

# 钙钛矿结构中的简谐子软模\*

李智强 陆夏莲 陈敏 何山 李景德

(中山大学物理系, 广州 510275)

(2001 年 8 月 26 日收到; 2001 年 9 月 26 日收到修改稿)

利用复合空间型方法, 在自由边界条件下解出了钙钛矿结构有限尺寸晶体的简谐振动方程. 计算结果给出了收敛的简谐子谱分布, 并发现了许多简谐子软模. 用这些软模花样说明了钛酸钡晶体冷却时发生具有  $a$  畴和  $c$  畴结构的铁电相变. 理论表明铁电相变过程涉及屏蔽电荷的激发及其在界面的缓慢扩散, 以最后得出各个电畴内部的均匀自发极化.

关键词: 晶格动力学, 简谐子, 软模, 钛酸钡

PACC: 6310, 6320

## 1. 声子和简谐子

在固体理论中附加循环边界条件, 用空间群理论取得了重大成果. 对于晶格振动, 得到以波矢、频率和模花样为标记的声子的图像. 在铁电相变中软模声子概念的出现, 是固体理论的重大进步<sup>[1]</sup>.

早期引入循环边界条件的目的在于降低宏观体系中微观运动的自由度以求解. 近代计算机技术的发展缓解了大自由度问题的困难, 从而可不必人为附加此种条件. 一个孤立晶体中也客观存在原子的热运动, 这时体系的边界是自由的. 在自由边界条件下解出的晶体中原子热运动的基元称为简谐子 (harmonic)<sup>[2]</sup>. 它也是简谐振动, 但凭空间型、频率和模花样为标记, 不再出现波矢的概念. 将简谐子模作三维傅里叶展开, 可以得到声子. 但由声子不能得到简谐子, 因为后者和晶体的外形边界有关, 而前者是没有边界的. 声子和简谐子在频谱分布和模花样等各方面的性质存在很大差别.

对单原子晶体的简谐子问题, 可用分子振动的对称坐标方法降低自由度求解<sup>[2]</sup>. 在双原子和多原子晶体中出现自对称和反自对称坐标的困难, 要引入复合空间型的概念才能求解<sup>[3]</sup>. 对自由边界单原子和双原子晶体的数字计算得出三点重要结果: 1) 保持体系外形对称性不变条件下所含原子数目依

某种规则增大时, 各种定量计算结果和谱分布函数很快收敛, 从而可足够精确地外推到具有宏观尺度晶体的值. 2) 在小自由度出现的有某种特征的简谐子模花样都能在大自由度时找到; 通常只有这些模才表现出具体物理意义. 自由度增至太大时新出现的花样只反映了热运动的复杂性. 3) 体系中不同原子的质量差别足够大时, 振动频谱分裂为三支, 其中出现两个禁区. 低频支以重原子振动为主, 高频支以轻原子振动为主, 中频支显得轻重原子都在振动.

理论和实验证明, 铁电相变中晶体边界起着决定性作用<sup>[4]</sup>. 一个孤立晶体自然冷却时也会发生相变, 这时体系的边界也是自由的, 故在自由边界条件下研究铁电相变过程中的简谐子模有重要意义. 下面以钙钛矿结构为例的计算表明, 关于简谐子的上述三点结论仍正确.

## 2. 振动方程

在有限尺寸空间画出一个简单立方格子, 格点的最近邻距记为  $a$ , 依直角坐标系  $(x, y, z)$  由正到负次序将各格点标号为  $(n_x, n_y, n_z)$

$$n_x = 1, 2, \dots, (N = 4n + 1);$$

$$n_y = 1, 2, \dots, (N = 2n + 1), \quad (1)$$

$n_z = 1, 2, 3, \dots$ , 在  $(n_x, n_y, n_z)$  = (偶偶偶) 位上安置一个 A (Ca, Sr, Ba, Ra, 或 Pb 等) 原子, (奇奇偶) 位上安置一

\* 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.

个 Ti 原子, (偶奇偶)、(奇偶偶)和(奇奇奇)位上各安置一个 O 原子, 其余格点上不安置原子, 于是得到一个钙钛矿结构晶体, 并且  $n$  增大时体系很快趋向于  $\text{ATiO}_3$  的化学配比. 例如当  $n = 8$  时, A 原子只缺少 0.35%, O 原子只多了 0.25%. 此时体系共含 11569 个原子, 外形尺寸约为  $7\text{nm} \times 7\text{nm} \times 3.5\text{nm}$ , 已是现代工艺可及的尺度. 用复合空间型理论<sup>[3]</sup>降低自由度后, 现代一般计算机解决  $n = 8$  体系的振动问题已无困难.

设体系中第一近邻 Ti—O 作用恢复力系数为  $f$ , 第二近邻 A—O 和 O—O 键长力系数为  $k$  和  $g$ , 这三种键长确定后晶体的结构完全确定, 故再无其他恢复力系数<sup>[5]</sup>. 设 (A, Ti, O) 原子的质量为  $(m_1, m_2, m_3)$ , 令

$$E = (m_1 m_2 m_3)^{1/2} / a^2 f, \quad (2)$$

$$K = k/f, \quad G = g/f,$$

设 ( , , ) 位上原子的质量为  $M$ , 振动位移为

$$\begin{cases} x = (A / \sqrt{M}) \exp(-i t), \\ y = (B / \sqrt{M}) \exp(-i t), \\ z = (C / \sqrt{M}) \exp(-i t), \end{cases} \quad (3)$$

经繁琐的推导后, 可写出体系振动的本征方程为

$$FV = EV, \quad (4)$$

其中  $V$  为由 (A, B, C) 等元素组成的具有

$$N_T = 60n^3 + 60n^2 + 18n + 3 \quad (5)$$

行的列矩阵.  $N_T \times N_T$  方阵  $F$  的元素中只含  $K$  和  $G$  两个未知的理论参数. 由化学知识及分子振动的大量具体计算经验<sup>[6]</sup>, 可以断言

$$1 > K \gg G > 0. \quad (6)$$

计算证明, (6) 式成立时除平移和旋转外,  $(N_T - 6)$  个本征值  $E$  均为正值, 体系的振动可以稳定.

体系有对称面 ( $xy, yz, zx, d$ ), 可用  $xy$  将解分为对称支  $^+_xy$  和反对称支  $^-_xy$ . 类似地可分出  $^+_yz$  和  $^-_yz$  支. 体系点群为  $D_{4h}$ . 利用  $D_{2h} \subset D_{4h}$ , 可将  $F$  准对角化分为 ( $A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}, A_u, B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}$ ) 支. 利用  $d$  还可进一步分出 ( $A_g^+, B_{1g}^+, A_u^+, B_{1u}^+$ ) 支, 例如

$$A_g^+ = A_g, B_{1g}^+ = B_{1g}, A_u^+ = A_u, B_{1u}^+ = B_{1u} \quad (7)$$

等. 这时, 自由度降至  $(N_T/16)$ . 但复合空间型理论证明 ( $B_{2g}, B_{3g}, B_{2u}, B_{3u}$ ) 支不能再约化, 自由度为  $(N_T/8)$ .

### 3. 简谐子谱分布

图 1 示出钛酸锶晶体的归一化谱分布函数

$\phi(E)$ ,

$$\int_0^{E_m} \phi(E) d(E/E_m) = 1, \quad (8)$$

$E_m$  为最大本征值,  $n = 4$  和 5 的  $\phi(E)$  只有细节的差别. 当  $n > 5$  ( $N_T > 9093$ ) 时, 分布曲线的变化更小, 两个禁区的位置已基本确定. 图 2 实线示出  $E_m$  随  $n$  增大而收敛于 43.90 的趋势. 计算时为了方便, 用原子量代替了原子质量, 故正确的  $E_m$  值还要乘以比例常数. 设低频模个数为  $N_L$ , 中频模个数为  $N_M$  个, 高频模个数为  $(N_T - N_L - N_M)$  个, 图 2 短划线示出  $n$  增大时

$$(N_L/N_T) \rightarrow 0.40020 \quad (9)$$

的趋势, 类似地  $(N_M/N_T)$  收敛于 0.12075. 可见只要得出  $n = (2, 3, 4, 5)$  的数据, 就能用外推法得到足够精确的具有宏观尺度的晶体的理论结果.

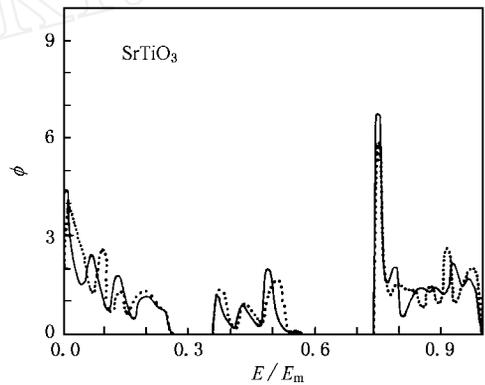


图 1 钛酸锶晶体的简谐子谱分布 .....为  $n = 4$ , ——为  $n = 5, K = 0.500, G = 0.001$

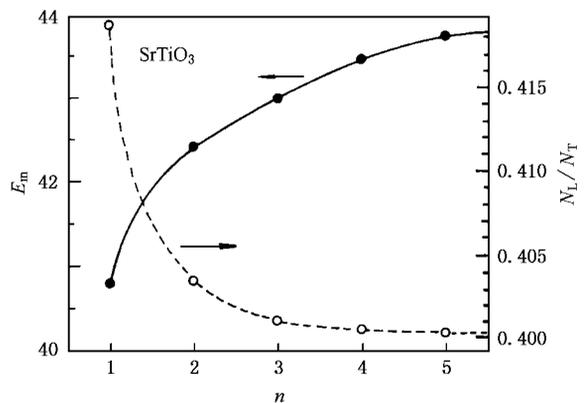


图 2 计算结果的收敛性 ——为  $E_m$  与  $n$  的关系, - - - 为  $N_L/N_T$  与  $n$  的关系,  $K$  和  $G$  值同图 1

图 3 示出  $\text{CaTiO}_3, \text{BaTiO}_3$  和  $\text{RaTiO}_3$  的简谐子谱

分布. 前两者晶体在足够高的温度下和室温  $\text{SrTiO}_3$  都有钙钛矿结构. 从化学性质看,  $\text{RaTiO}_3$  也可能存在类似结构. 因为 Ca 和 Ti 原子质量相差不够大, 其中低频三支频谱未能完全分开, 故  $\phi(E)$  不出现禁区. 在 NaCl 结构型晶体中, 因 K 和 Cl 的原子质量相近, 也出现类似情况.  $\text{BaTiO}_3$  和  $\text{SrTiO}_3$  的谱分布都各分为三支. Ra 和 Ti 的原子质量相差特别大, 故图 3 中  $\text{RaTiO}_3$  的中频支和低频支进一步又各分为两支, 使谱分布出现共 4 个禁区. 预期钛酸铅也会出现类似情况.

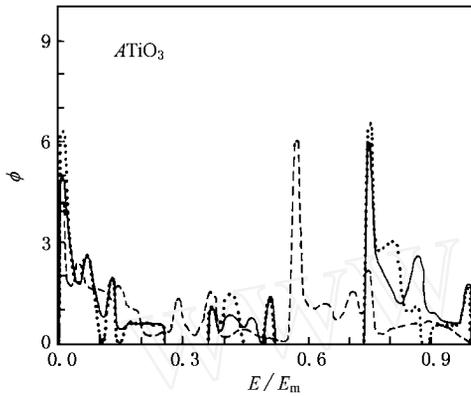


图3 钙钛矿结构晶体振动谱分布  $A = \text{Ca, Ba, Ra}$ , - - - 为  $\text{CaTiO}_3$ , — 为  $\text{BaTiO}_3$ , ..... 为  $\text{RaTiO}_3$ ,  $n = 5$ ,  $K$  和  $G$  值同图 1

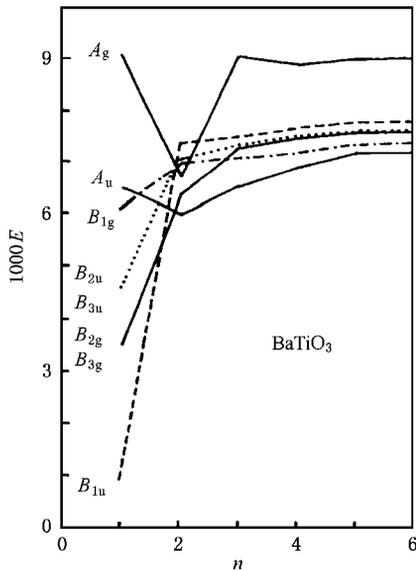


图4 非零最小本征值的收敛性  $K = 0.5000$ ,  $G = 0.0004$

当  $n$  足够大时, 对于  $(K = 0.5, G = 0.001)$ ,  $A$  位

为  $(\text{Ca, Ba, Ra})$  相应的  $E_m$  收敛于  $(38.93, 54.15, 69.44)$ . 为确切起见, 以下只讨论钛酸钡的理论结果, 图 4 示出其各空间型分支中非零最小本征值. 空间型记号的右上附标为同支中本征值由小到大的模的排列序号.  $(B_{1u}^1, B_{2u}^1, B_{3u}^1)$  为平移模,  $(B_{1g}^1, B_{2g}^1, B_{3g}^1)$  为旋转模, 均有  $E = 0$ . 体系对称性要求  $B_{2u}$  和  $B_{3u}$  支简并,  $B_{2g}$  和  $B_{3g}$  支简并. 图 4 表明  $n$  增大时各支的最小非零本征值也迅速收敛.

### 4. 简谐子软模

计算发现有一大批低频模当力系数满足

$$1 > K > 0.1, \quad 0.01 > G > 0 \quad (10)$$

时, 本征值与  $K$  无关而可写为

$$E = G, \quad (11)$$

为与  $n$  有关的常数. 当  $G$  减小时这些模的  $E$  与  $G$  成比例地减小而软化, 称之为简谐子软模. 例如  $B_{1u}^3$  ( $n = 1$ ) 有  $E = 18.05$ ,  $B_{1u}^2$  ( $n = 2$ ) 有  $E = 18.39$ . 表 1 给出钛酸钡中不同空间型的软模个数.

表 1 钛酸钡晶体的简谐子软模个数

$n$	$N_T$	$A_g$	$B_{1u}$	$B_{2u}$	$B_{3u}$	$A_u$	$B_{1g}$	$B_{2g}$	$B_{3g}$	总数
1	141	1	6	4	4	2	4	4	4	29
2	759	3	10	6	6	10	6	11	11	63
3	2217	2	19	11	11	17	15	19	19	113
4	4875	4	27	14	14	35	19	33	33	179
5	9093	3	40	22	22	48	34	46	46	261

宏观效应是微观运动的平均结果, 表现为简谐振动的热运动是微观运动. 传统晶格动力学将长声学支振动等同于宏观的弹性波, 违背了上述物理原则, 故声子的概念不能确切描述晶体中的热运动<sup>[5]</sup>. 在单原子和双原子晶体中曾找到三个简谐子模, 称为长应变模<sup>[2]</sup>, 其平均效应给出体系的最大长应变, 即沿某方向伸长而横向收缩的振动, 但它完全不同于宏观机械振动. 在钛酸钡中也可找到长应变模, 例如图 5(a) 的  $A_g^3$  ( $n = 1$ ), 其中始自原子平衡位置的短黑线的长度比例于 (3) 式等号右边第一个因子 (即振幅) 的绝对值, 相对于坐标系的方向代表正负值, 其平均效应表现出了体系沿  $z$  向伸长而横向收缩.  $A_g^7$  ( $n = 2$ ) 模也是长应变模, 但花样更复杂. 为了说明宏观效应, 只须作出小  $n$  值的模以求图形简化. 长应变模与晶体铁电相变时的自发应变有关, 但它不是软模.

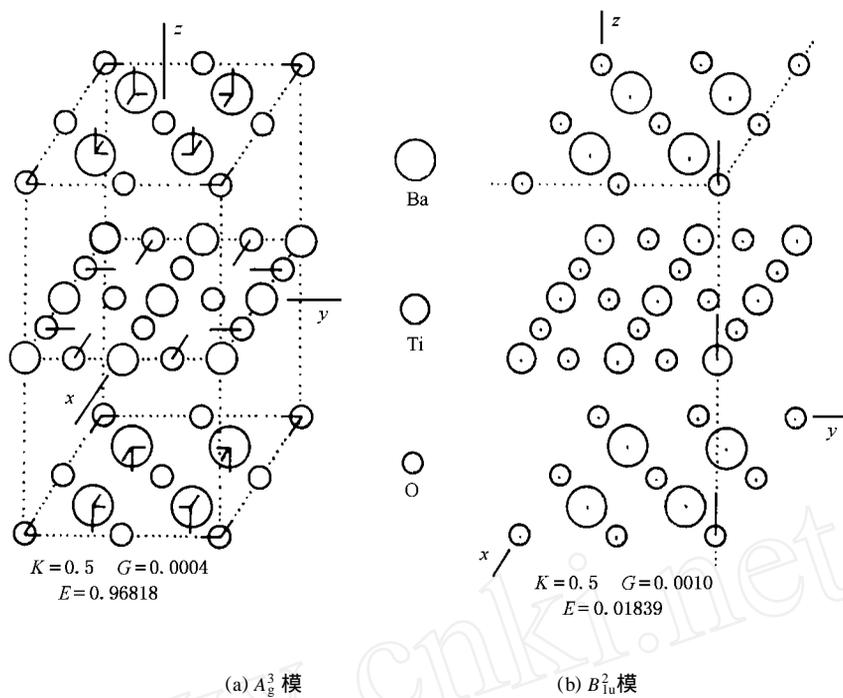


图5 立方钛酸钡的铁电模

图5(b)示出  $n=2$  的软模  $B_{1u}^2$ , 只画出第一象限的原子, 利用  $yz$  和  $zx$  坐标平面的对称操作以及  $xy$  平面的反对称操作即可得出体系的全部原子的位移花样. 图5(b)为避免图形重叠, 将平行于  $xy$  平面的三个原子面网之间的距离拉大至3.5倍作出.  $B_{1u}^2$  ( $n=2$ ) 软模特征为体系平行于  $z$  轴的4个棱上的原子有同向特大的  $z$  位移振幅(0.04043至0.04050). 其他原子则有较小的反向  $z$  位移(-0.00096至-0.00485). 至于  $x$  和  $y$  向振幅, 大部分原子为零, 其余都特别小( $\pm 0.00159$ 以下), 因此, 图5(b)的原子位移分量振幅若严格按比例作图, 则只有棱上三个原子(全体系有  $4 \times 5 = 20$  个原子)的  $z$  分量能够显示出来.

软模不是相变的起因, 但用软模描述相变十分方便. 传统晶格动力学用零波矢横光支声子软模描述铁电相变. 在这种模的振动中每个晶胞都提供相等的电偶极矩, 使晶体的自发极化是体积均匀的. 相变过程的时间用光支振动周期的尺度来衡量, 整个晶体各部分同步地迅速完成. 这个图像过于理想化和简单化.

图5(b)的简谐子软模描述的铁电相变过程显得更为细致和切合实际. 4个棱上的全部钛正离子的  $z$  向特大位移使相应的  $\pm z$  端面出现强烈电场, 它激发表面两端出现反向屏蔽电荷, 正是屏蔽电荷的电场造成有别于软模频率的极化, 接着是这些屏

蔽电荷沿表面的扩散以达到均匀的面积分布<sup>[4]</sup>, 最后造成体积均匀宏观自发极化. 这个逐步依次进行的过程须花很长的时间. 表1给出当  $n$  增大时  $B_{1u}$  软模的个数越来越多. 这些软模一般地表现为表面或体内某些平行于  $z$  轴的原子列上的原子有特大  $z$  分量振幅, 并且都朝正(或负)方向; 而其他原子列上的原子的振动位移振幅接近于零. 故  $n$  很大时大量的  $B_{1u}$  简谐子软模造成的是  $c$  畴结构的铁电相变. 类似地,  $B_{2u}$  ( $n$  很大) 和  $B_{3u}$  ( $n$  很大) 简谐子软模引起  $a$  畴结构的铁电相变. 此外, 这些模不必软化至零频率; 只要软化至其振动半周期长到足以激发正负屏蔽电荷, 即可产生铁电相变.

在单晶和陶瓷实验中都可观察到相变过程中正负屏蔽电荷的激发信号<sup>[7]</sup>. 最近, 作者专门设计的实验还直接测出了屏蔽电荷沿表面扩散达到均匀的稳定自发极化须花出人意外的很长时间<sup>[8]</sup>. 而一个自由晶体铁电相变中出现畴结构已是早就众所周知的事实. 铁电软模声子的概念不能解释这些现象. 铁电简谐子的理论和实验完全符合.

## 5. 讨论与结论

有限尺寸自由边界晶格动力学并不须作任何人为附加的假设或近似, 计算中涉及的力系数取值范围固定性地合理. 结果就能用简谐子软模的图像细致

地说明了钛酸钡由立方至四方对称的铁电相变过程. 从简谐子的空间型对称性考虑, 当  $n$  很大时, 表 1 列出的 ( $A_u, B_{1u}, B_{2g}, B_{3g}$ ) 软模都可以引发  $c$  畴结构的铁电相变; 而 ( $A_u, B_{2u}, B_{3u}, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}$ ) 软模都可以引发  $a$  畴结构的铁电相变. 当  $n$  足够大时, 这

些软模总个数约为总自由度的 2%. 根据 (2) 式, 键长力系数  $f$  增大或  $g$  减小就可使  $G$  减小以出现 (11) 式类型的简谐子软模, 引发铁电自发极化. 而  $A_g$  软模则给出相变时的自发应变.

- [1] Blinc R and Zeks B 1974 *Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics* (Amsterdam: North-Holland)
- [2] Li J D, Lu XL and Li J B 1992 *Sci. China A* **35** 70
- [3] Lu XL, Li J D, Li Z Q and Zhong XL 1999 *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni* **38** 27 (in Chinese) [陆夏莲、李景德、李智强、钟小丽 1999 中山大学学报 **38** 27]
- [4] Li J D, Li Z Q, Lu XL and Shen H 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 160 (in Chinese) [李景德、李智强、陆夏莲、沈 韩 2000 物理学报 **49** 160]
- [5] Li J D 1985 *Chin. Phys. Lett.* **2** 465
- [6] Wilson E B and Cross P C 1955 *Molecular Vibrations* (New York: McGraw-Hill)
- [7] Li J D, Chen M, Fang C D, Li Z Q and Lei D M 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 721 (in Chinese) [李景德、陈 敏、方传代、李智强、雷德铭 1999 物理学报 **48** 721]
- [8] Li Z Q, Chen M, Shen W B and Li J D 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2477 (in Chinese) [李智强、陈 敏、沈文彬、李景德 2001 物理学报 **50** 2477]

## The harmonon soft modes in a perovskite structure system \*

Li Zhi-Qiang Lu Xia-Lian Chen Min He Shan Li Jing-De

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

(Received 26 August 2001; revised manuscript received 26 September 2001)

### Abstract

By using the complex species method, the harmonic vibrational modes of finite crystals having perovskite structure with free boundary condition were obtained. The convergent distribution function of harmonon was given and many harmonon soft modes were found. These soft modes were used to explain the phenomenon that barium titanate crystal has the structure of  $a$  domain and  $c$  domain in ferroelectric phase transition when temperature is reduced. The theory indicated that the process of ferroelectric phase transition was involved in the excitation of screen charges and their slow diffusion on the interface, till the homogeneous spontaneous polarization appears within each electric domain.

**Keywords:** lattice dynamics, harmonon, soft modes, barium titanate

**PACC:** 6310, 6320

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