

# 铁电极化子动力学理论\*

李智强 陈 敏 沈文彬 李景德

(中山大学物理系, 广州 510275)

(2001 年 4 月 8 日收到, 2001 年 6 月 22 日收到修改稿)

在铁电屏蔽理论的基础上发展铁电极化子动力学理论, 用来解释铁电体的极化反转现象. 理论结果与 TGS 单晶的实验结果符合得很好. 由该理论还可进一步用来研究铁电发射的基本物理过程.

关键词: 铁电极化子, 极化反转, 慢极化效应

PACC: 7780F

## 1 铁电极化子

应用铁电屏蔽理论<sup>[1]</sup>, 不仅能十分简单地计算出一系列铁电单晶的自发极化强度, 还可通过表面束缚极化子激发的量子统计方法, 从理论上说明各种铁电体的电滞回线形状之间的重大差异. 下面继续发展这一理论, 用来说明电畴运动的动力学过程. 畴结构属于宏观物质的二级结构<sup>[2]</sup>, 它提供的是属于非马尔可夫过程的慢效应<sup>[3]</sup>. 因此, 这里涉及的是二级结构和慢效应的动力学问题; 在理论和实验的处理中, 必须考虑历史记忆效应. 为此, 先要引进一些新概念来更深入地描述铁电性.

当铁电自发极化电偶极矩的端面存在平衡的屏蔽电荷时, 端面是电中性的. 若此端面失去一个屏蔽电荷, 则该处将多出一个反号的电荷. 因为一般铁电体均非良导体, 故这个反号电荷必处于极化子态, 称为铁电极化子. 因为屏蔽电荷也处于极化子态, 故在平衡态下铁电体的表面上出现一个铁电极化子和一个反号的屏蔽极化子的互相束缚状态, 这正是固体理论中熟知的极化子激子态<sup>[4]</sup>.

图 1 用箭头代表铁电体中的自发极化电偶极矩. 在位置  $x = 0$  的表面上, 箭头的头部代表一个正的铁电极化子, 负号代表一个屏蔽电子组成的负的极化子, 两者相互束缚成极化子激子. 在  $x = L$  的表面上, 箭头的尾部代表一个负的铁电极化子, 它束

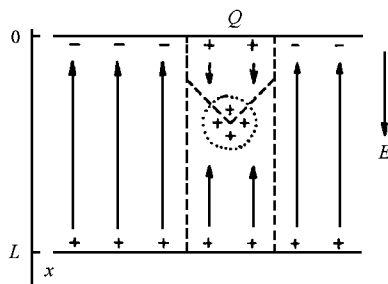


图 1 铁电极化子

缚了一个正号代表的正屏蔽极化子. 若在时间  $t = 0$  加上外场  $E$ , 它使电极向表面注入  $2n$  个正电荷  $2Q = 2ne$ , 其中二分之一中和了负的屏蔽电荷; 另二分之一成为正的屏蔽极化子, 使晶体中出现一个反向电畴, 如图 1 中短划线所示. 在反向畴生长的尖端因无屏蔽电荷, 故铁电极化子的电荷就显露出来, 计及头对头的两边的电畴的贡献, 其总电荷为  $(+2Q)$ . 即在反向畴的生长过程中, 其端面出现  $2n$  个正的铁电极化子. 下面考虑其在外场作用下的运动.

## 2 动力学方程

设在  $t < 0$  时外电场使晶体完全单畴化处于平衡态, 这种平衡态是一种原始态. 讨论非马尔可夫过程必须从原始态开展, 才能不受历史记忆效应的影响<sup>[5]</sup>. 记铁电极化子的有效质量为  $m$ , 平均半径为

\* 中山大学青年教师科研启动基金(批准号 99-019-429304)资助的课题.

$r$ . 视在运动中  $2n$  个正铁电极化子组成一个半径为  $B_r$  的球, 如图 1 点线所示; 这样可以减少运动中的阻力. 故

$$B_r = (2n)^{1/3} r. \quad (1)$$

当此极化子团以速度  $v$  运动时, 根据 Stark 定律可将内摩擦力写为  $an^{1/3}v$ ;  $a$  为阻力系数. 因此, 动力学方程可写为

$$2nm \frac{dv}{dt} = 2neE - an^{1/3}v. \quad (2)$$

由初条件

$$t = 0 \text{ 时 } , x = 0 , v = 0 , \quad (3)$$

可得运动方程的解为

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = v = \frac{\tau eE}{m} n^{2/3} (1 - e^{-t/\tau n^{2/3}}), \\ x = \frac{\tau eE}{m} n^{2/3} [t + \tau n^{2/3} (e^{-t/\tau n^{2/3}} - 1)], \\ \tau = 2m/a. \end{cases} \quad (4)$$

这个解只适用于  $0 \leq x \leq L$ . 当铁电极化子团到达  $x = L$  时, 原来方向的畴消失;  $x = L$  上的电极向晶体注入电荷 ( $-2Q$ ), 其中二分之一抵消原来的正屏蔽电荷, 其余二分之一成为负屏蔽电荷使反向畴稳定下来.

设晶体中  $n$  值相同的反向畴有  $g(n)$  个, 在  $\Delta t$  时间内共使晶体的整体平均极化强度增加

$$\Delta P_n = 2nev\Delta t/SL,$$

其中  $S$  为晶片两面的电极面积, 故二级结构运动提供的慢极化电流为

$$\begin{cases} I = \sum_{n=1}^N \frac{S\Delta P_n}{\Delta t} \equiv \sum_{n=1}^N I_n, \\ I_n = \frac{2e^2 E}{mL} g(n) \tau n^{5/3} (1 - e^{-t/\tau n^{2/3}})_{x \leq L}. \end{cases} \quad (5)$$

公式等号右边的附下标表示  $x > L$  时  $I_n = 0$ .

因为  $N$  可以是一个大于  $10^{10}$  的数, 为方便计算, 可设反向畴的尺寸有  $M$  种, 相应于

$$n = \alpha \bar{N}; \alpha = 1, 2, \dots, M, \quad (6)$$

式中  $\bar{N}$  为某个数. 这无非是一种统计平均的处理方法. 这时, 分布函数  $g(n)$  可理解和改写为  $g(\alpha)$ . 于是, 慢极化电流可写为

$$\begin{cases} I = \sum_{\alpha=1}^M I_\alpha = \sum_{\alpha=1}^M \frac{2e^2 E}{mL} g(\alpha \bar{N}) \alpha \bar{N} \alpha^{2/3} (1 - e^{-t/\tau \alpha^{2/3}})_{x \leq L}, \\ \tau = \alpha \bar{N}^{2/3}. \end{cases} \quad (7)$$

这时, 反向畴尺寸分布的范围变小了; 即  $n$  值只限于由  $\bar{N}$  到  $M\bar{N}$  之间. 因此, 可用函数

$$g(n) = Gn^{\beta-1} \quad (8)$$

对  $g(n)$  作近似的拟合; 其中  $G$  和  $\beta$  为表征畴尺寸分布的两个参数. 这时 (4) 和 (7) 式变为

$$I = \sum_{\alpha} I_\alpha = \left( \frac{2e^2 E G \bar{N}^\beta}{mL} \right) \cdot \sum_{\alpha=1}^M \alpha^\beta (\tau \alpha^{2/3}) [1 - e^{-t/\tau \alpha^{2/3}}]_{x \leq L}; \quad (9)$$

$$x_\alpha = \left( \frac{eE}{m} \right) \tau \alpha^{2/3} [t + \tau \alpha^{2/3} (e^{-t/\tau \alpha^{2/3}} - 1)]. \quad (10)$$

下面将理论结果与 TGS 单晶的实验作比较. 样品电极面积为  $S = 9.0\text{mm}^2$ , 厚度为  $L = 0.46\text{mm}$ .

### 3 快与慢效应的分离

用电压  $-U_0 = -75\text{V}$  通过串联的小电阻  $R = 898\Omega$  加于晶体的电极上. 因外电场已比 TGS 的矫顽场强很多, 故经足够长时间后晶体已完全单畴化处于热平衡的原始态. 然后在时间  $t = 0$  起在  $20\text{ns}$  的极短时间内迅速将外电压由 ( $-U_0$ ) 改变为 ( $+U_0$ ). 测量电流通过  $R$  所产生的电压讯号  $U(t)$ , 得到的结果示于图 2. 其中, 实线为快极化讯号; 短划线为畴运动提供的慢极化讯号, 两者已完全分开. 快极化是晶体的一级结构<sup>[2]</sup>所提供的, 它服从熟知的电路方程所决定的规律

$$U = 2U_0 \exp(-t/RC_H). \quad (11)$$

用  $50\text{Hz}$  测得样品的快电容  $C_H = 0.2\text{nF}$ . 故图 2 中的实线尖脉冲讯号经  $RC_H = 0.18\mu\text{s}$  左右后已完全过去. 但慢极化讯号仍继续上升, 到  $t_m = 23\mu\text{s}$  时达到峰值  $U_m = 4.80\text{V}$ . 以后, 慢讯号逐渐衰减至  $t_1 = 200\mu\text{s}$  才小于仪器灵敏度, 可认为已完全消失.

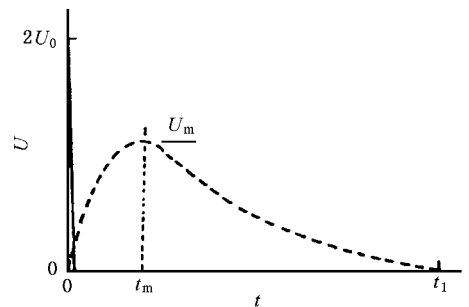


图 2 快和慢极化讯号分别用实线和虚线表示

在 (6) 式中  $M$  为分段统计平均的段的数目, 一般地取  $20 < M \leq 100$  即可避免统计起伏而给出满意结果. 在 (9) 式中,  $I_\alpha$  总是随  $t$  单调上升, 而 (10) 式表

明,大  $\alpha$  的  $x_\alpha$  总大于小  $\alpha$  的  $x_\alpha$  值.故  $\alpha = M$  的反向畴先到达  $x_\alpha = L$  后就不再提供位移电流,使  $I$  开始下降,相应时间就是实验观察到的  $t_m$ .  $\alpha = 1$  的反向畴最后到达  $x_\alpha = L$  相应时间就是  $t_1$ . 利用实验 ( $t_1$ ,

$t_m$ ) 值,设定  $M = 30$  时可由(10)式消去  $(eE/m)$  解出  $\bar{\tau} = 0.238\mu\text{s}$ . 增大  $M$  值时只减小了统计起伏,对以后结果并无影响.

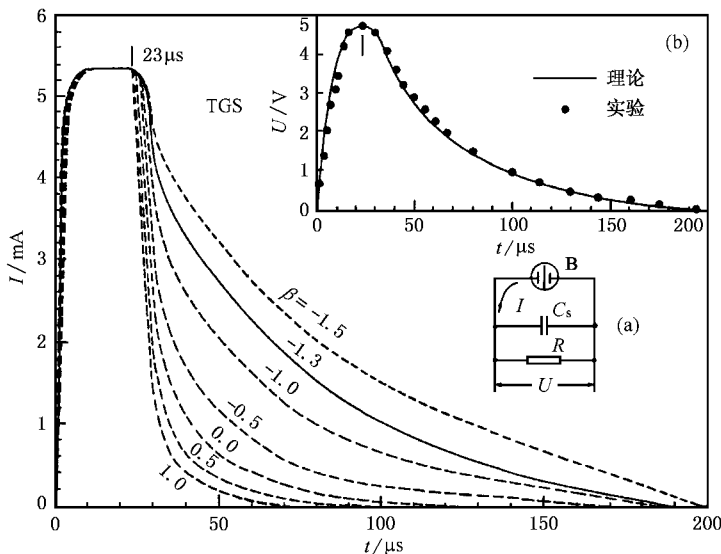


图3 畴运动的慢极化电流

应用上述  $\bar{\tau}$  值以及实验给出的 ( $t_m, U_m$ ) 值,可对不同的  $\beta$  解出(9)式中的  $(2e^2 EGN^\beta / mL)$ . 从而计算出慢极化电流曲线  $I(t)$ , 示于图3. 这个电流可等效于图3(a)中由电流发生器 B 流出, 其中的一部份对电容器充电, 另一部份通过  $R$  洩放而产生电压讯号  $U(t)$ . 电容器是以晶体为介质的, 这时的充电是慢效应, 故按定义电容量  $C_s = C_H + C_L$ ;  $C_L$  为慢效应提供的电容. 测量给出静态电容为  $C_s = 5.43\text{nF}$ , 比前面给出的快  $C_H$  大 27 倍.

从图3中  $I(t)$  的衰减快慢看, 合理的  $\beta$  值在  $-1$  至  $-1.5$  之间, 取为  $\beta = -1.3$ . 利用  $C_s$  值及(9)式可由图3(a)的电路计算出  $U(t)$  曲线, 示于图3的套图(b)中的实线. 理论结果与实验点的符合程度在测量误差范围以内.

在上述实验和理论中, 因为  $R$  很小, 而且  $C_s \gg C_H$ , 故可将快效应和慢效应完全分开. 从而可用动力学理论研究慢极化讯号的上升和下降全过程. 实验所观察到的是图2中脉冲实线快极化讯号和短划线条慢极化讯号的叠加. 当脉冲宽度大于  $t_m$  时, 快讯号将掩盖了慢极化讯号的上升部份. 这时, 只能研究慢极化的衰减规律; 时域介电谱方法正是这样做的<sup>[3]</sup>. 铁电极化子动力学理论扩宽了对慢极化效应

的研究范围.

#### 4 反向畴尺寸分布

(8)式的  $g(n)$  称为畴尺寸分布函数. 虽然  $\alpha$  大的畴运动总比  $\alpha$  小的快, 但  $g(n)$  中的  $\beta$  的大小会改变不同  $\alpha$  值的畴对慢极化电流  $I_\alpha$  的相对贡献. 最小的畴  $\alpha = 1$ , 其贡献的电流为  $I_1$ , 最大的畴  $\alpha = M$ , 其贡献的电流为  $I_M$ . 图4示出比值  $I_M/I_1$  在不同的  $\beta$  中随时间的变化. 当  $\beta \geq 0$  时(8)式的分布使最大的畴贡献的  $I_M$  总比最小的畴贡献的  $I_1$  大很多. 其他  $\alpha$  值的畴的比值  $I_\alpha/I_1$  在  $I_M/I_1$  与  $I_1/I_1 = 1$  之间. 当  $\beta \leq -1$  时  $I_M/I_1$  总比 1 小很多, 比值  $I_\alpha/I_1$  在  $I_M/I_1$  与 1 之间, 这时小畴贡献的  $I_\alpha$  总是相对地较大.

有趣的是  $\beta$  值在  $-0.5$  左右的情况, 图4表明当时间  $t$  不大时 ( $I_M/I_1$ )  $< 1$ , 而  $t$  较大时 ( $I_M/I_1$ )  $> 1$ , 其他的比值  $I_\alpha/I_1$  也有类似情况. 其实,  $\beta \leq -0.5$  的时候都会出现类似情况. 但是图4中只给出  $t \geq 1\mu\text{s}$  的曲线. 因为现在观察效应的时间可持续超过  $200\mu\text{s}$ , 当  $t < 1\mu\text{s}$  时的情况是很复杂的. 这涉及到在  $t = 0$  开始, 外场  $E$  使电极向晶体注入电荷  $2Q$  需要时间, 快效应的影响也未完全消除.

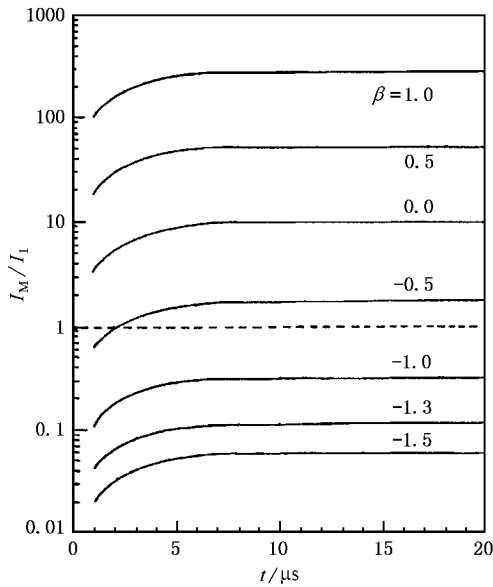


图4 不同大小的畴对极化电流的相对贡献

在研究慢弛豫的衰减过程时,时域谱学方法给出的自由弛豫出现衰减函数  $\exp(-\sqrt{t/\tau})$ ,它导致慢极化电流在  $t \rightarrow 0$  时发散<sup>[3]</sup>.历史上研究快弛豫时也出现过类似的矛盾.早在1913年德拜研究极性分子的旋转布朗运动后就发现德拜平台的困难,从理论上断言水对可见光是不透明的.这个矛盾直到20世纪80年代才初步得到解决.其原因是早期略去了分子的旋转布朗运动中的惯性<sup>[6]</sup>,因此,前面一开始就引入了铁电极化子运动的惯性质量  $m$ .这就保证了在  $t \rightarrow 0$  时慢极化电流发散的困难不再出现.

因为总是大  $\alpha$  的畴在  $t = t_m$  时先到达  $x_\alpha = L$ ,故由图4可以看出当  $\beta > 0$  时,图2的短划线慢效应在  $t = t_m$  的右侧将迅速下降到零.此时慢  $U(t)$  曲线

将变成前沿宽后沿陡的窄脉冲,而一般地快  $U(t)$  实线总是前沿陡后沿宽的.

## 5 讨 论

早在20世纪50年代研究铁电自发极化电矩的开关效应在技术上应用的可能性时,就已在钛酸钡单晶中观察到图2形式的两种  $U(t)$  讯号,称为电畴的脉冲反转<sup>[7]</sup>.当时虽积累了若干经验数据,但随着应用价值的失落,这方面的研究中止了.当时并未意识到这涉及物理学中非马尔可夫过程的慢效应新问题.直到1989年,Riege等<sup>[8]</sup>指出了铁电阴极发射的重大技术应用前景后,才重新引起了有关的研究热潮<sup>[9]</sup>.目前,高介电常量和压电性的体积效应,以及表面电子发射,成为铁电体应用的两个同样重要的方面.铁电发射的极强的电子束可用于加速器,平面显示,自由电子激光器,X射线和微波源,高功率开关等.但是,国外的这些研究仍与20世纪50年代一样,只注意到工艺技术和经验的积累,未深入作为物理学基础问题来处理.

在图1中为叙述方便,假设了  $x = 0$  的电极向晶体注入了正电荷  $2Q$ .实际上,一般情况下应是  $x = L$  的金属电极向晶体注入负电荷  $(-2Q)$ .这时,图1中点线画出的球内出现的是尾对尾电畴端面贡献的  $2n$  个负的铁电极化子.它们在电场  $E$  的作用下朝  $(-x)$  方向运动.当到达  $x = 0$  后,  $2n$  个电子就离开晶体以保持铁电性的稳定.因此,在铁电屏蔽理论<sup>[1]</sup>基础上发展起来的铁电极化子动力学理论涉及铁电发射的基本物理过程.只有注意到过程的非马尔可夫性质,许多观察到的现象才能得到合理解释.

[1] J. D. Li, Z. Q. Li, X. L. Lu, H. Shen, *Acta Phys. Sin.*, **49** (2000), 160 [in Chinese] 李景德、李智强、陆夏莲、沈 韩, *物理学报*, **49** (2000), 160.

[2] Min Chen, J. D. Li, W. Q. Cao, *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, **37** (1998), 30 [in Chinese] 陈 敏、李景德、曹万强, *中山大学学报*, **37** (1998), 30.

[3] J. D. Li, M. Chen, F. Zheng, Z. H. Zhou, *Sci. Chin. (Series A)*, **26** (1996), 1044 [in Chinese] 李景德、陈 敏、郑 凤、周镇宏, *中国科学(A辑)*, **26** (1996), 1044.

[4] Z. Z. Li, *Solid Theory* (Higher Education Press, Beijing, 1985) [in Chinese] 李正中, *固体物理* (高等教育出版社,北京,1985).

[5] J. D. Li, W. Q. Cao, J. D. Liu, Z. M. Xiao, *Acta Phys. Sin.*, **47** (1998), 1548 [in Chinese] 李景德、曹万强、刘俊刁、肖忠模, *物理学报*, **47** (1998), 1548.

[6] J. McConnell, *Rotational Brownian Motion and Dielectric Theory* (Academic Press, London, 1980).

[7] W. J. Merz, *Phys. Rev.*, **95** (1954), 690; *J. Appl. Phys.*, **27** (1956), 938.

[8] H. Riege, H. Gundel, E. J. N. Wilson, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **34** (1989), 193.

[9] M. Miyake, S. Ibuka, K. Yasuoka *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997), 6004.

# DYNAMICS THEORY OF FERROELECTRIC POLARONS<sup>\*</sup>

LI ZHI-QIANG CHEN MIN SHEN WEN-BIN LI JING-DE

( *Department of Physics , Zhongshan University , Guangzhou 510275 , China* )

( Received 8 April 2001 ; revised manuscript received 22 June 2001 )

## ABSTRACT

Dynamics theory of ferroelectric polarons , which was developed from the shielding theory of ferroelectricity , is used to explain the polarization switch of ferroelectricity . The theoretical results are well consistent with the experimental results of TGS crystal . Based on this theory , the basic physics process of electron emissions from ferroelectricity can be studied .

**Keywords** : ferroelectric polarons , polarization switch , slow polarization effect

**PACC** : 7780F

---

<sup>\*</sup> Project supported by the Science Startup Foundation for Young Teachers of Zhongshan University , China ( Grant No.99-019-429304 ) .