

Jahn-Teller 效应和 LiNbO_3 的 结构相变(II)*

吴 建 斌

浙江大学物理系, 杭州, 310027

王 志 成

上海交通大学应用物理系, 上海, 200030

1990 年 8 月 20 日收到

本文在文献[1]的基础上, 研究 LiNbO_3 中对称单元“Nb—Li—Nb”的静态 Jahn-Teller 畸变, 计算材料在相变点 ($T_c = 75^\circ\text{C}$) 处的热膨胀系数跳跃值, 结果定量与实验符合。

PACC: 6300; 6320K

一、引 言

文献[1]中假定, LiNbO_3 在 75°C 处的相变起因于类 Jahn-Teller 效应, 且与在 125°C 处的相变有密切的关系, 即 75°C , 125°C 处的相变分别对应于原胞沿 c 轴方向的收缩和膨胀。这两个相变点的分开, 主要起因于材料中 NbO_6 八面体的 Jahn-Teller 畸变。关于这一点, 尚须深入了解 NbO_6 的 Jahn-Teller 畸变的行为, 拟另文发表。实验上^[2-4]已经测量材料热膨胀系数随温度变化的曲线(见图 6), 发现在 75°C 相变点附近, 当体系降温通过临界点时, 沿 c 轴方向热膨胀系数突减; 在 125°C 处情况则相反, 且跃变值相近。实验还同时观测到在 75°C 处沿 b 轴方向热膨胀系数在降温过程中突增, 沿 a 轴方向无明显变化。但两者均未观测 125°C 处的行为。本文认为, 沿 c 轴方向热膨胀系数突变是由类 Jahn-Teller 畸变引起的, 而 b 轴方向的变化则是 c 轴方向变化的产物。从文献[1]的假定出发, 计算等价对称原胞“Nb—Li—Nb”的静态 Jahn-Teller 畸变, 利用它计算在相变点热膨胀系数的跃变值, 结果与实验相符。

二、模 型

LiNbO_3 在略去 NbO_6 八面体 Jahn-Teller 畸变时, 表现为 $R\bar{3}c$ 对称性, 其结构如图 1 所示。

* 国家自然科学基金部份资助的课题。

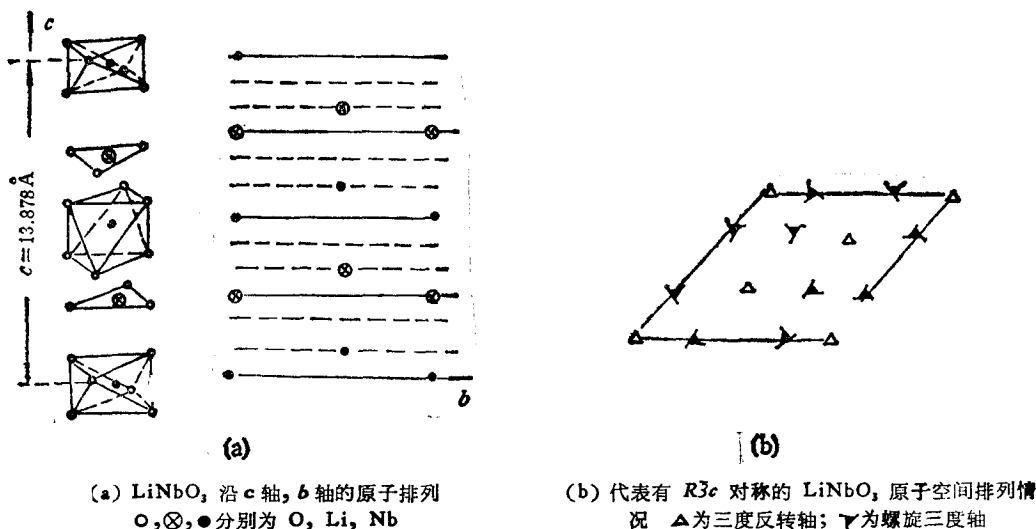


图 1

文献[1]中取如上图 1(a) 中 $c/2$ 长度为原胞, 并把 NbO_6 八面体、 LiO_3 用有效的点电荷 z_1, z_2 代替, 电子基态与其低激发态的混合, 导致原胞的类 Jahn-Teller 效应, 静态 Jahn-Teller 畸变势为

$$U_-(Q_s) = \frac{1}{2} \omega_s^2 Q_s^2 - |V_{s1s2}| |Q_s|, \quad (1)$$

式中 ω_s 为不考虑 Jahn-Teller 效应时原胞中关于 Q_s 模的振动频率, $Q_s = M(\xi_1 - \xi_2)$, M 为 Nb 原子的有效质量.

$$V_{s1s2} = ((z_1 e^2 \alpha') / \sqrt{6} M e) \frac{2\mu_1 + \alpha'}{(\alpha' + \mu_1)^2}, \quad (2)$$

ϵ 为材料介电常数; μ_1, μ_2 分别为有效 Nb 离子, Li 离子对电子的屏蔽因数.

$$\alpha'' = 2m_e(z_2 e^2) / \hbar, \quad \alpha' = 2m_e z_1 e^2 / \hbar.$$

(1) 式中对应的两个能量极小点分别为 $Q_{s1}^{(0)} \approx 2M|V_{s1s2}|/\omega_s^2$; $Q_{s2}^{(0)} \approx -2M|V_{s1s2}|/\omega_s^2$. 前者对应于原胞收缩, 后者对应于原胞膨胀. 假定材料在相变点热膨胀系数的跃变值与之相联系. 在 $T < 75^\circ\text{C}$ 时, 原胞的收缩能引起近傍“Nb—Li—Nb—Li—”链上的离子与原胞的离子间距缩短, 从而增加临近链的作用能. 为使系统能量极小, 势必引起临近链间距增加, 导致实验上观测到在 75°C 相变点处热膨胀系数沿 b 轴方向的跳变.

三、临界点 ($T_c = 75^\circ\text{C}, T > T_c$) 附近热膨胀系数沿 c 轴方向的变化

在临界点附近, 材料的热膨胀率主要由在该处软化的模决定. 因此, 只须研究 Q_s 随温度的变化情况. 对一个原胞而言,

$$V = \frac{1}{2} \omega'^2(T) Q_s^2 + \eta_0 q_s^3 - \alpha q_s^5 + \gamma' q_s^7, \quad (3)$$

式中 $Q'_i = Mq_i/\sqrt{4M}$, $q_i = (\xi_1 - \xi_2)$, $q_0 = q_i/L_0$,
 $\alpha = (ML_0^3/8)\omega''^2(T)$, $\gamma' = \eta_0 L_0^3$,

L_0 为原胞平衡长度。于是对一个原胞而言, 配分函数为

$$Z = \int_{-1}^{+1} \exp[-\beta(\alpha q_0^2 + \gamma' q_0^3)] dq_0. \quad (4)$$

令 $q_0 = \langle q_0 \rangle + \delta''$, 则

$$\begin{aligned} \alpha q_0^2 + \gamma' q_0^3 &= \alpha(\langle q_0 \rangle^2 + 2\langle q_0 \rangle \delta'' + \delta''^2) + \gamma'(\langle q_0 \rangle + \delta'')^3 \\ &\approx \alpha \langle q_0 \rangle^2 + \gamma' \langle q_0 \rangle^3 \\ &\quad + (\alpha + 3\langle q_0 \rangle \gamma') \left[\delta'' + \left(\alpha \langle q_0 \rangle + \frac{3}{2} \gamma' \langle q_0 \rangle^2 \right) / \right. \\ &\quad \left. (\alpha + 3\gamma' \langle q_0 \rangle) \right]^2 - \left(\alpha \langle q_0 \rangle + \frac{3}{2} \gamma' \langle q_0 \rangle^2 \right)^2 / (\alpha + 3\gamma' \langle q_0 \rangle), \\ \langle q_0 \rangle &= \int_{-1}^{+1} q_0 \exp[-\beta(\alpha q_0^2 + \gamma' q_0^3)] / Z dq_0 \approx \langle q_0 \rangle - \xi'', \end{aligned} \quad (5)$$

式中

$$\xi'' = \left(\alpha \langle q_0 \rangle + \frac{3}{2} \gamma' \langle q_0 \rangle^2 \right) / (\alpha + 3\gamma' \langle q_0 \rangle),$$

所以

$$\langle q_0 \rangle = -\frac{2}{3\gamma'} \alpha. \quad (6)$$

这里 $\alpha = \frac{1}{2} \frac{\omega''^2(T)}{4} M l^2 = \frac{l^2}{8} M \frac{4k_B c}{\delta'} (T - T_c)$, l 为氧八面体中两个氧三角形的间距。于是

$$\langle q_0 \rangle = -\frac{2}{3} \frac{M}{8} \frac{4k_B c}{\delta'} (T - T_c) / \eta_0 l, \quad (7)$$

c 为不同原胞振动耦合的三次方系数, δ' 则为原子所受的力常数。文献[1]算得

$$4k_B c / \delta' \approx \frac{4}{9} \frac{k_B}{2M l^2} \times 121.913.$$

用如下方法估算 η_0 (见图 2)。“1”、“3”两个 Nb 离子之间的作用能为

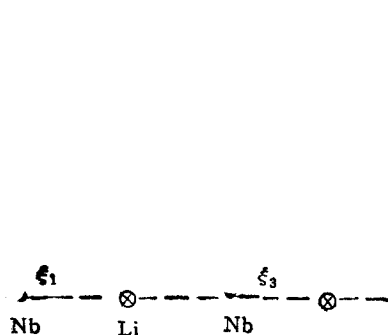


图 2
●, ⊗ 分别为 Nb, Li

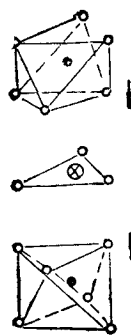


图 3 表示 LiNbO_3 原胞的收缩 图注同图 1

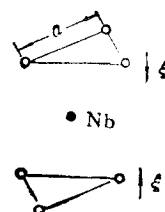


图 4 表示 NbO_6 八面体沿 c 轴收缩 图注同图 1

$$V_{\text{Nb-Nb}} = z_1 e^2 / |L_0 + \xi_3 - \xi_1|,$$

则

$$V_{\text{Nb-Nb}}^{(3)} = -\frac{1}{3!} \frac{6z_1^2 e^2}{L_0^4} q_3^3, \quad \eta_0 = -z_1^2 e^2 / L_0^4.$$

取 $L_0 = 6.938 \text{ \AA}^{[3]}$, $z_1 = 2.0^{[6]}$ 得

$$\begin{aligned} \Delta l / L_0 = \langle q_0 \rangle &= \frac{1}{12} \frac{121.931}{8.64 \times 2} \frac{L_0^3}{z_1^2 e^2} (T - T_c) \\ &= 2.13 \times 10^{-4} (T - T_c). \end{aligned} \quad (8)$$

即在 T_c 附近 ($T > T_c$), 热膨胀系数正比于 $(T - T_c)$, 且斜率为 2.13×10^{-4} . 图 6(a) 中, 在 T_c 附近 ($T > T_c$) 也给出相应的线性关系, 且斜率 $\approx 10^{-4}$, 与理论估算相近. 此曲线同时还给出相变点处原胞的收缩量为 $\Delta l = 9.81 \times 10^{-3} \text{ \AA}$. 模型中原胞的收缩量可作如下估算: 原胞的 Jahn-Teller 畸变值为

$$q_s^{(0)} = 4M |V_{s,12}| / \omega_s^2 M = \frac{2\sqrt{2}}{3} \frac{e^2}{a} (z_1 \alpha'^2 - z_2 \alpha''^2) / \omega_s^2 M,$$

取 $\omega_s^2 \approx \omega_s^2(\sigma = 0) = 8M V_{s,12}^2 / |E_{s1} - E_{s2}|$, 则

$$V_{s,12} Q_s^{(0)} \approx \frac{1}{2} |E_{s1} - E_{s2}|.$$

即就静态而言, Jahn-Teller 效应使原胞的能量降低 $|E_{s1} - E_{s2}|/2$. 另一方面, 为实现上述能量降低, 两个 NbO_6 八面体必须同时向中心 Li 原子收缩 (见图 3), 但这种收缩势必引起氧晶格的反抗, 当反抗所需的能量与 Jahn-Teller 畸变放出的能量相消时, 状态才稳定. 假定 NbO_6 八面体作如图 4 所示的形变: 两平行的 O 三角形同时向中心 Nb 收缩 ξ . 这样, 一个原胞中 Nb 离子就向中心 Li 靠近 3ξ .

在 NbO_6 八面体中, Nb 与 O 的作用势为

$$\begin{aligned} V_{\text{Nb}} &= -6kz_1 e^2 / [a^2/3 + (l/2 - \xi)^2]^{\frac{1}{2}} \\ &\approx -6kz_1 e^2 / [a^2/3 + l^2/4]^{\frac{1}{2}} - 3kz_1 l \xi / [a^2/3 + l^2/4]^{\frac{3}{2}}. \end{aligned}$$

对 Li 离子而言, 如果仅计及 NbO_6 八面体中最靠近 Li 的 O 原子的作用, 则

$$\begin{aligned} V_{\text{Li}} &= -2 \times 3kz_2 e^2 / [a^2/3 + (l - 2\xi)^2]^{\frac{1}{2}} \\ &\quad + 2z_1 z_2 e^2 / \left| \frac{3}{2} l - 3\xi \right|. \end{aligned}$$

同时, 在图 4 中, 由于两个 O 三角形靠近 2ξ 而引起的 O 原子作用能为

$$V_0 = 3[2k^2 e^2 / r_{AB} + k^2 e^2 / r_{AC}],$$

式中 $r_{AB} = \left[\frac{1}{2} a^2 + (l - 2\xi)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$, $r_{AC} = \left[\frac{4}{3} a^2 + (l - 2\xi)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$, k 为 O 原子有效电荷数. 于是

$$\begin{aligned} V_0 &\approx 3k^2 e^2 \left[2 / \sqrt{a^2/2 + l^2} + 1 / \sqrt{\frac{4}{3} a^2 + l^2} \right] \\ &\quad + 3k^2 e^2 \left[4l / \left[\frac{a^2}{2} + l^2 \right]^{\frac{3}{2}} + 2l / \left[\frac{4a^2}{3} + l^2 \right]^{\frac{3}{2}} \right] \xi. \end{aligned}$$

一个原胞有 4 个 O 八面体, 两个 Nb—O 八面体, 故考虑 Jahn-Teller 效应后, 总能量为

$$\begin{aligned}
 E = & E_0 + 12k^2e^2 \left[4l / \left(\frac{a^2}{2} + l^2 \right)^{3/2} + 2l / \left(\frac{4a^2}{3} + l^2 \right)^{3/2} \right] \xi \\
 & - 6kz_2e^2l\xi / \left(\frac{a^2}{3} + l^2 \right)^{3/2} - 6ke^2z_1l\xi / (a^2/3 + l^2/4)^{3/2} \\
 & + E_{J-T} + \left[6z_1z_2e^2 / \left(\frac{3}{2}l \right)^2 \right] \xi.
 \end{aligned} \quad (9)$$

由 $\delta E = 0$ 得

$$\begin{aligned}
 \xi = & \frac{1}{4} |E_{01} - E_{02}| / \left\{ 6k^2e^2 \left[4l / (a^2/2 + l^2)^{3/2} + 2l / (4/3a^2 + l^2)^{3/2} \right] \right. \\
 & \left. + 3z_1z_2e^2 / \left(\frac{3}{2}l \right)^2 - \frac{3kz_2e^2l}{\left(\frac{a^2}{3} + l^2 \right)^{3/2}} - 3ke^2z_1l / \left(\frac{a^2}{3} + l^2/4 \right)^{3/2} \right\}.
 \end{aligned}$$

已知 $a = 2.973\text{\AA}$, $l \approx 2.313\text{\AA}$, $z_1 = 3.0$, $k = 2$, 得 $\xi \approx 1.2 \times 10^{-4}\text{\AA}$, $8\xi = 9.6 \times 10^{-4}\text{\AA}$. 因此, 发生 Jahn-Teller 效应时原胞的真实收缩长度为 $9.6 \times 10^{-4}\text{\AA}$, 考虑到热膨胀效应, 在相变点 (75°C 处) 的原胞长度突增量为 $\Delta l' = 8\xi - \Delta l_0$. 在 $T \approx 73^\circ\text{C}$ 时, $\Delta l_0 \approx 8.316 \times 10^{-4}\text{\AA}$ (见图 6(a)), $\Delta l' \approx 12.84 \times 10^{-5}\text{\AA}$. 实验上原胞长度在 75°C 处的突变值为 $9.81 \times 10^{-5}\text{\AA}$, 两者相符合.

四、在 75°C 以下原胞沿 b 轴方向膨胀突变值的计算

由前面论述可知, 由于离子之间的库仑作用, 当原胞沿 c 轴方向收缩时, 必然导致 b 轴方向的膨胀. 如图 5 所示, 考虑两个原子组 A, B, 它们的间距为 $b/2$. 假定两组中的 Nb 离子均向中心 Li 离子收缩 Δc , 此收缩引起 A, B 之间距增量为 Δb , 则 A, B 两组原子的作用势为

$$\begin{aligned}
 V_{AB} \approx & V_{AB}^{(0)} + \left(2z_1z_2e^2l_1 / \left(\frac{b^2}{4} + 4l_1^2 \right)^{3/2} \right) \Delta c \\
 & + (7z_1^2e^2l_1 / (b^2/4 + 49/4l_1^2)^{3/2}) \Delta c \\
 & + \left(z_1z_2e^2l_1 / \left(\frac{b^2}{4} + l_1^2 \right)^{3/2} \right) \Delta c \\
 & + \left(2l_1z_2z_1e^2 / \left(\frac{b^2}{4} + 4l_1^2 \right)^{3/2} \right) \Delta c \\
 & + \left(10l_1z_1^2e^2 / 2 \left(\frac{b^2}{4} + \frac{25}{4}l_1^2 \right)^{3/2} + l_1z_1z_2e^2 / \left(\frac{b^2}{4} + l_1^2 \right)^{3/2} \right) \Delta c \\
 & + \Delta V'_{AB}, \\
 \Delta V'_{AB} = & -\Delta b \frac{b}{2} \left[z_1^2e^2 / 2 \left(\frac{b^2}{4} + \frac{l_1^2}{4} \right)^{3/2} + z_2z_1e^2 / (4l_1^2 + b^2/4)^{3/2} \right. \\
 & \left. + z_1^2e^2 / \left(\frac{49}{4}l_1^2 + \frac{b^2}{4} \right)^{3/2} + z_1z_2e^2 / \left(\frac{b^2}{4} + l_1^2 \right)^{3/2} \right]
 \end{aligned}$$

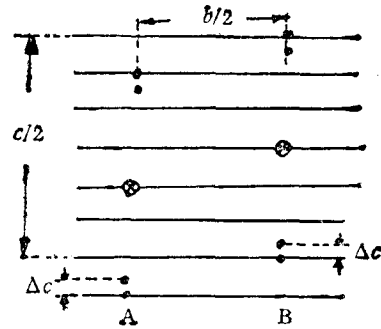


图 5 表示沿 b 轴方向两邻近 “—Nb—Li—” 链上原子的运动情况 图注同图 1

$$\begin{aligned}
& + z_1 z_2 e^2 / \left(4l_1^2 + \frac{b^2}{4} \right)^{3/2} + z_1^2 e^2 / \left(\frac{b^2}{4} + \frac{l_1^2}{4} \right)^{3/2} \\
& + z_2^2 e^2 / \left(\frac{b^2}{4} + \frac{l_1^2}{4} \right)^{3/2} + z_1 z_2 e^2 / \left(\frac{b^2}{4} + l_1^2 \right)^{3/2} \\
& + z_1^2 e^2 / \left(\frac{b^2}{4} + \frac{25}{4} l_1^2 \right)^{3/2} \Big].
\end{aligned}$$

系统平衡时, $\Delta V'_{AB} + \Delta V_{AB} = 0$. 故

$$\begin{aligned}
\Delta b = \frac{\Delta c}{b} l_1 & \left[4z_1 z_2 e^2 / \left(\frac{b^2}{4} + l_1^2 \right)^{3/2} + 8z_1 z_2 e^2 / \left(\frac{b^2}{4} + 4l_1^2 \right)^{3/2} \right. \\
& + 14z_1^2 e^2 / \left(\frac{b^2}{4} + \frac{49}{4} l_1^2 \right)^{3/2} + 10z_1^2 e^2 / \left(\frac{b^2}{4} + \frac{25}{4} l_1^2 \right)^{3/2} \Big] / \\
& \left[(z_1^2 e^2 + z_2^2 e^2) / \left(\frac{b^2}{4} + \frac{l_1^2}{4} \right)^{3/2} + \frac{2z_1 z_2 e^2}{(4l_1^2 + b^2/4)^{3/2}} \right. \\
& + 2z_1 z_2 e^2 / (b^2/4 + l_1^2)^{3/2} + z_1^2 e^2 / \left(\frac{49}{4} l_1^2 + \frac{b^2}{4} \right)^{3/2} \\
& \left. + z_1^2 e^2 / \left(\frac{25}{4} l_1^2 + \frac{b^2}{4} \right)^{3/2} \right].
\end{aligned}$$

已知 $b \approx 5.956 \text{ \AA}$, $l_1 \approx 4.626 \text{ \AA}$, $z_2 \approx 1$, $z_3 = 3$, $\Delta c \approx 4\xi \approx 4.8 \times 10^{-4} \text{ \AA}$, 因此, $\Delta b \approx 0.64\Delta c = 3.07 \times 10^{-4} \text{ \AA}$. $2\Delta b$ 的数值与在 75°C 处沿 b 方向的突增相近(见图 6(b)).

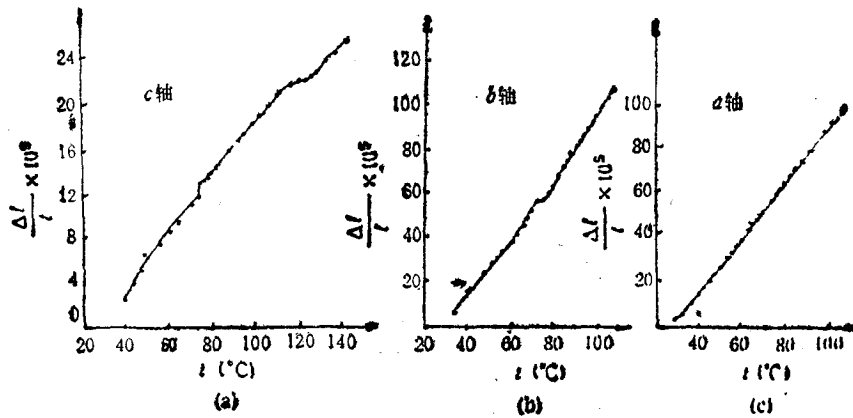


图 6 LiNbO_3 中(a)沿 c 轴 (b) 沿 b 轴, (c) 沿 a 轴的热膨胀系数随温度的变化情况^[2]

五、讨 论

图 6(c) 所示, 原胞沿 a 轴的热膨胀系数在相变点无明显突变. 文献[7]则指出, 在 75°C 相变点处 a_H 随温度降低有突减, 与沿 b 轴的测量相反. 按照本模型, 沿 a 轴时, 相邻两个“Nb—Li—Nb—Li—”链较沿 b 轴距离远得多. 因而, 由原胞收缩而直接引起的离子排斥势较小, 此时沿 c 轴的原胞收缩将通过 O 晶格而影响到沿 a 轴邻近链的耦合, 因此也有可能出现实验所得的情况. 详细的计算涉及到 O 晶格的平动和转动情况. 对此

正在研究中。

2. 在计算原胞沿 b 轴的情况时, 未考虑 O 晶格的影响。这主要有两个原因。首先两相邻“Nb—Li—Nb—Li—”链间距较近, 其次, 沿 b 轴膨胀时, O 晶格不用作转动, 而沿 a 轴运动时, O 晶格要发生转动。

感谢南京大学王业宁教授, 复旦大学陆栋教授和唐景昌教授的讨论。

- [1] 吴建斌、王志成, 本刊本期,
- [2] 许自然、沈惠敏、王业宁, 科学通报, **13**(1981), 586.
- [3] 夏元复、许自然等, 科学通报, **9**(1980), 527.
- [4] 范得培等, 物理学报, **34**(1985), 390.
- [5] A. R uber, Current Topics in Material Science, Vol. 1, North Holland, (1978).
- [6] L. Hafid, F. M. Michel-Calendini, J. Phys. C, **10**(1986), 2907.
- [7] Y. Wang *et al.*, Ferroelectrics Lett., **6**(1986), 1.

JAHN-TELLER EFFECT AND THE STRUCTURAL PHASE TRANSITIONS IN LiNbO_3 (II)

WU JIAN-BIN

Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou, 310027

WANG ZHI-CHENG

Department of Applied Physics, Shanghai Jiaotong University, Shanghai, 200030

(Received 20 August 1990)

ABSTRACT

Based on the assumption of our previous paper (I), we have calculated the thermal expansion coefficients of LiNbO_3 along c and b axes respectively. The results are consistent with the experiments.

PACC: 6300; 6320K