

关于铁电相变的一个唯象讨论

艾树涛 王春雷 钟维烈 张沛霖

(山东大学物理系, 济南 250100)

(2000 年 11 月 27 日收到)

从不可逆过程热力学的角度研究了铁电相变中的不可逆性. 一级铁电相变中的热滞及铁电体的畴结构, 可以在最小熵产生原理的基础上得到说明. 并得出结论, 热滞并不是一级铁电相变体系的内禀性质, 体系表面的有限性与热滞是有关的.

关键词: 热滞, 畴构型, 不可逆性, 最小熵产生

PACC: 4460, 0570F, 6550

1 引 言

众所周知, 关于铁电相变的热力学唯象理论已由 Ginzburg^[1,2] 和 Devonshire^[3-5] 建立起来(后来, Kittle^[6] 将其推广至反铁电体). 因此, 有时这个理论又被称作 Ginzburg-Devonshire 理论或干脆简称 Devonshire 理论(因为后者的工作更接近于现在的表述形式). 从本质上来说, 它是建立在 Landau 有序相变理论基础之上的一种平衡相变理论. Landau 理论一开始只是用来处理连续相变(一般是二级相变), 经过适当的推广后, 也可以用来处理一级相变, 就像上面 Devonshire 理论在铁电领域所作的那样. 关于 Devonshire 理论处理铁电相变的详细情形, 可以参阅有关专著^[7].

Devonshire 理论能够较好地描述铁电相变, 并建立各个热力学量与弹性吉布斯自由能展开式中有关系数的关系. 不过, 在针对一级铁电相变的处理过程中, 仍暴露出它作为平衡态热力学理论的局限性. 一级铁电相变的特征之一是存在“热滞”, 即相变实际发生的温度总是滞后于居里温度 T_C . 这很明显是不可逆过程; 虽然 Devonshire 理论能够给出热滞的最大范围 ΔT , 但却不能描述此不可逆过程. 本文尝试从不可逆过程热力学的角度进行讨论, 并得出若干有意义的结果.

2 理论分析

Devonshire 理论在解释一级铁电相变的“热滞”时, 把之归因于居里温度 T_C 附近存在一系列亚稳

态, 而亚稳态与相应的平衡态之间存在势垒. 这些亚稳态及由其构成的不可逆过程是不可能由平衡态热力学进行完全描述的. 在不可逆热力学中, 通常所称的“亚稳态”和平衡态都可归结为一种态, 即定态. 当系统到达定态, 其熵产生率(或称“熵源强度”)达到最小, 满足最小熵产生原理^[8]. 对于孤立系统这个特例来讲, 定态就是平衡态, 熵产生率的最小值就是零. 而对于某一发生铁电相变的系统来讲, 由于其为开放系统, 在 T_C 附近各个定态的最小熵产生率不会为零, 而因系统内存在不可逆过程, 是大于零的.

我们在此仅需讨论始终偏离平衡态不远的不可逆过程. 并且假定各个局域热力学量满足热力学第一定律, 在系统处于机械自由($dX_i = 0$)的情况下, 有

$$Tds = du - E \cdot dD - \mu dn, \quad (1)$$

其中, T, E, D 分别为系统某一小体积内的温度、电场强度和电位移, s, u, μ, n 分别为此小体积内的熵密度、内能密度、化学势(1mol 物质的吉布斯自由能)和摩尔数密度.

(1) 式两边对时间 t 求偏导, 有

$$T \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\partial u}{\partial t} - E \cdot \frac{\partial D}{\partial t} - \mu \frac{\partial n}{\partial t}, \quad (2)$$

可以写作

$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial t} &= \frac{1}{T} \left[\frac{\partial u}{\partial t} - E \cdot \frac{\partial D}{\partial t} - \mu \frac{\partial n}{\partial t} \right] \\ &= -\frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_u - \frac{E}{T} \cdot \mathbf{J}_p + \frac{\mu}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_n, \quad (3) \end{aligned}$$

其中, $\mathbf{J}_u, \mathbf{J}_p, \mathbf{J}_n$ 分别为能流密度矢量、极化电流密度矢量(形式上)和物质流密度矢量.

在得到上式的过程中, 应用了如下关系:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_u = 0, \quad (4)$$

$$\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \frac{\partial (\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P})}{\partial t} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} = \mathbf{J}_p, \quad (5)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_n = 0. \quad (6)$$

各式分别代表能量守恒、电荷守恒及物质守恒。 \mathbf{J}_u 包括三部分:由热传导即热流所引起的能流,由电荷输运所引起的能流,由物质输运所引起的能流.这可表示为

$$\mathbf{J}_u = \mathbf{J}_q + \phi \mathbf{J}_p + \mu \mathbf{J}_n, \quad (7)$$

其中 \mathbf{J}_q 为热流密度矢量, ϕ 为电势,且满足

$$\mathbf{E} = -\nabla \phi, \quad (8)$$

那么,可进一步得到

$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial t} &= -\frac{1}{T} [\nabla \cdot \mathbf{J}_q + \nabla \cdot (\phi \mathbf{J}_p) + \nabla \cdot (\mu \mathbf{J}_n)] \\ &\quad - \frac{\mathbf{E}}{T} \cdot \mathbf{J}_p + \frac{\mu}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_n \\ &= -\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{J}_q}{T} \right) + \mathbf{J}_q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \nabla \cdot \left(\frac{\phi}{T} \mathbf{J}_p \right) \\ &\quad + \phi \mathbf{J}_p \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \nabla \cdot \left(\frac{\mu}{T} \mathbf{J}_n \right) + \mu \mathbf{J}_n \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \\ &\quad + \mathbf{J}_p \cdot \frac{\nabla \phi}{T} + \frac{\mu}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_n \\ &= -\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{J}_q + \phi \mathbf{J}_p}{T} \right) + \mathbf{J}_q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \mathbf{J}_n \cdot \nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) \\ &\quad + \mu \mathbf{J}_n \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \mathbf{J}_p \cdot \nabla \left(\frac{\phi}{T} \right) \\ &= -\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{J}_q + \phi \mathbf{J}_p}{T} \right) + \mathbf{J}_q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \\ &\quad + \mathbf{J}_p \cdot \nabla \left(\frac{\phi}{T} \right) - \frac{\mathbf{J}_n}{T} \cdot \nabla \mu. \end{aligned} \quad (9)$$

如果定义一个熵流密度矢量

$$\mathbf{J}_s = \frac{\mathbf{J}_q + \phi \mathbf{J}_p}{T}, \quad (10)$$

(9)式可写为

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s = \sigma_s, \quad (11)$$

其中

$$\sigma_s = \mathbf{J}_q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \mathbf{J}_p \cdot \nabla \left(\frac{\phi}{T} \right) - \frac{\mathbf{J}_n}{T} \cdot \nabla \mu \quad (12)$$

是局域熵产生率.(11)式称作局域熵平衡方程.

3 对球对称体系的讨论

(12)式可重新写作

$$\begin{aligned} \sigma_s &= \mathbf{J}_q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \mathbf{J}_p \cdot \nabla \left(\frac{\phi}{T} \right) - \frac{\mathbf{J}_n}{T} \cdot \nabla \mu \\ &= -\frac{1}{T^2} \mathbf{J}_q \cdot \nabla T + \mathbf{J}_p \cdot \left(-\frac{\phi}{T^2} \nabla T + \frac{1}{T} \nabla \phi \right) \\ &\quad - \frac{\mathbf{J}_n}{T} \cdot \nabla \mu. \end{aligned} \quad (13)$$

我们知道,铁电相变前后任何一种原子的数密度(摩尔数密度)都不会发生起伏,因为体系能够非常好地保持为晶态结构(极为有序的结构).故 \mathbf{J}_n 作为宏观的物质流矢量,应恒等于零,即

$$\mathbf{J}_n \equiv 0. \quad (14)$$

那么,

$$\sigma_s = -\frac{1}{T^2} \mathbf{J}_q \cdot \nabla T + \mathbf{J}_p \cdot \left(-\frac{\phi}{T^2} \nabla T + \frac{1}{T} \nabla \phi \right). \quad (15)$$

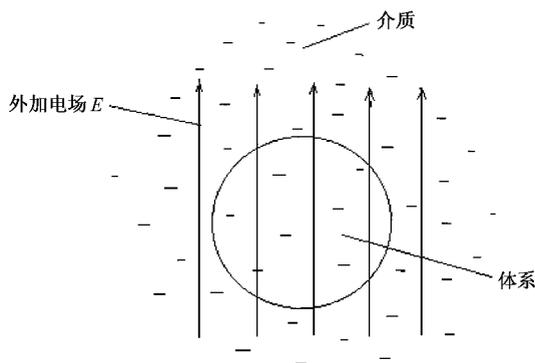


图1 一个用于讨论的球对称体系

我们来考虑一个特殊形状的体系.球对称体系比较容易分析,尤其是便于数学处理(见图1).如果体系被置于均匀介质中,那么体系的温度分布 $T(r)$ 仅是 r 的函数(我们在此姑且不考虑体系材料的晶体结构及微结构的影响),其中 $r = |r|$.那么

$$\nabla T = \nabla T(r) = \frac{\partial T}{\partial r} \mathbf{e}_r, \quad (16)$$

其中 \mathbf{e}_r 为一径向单位矢量. ∇T 将背离球心(加热时)或指向球心(冷却时); \mathbf{J}_q 将指向球心(加热时)或背离球心(冷却时).故(15)式右边的第一项恒为正,这符合 $\sigma_s \geq 0$.

我们知道,电势 ϕ 一般可以任意选取,这可在(9)式中协调起来(因为熵的绝对数值一般讲来是没有意义的).为了使我们的讨论有意义,不妨假定 ϕ 恒大于零

$$\phi > 0, \quad (17)$$

实际上, ϕ 的符号可由分析相变前后体系有序度的

变化而得到确定. 在升温过程中, J_q 为负(假定指向闭和曲面的外侧为正), D 减小, 体系的有序度减小, S 增加, $J_p = \frac{\partial D}{\partial t}$ 为负(若选择一个合适的单位矢量, D 能够恒为正, 因为 D 不是流矢量), J_s 为负, 由(9)(10)式可判断出 ϕ 为正; 在降温过程中, J_q 为正, D 增大, 体系的有序度增大, S 减小, J_p 为正, J_s 为正, 由(9)(10)式同样可判断出 ϕ 为正(见图2). 考虑一个简单情况, ϕ 为常量, 则

$$E = -\nabla\phi = 0, \quad (18)$$

$$\sigma_s = -\frac{1}{T^2} J_q \cdot \nabla T - \frac{\phi}{T^2} J_p \cdot \nabla T. \quad (19)$$

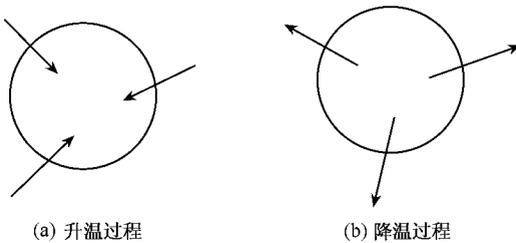


图2 升降温过程中, 各流矢量的方向示意图

由于体系是一个非均匀体系, 并且表面层的温度最先变化, 故相变最先在表面层发生. 对于一级铁电相变, 由于 $J_p = \frac{\partial D}{\partial t}$ 在居里温度处趋于无穷, 故 ∇T 趋于零. 这是因为最小熵产生原理不允许处于定态的体系具有无穷大的局域熵产生率. 表面层的 ∇T 趋于零意味着表面层的温度倾向于不变, 而体系内部的温度倾向于迅速变化, 以便减小 ∇T (表面层的温度不可能向相反方向变化). 这都需要体系通过表面层从(或向)周围介质吸收(或放出)更多的热量, 介质的温度必须变化以高于(或低于)居里温度, 也只有如此, 相变才会在体系内部发生. 这导致热滞(在实验中, 人们通常是用介质的温度来衡量体系的温度). 很明显, 体系表面的形状和大小对这种过程是有影响的, 若体系具有较大的比表面, 无疑热滞将会减小. 更甚者, 若有限体系具有极大的比表面, 热滞则可忽略. 这说明, 热滞并不是一级铁电相变体系的内禀性质.

对于二级铁电相变, 居里温度处 J_p 并不趋于无穷, ∇T 则不需趋于零. 按照与前面相类似的分析, 可知没有热滞.

另一个可能导致热滞的因素是应力. 一级铁电相变总是伴随着体系体积的突变, 体系内部在发生相变时需克服表面层(此处先发生相变)的束缚, 这样可能会造成推迟. 二级铁电相变不存在这个问题. 但遗憾的是, 由于应力、应变都是二阶张量, 不好简单地在(1)–(7)式中进行处理.

为满足 $\sigma_s \geq 0$ (19)式右边第二项 $-\frac{\phi}{T^2} J_p \cdot \nabla T$ 必须为正, 并且最小熵产生原理使得它取最小值. 如果体系中有几个可能的自发极化方向, 当体系由高温相(大多数情形下为顺电相)向低温相(铁电相)转变时, P 必须取一个合适的方向(因为 $J_p = \frac{\partial D}{\partial t} = \frac{\partial P}{\partial t}$). 体系中各处 ∇T 的方向是变化的, 因此各处 P 的方向也不会是同一个方向. 这意味着体系(就算是单晶)应该被分成许多畴. 单畴一般是不稳定的. 应该强调的是, 我们得出此结论的角度与他人相比是不同的(一般是从最低自由能的角度解释)^[9, 10].

若 ϕ 不是常量, 则(19)式右边会多一项

$$\frac{1}{T} J_p \cdot \nabla\phi = -\frac{1}{T} J_p \cdot E,$$

这使问题变得相当复杂, 有待进一步研究.

4 结 论

我们考虑了平衡态热力学没有考虑的时间因素, 能大概描述铁电相变尤其是一级铁电相变中的不可逆性. 但为以上的不可逆过程建立严格、详尽的热力学唯象理论仍是相当困难的.

我们得出结论, 热滞并不是一级铁电相变体系的内禀性质, 尽管热滞与 D 在相变点的不连续性有关, 但体系表面的有限性也是一个影响因素.

对于一个铁电体系来讲, 单畴构型比起多畴构型是不稳定的. 本文从与其他文献不同的角度解释了铁电体系(铁电体)分畴的现象.

- [1] V. L. Ginzburg , *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* , **15** (1945) , 739.
- [2] V. L. Ginzburg , *Zh. Eksp. Tero. Fiz.* , **19** (1949) , 36.
- [3] A. F. Devonshire , *Phil. Mag.* , **40** (1949) , 1040.
- [4] A. F. Devonshire , *Phil. Mag.* , **42** (1951) , 1065.
- [5] A. F. Devonshire , *Adv. Phys.* , **3** (1954) , 85.
- [6] C. Kittel , *Phys. Rev.* , **82** (1951) , 729.
- [7] M. E. Lines , A. M. Glass , *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Clarendon Press , Oxford , 1977) , Chapter 3.
- [8] I. Prigogine , *Bull. Acad. Roy. Belg. Cl. Sci.* , **31** (1954) , 600.
- [9] E. G. Fesenko *et al.* , *Ferroelec.* , **100** (1989) , 195.
- [10] R. W. Cahn , *Adv. Phys.* , **3** (1954) , 363.

A PHENOMENOLOGICAL DISCUSSION ABOUT FERROELECTRIC PHASE TRANSITION

AI SHU-TAO WANG CHUN-LEI ZHONG WEI-LIE ZHANG PEI-LIN

(Department of Physics , Shandong University , Jinan 250100 , China)

(Received 27 November 2000)

ABSTRACT

The irreversibility of ferroelectric phase transition has been studied by using irreversible thermodynamics. Heat stagnation of the first-order ferroelectric phase transition and polydomain configuration of ferroelectrics can be explained on the basis of the principle of minimum entropy production. A conclusion has been derived that the heat stagnation is not an intrinsic property of a system in which a first-order ferroelectric phase transition arises. The finiteness of the system's surface is connected with the heat stagnation.

Keywords : heat stagnation , domain configuration , irreversibility , minimum entropy production

PACC : 4460 , 0570F , 6550