 类似地可计算出较小的回线 $C'G'H'K'C'$. 在 C 点上回线两支的斜率相等, 在 C' 点上回线两支的斜率不相等. 不同大小的回线的顶点在极化曲线上. 在 $B'OB$ 点之间, 电滞回线蜕化为

近似直线. 在宽分布位垒情况下, 回线的左右两侧近似于倾斜的直线. 图 2 类型的极化曲线和不同大小的回线在弥散相变型铋镁酸铅-钛酸铅固溶体铁电单晶中可以观察到^[6].

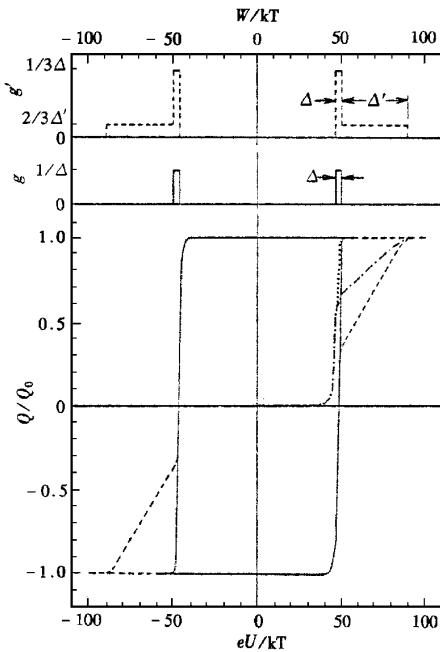


图 3 窄位垒的回线

Δ 和 W_m 的比值越小, 回线两侧近似直线的斜率越接近 90° . 若取 $W_m = 50$ kT, $\Delta = 4$ kT, 则计算出图 3 黑线的近似矩型回线. 在很薄的 C 切片 BT 单晶中只有 C 畴而无 α 畴, 其回线就是这种形状^[7]. 若 C 切片 BT 单晶足够厚, 则其中 C 畴占体积 $1/3$, α 畴占 $2/3$. 在图 3 中用窄位垒占 $1/3$, 宽位垒占 $2/3$ 的分布函数 $g'(W)$, 可得到短划线给出的具有尖角的回线; 点划线是相应的铁电性贡献的极化曲线. g' 中的宽位垒 $W_m = 90$ kT, $\Delta' = 40$ kT. 实验观察到了这种类型的回线和极化曲线^[8].

4 铁电陶瓷

铁电陶瓷的情况很复杂, 晶粒取向杂乱无章. 晶界中出现大量的空间电荷, 其对极化的影响也无固定规律. 然而这种完全混乱的情况恰好有利于应用统计方法. 故位垒分布可用高斯函数描述为

$$g(W) = (1/\Delta \sqrt{\pi}) \exp\left[-\left(\frac{W - W_0}{\Delta}\right)^2\right]. \quad (6)$$

这时 (2) 式的计算较麻烦, 但可用近似的 (3) 式很容易地计算出 (4) 式的结果. 当 $W_0 = 50$ kT, $\Delta = 50$ kT 时, 计算给出的 $g(W)$ 和回线示于图 4 的黑线, 短划

线为相应的极化曲线, 矫顽场电压等于 W_0/e . 若取 $\Delta \ll W_0$, 则得出的回线较近似于矩形. 在各种铁电陶瓷中见到的情况正是这样. 对于未经人工极化的样品, 在零电压附近正负屏蔽电荷的激发均为可能, 参见图 4 中的点线. 这时在动态平衡下样品的极化大致保持为线性.

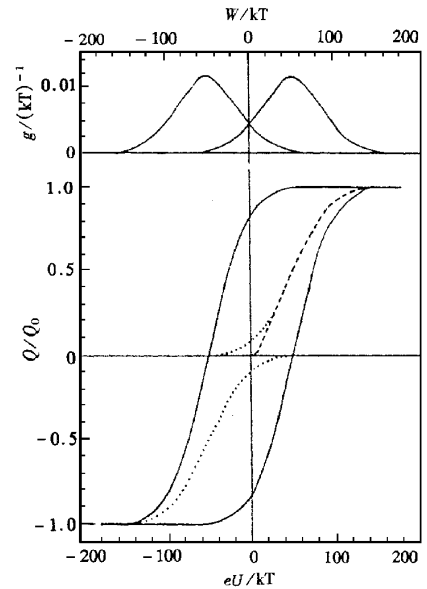


图 4 高斯分布位垒的回线

在 (2) 式中引入化学势, 可以解释经部分人工极化的不对称回线, 化学势记存了非马尔可夫过程的历史效应. 当化学势为常数而位垒有矩形分布时, 计算给出了 LATGS 单晶的具有内偏场类型的回线.

图 4 的结果还可用来描述一些极性聚合物中观察到的回线. 这里讨论的是外场对屏蔽电荷的激发, 既无须认定体系处于晶态, 也不必假设体系具有铁电性, 从而回避了这类物质是否铁电体的长期争议. 位垒出现的原因可以是多种多样的. 不同分布的位垒, 是介质极化性质的唯象描述方法, 它可描述实验观察到的各种类型的大小回线, 以及回线顶点组成的线性和非线性部分的极化曲线. 传统的热力学唯象理论只能近似地给出一个最大的电滞回线, 既不能说明外场幅值小于其矫顽场时可以出现较小的回线, 也无法给出从原点出发的铁电体和一些聚合物的极化曲线. 对于极性聚合物, 前面关于可能达到的最大极化强度的类似讨论也应成立.

5 讨 论

用整体边界屏蔽近似理论处理电介质的极化问题, 其好处是能十分简单地给出许多半定量的结果;

并且和实验观察到的情况完全一致. 这时体系内部结构的细节, 例如是晶态或非晶态甚至是液态, 是单晶或有晶界, 是单畴或多畴, 以及聚合物中各种二级和三级结构等复杂细节都完全避开了. 电极化问题被简化为表面束缚极化子偶的产生和湮没, 甚至连极化强度的概念也不必引入, 因为计入屏蔽电荷为体系的一部分后, 体系在平衡态下的总电偶极矩为零, 实验观察到的无非是总屏蔽电荷量的变化. 理论中出现的是位垒 W 及其分布 $g(W)$ 等微观参数, 热释电效应表明这些参数还会和温度有关. 理论的另一个好处是它可以用来处理非马尔可夫过程, 电滞回线是这种有历史记忆效应的过程的典型例子.

整体边界近似在电极化问题中的成功表明, 要解决铁电起源问题必须考虑有限尺寸边界效应, 现有固体理论方法一般地均采用了循环边界条件, 这就是认为体系没有边界, 虽然从而便于利用平移群理论, 但用来解决电介质问题就变得很困难了.

- [1] 刘俊刁、王勇、曹万强等, 中山大学学报, **36**(1997), 43 [Jundiao Liu, Yong Wang, Wan-qiang Cao *et al.*, *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, **36**(1997), 43 (in Chinese)].
- [2] 李景德、陆夏莲、雷德铭, 物理学报, **41**(1992), 1898 [Jing-de Li, Xia-lian Lu, De-ming Lei, *Acta Physica Sinica*, **41**(1992), 1898 (in Chinese)].
- [3] 李景德、李家宝、符史流, 物理学报, **42**(1993), 674 [Jing-de Li, Jia-bao Li, Shi-liu Fu, *Acta Physica Sinica*, **42**(1993), 674 (in Chinese)].
- [4] Jing-de Li, Min Chen, Feng Zheng *et al.*, *Science in China*, **A40**(1997) 290.
- [5] M. E. Lines, A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1977).
- [6] 沈韩、孙少锋、李景德, 压电与声光, **89**(1999), 待发表 [Han Shen, Shao-feng Sun, Jing-de Li, *Piezoelectrics and Acousto-optics* **89**(1999) (in Chinese) to be published].
- [7] W. J. Merz, *Phys. Rev.*, **91**(1953) 513.
- [8] 李景德, 物理, **10**(1981), 736 [Jing-de Li, *Wuli* (Physics), **10**(1981), 736 (in Chinese)].

THE SHIELDING THEORY OF FERROELECTRICITY*

LI JING-DE LI ZHI-QIANG LU XIA-LIAN SHEN HAN
(Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275)
(Received 17 April 1999)

ABSTRACT

We have developed the theory of boundary shielding approximation of electric polarization, from which the values of spontaneous polarization of some typical ferroelectric materials can be derived. The shielded charges in ferroelectricity are in the state of surface bound polaron-dipole whose creation and annihilation must span a potential barrier. By introducing statistical method, four types of typical electric hysteresis loops of some common crystals and ceramics have been given, which are well consistent with the experimental results.

PACC : 7780 ; 7730

* Project supported by the Science Foundation of Zhongshan University.