

Jahn-Teller 效应和 LiNbO_3 的结构相变(III)*

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

本文从 NbO_6 八面体的 Jahn-Teller 效应出发, 用等价的自旋作用模型, 定性地说明 LiNbO_3 在 290°C 到 1221°C 的 10 个相变点。结果与实验相符。

PACC: 6300;6375

一、引 言

文献[1]中已经分析晶体在 $75, 125^\circ\text{C}$ 处的结构相变, 指出它们是由一维等价对称原胞“Nb—Li—Nb”中的类 Jahn-Teller 效应所导致的。实验上还同时发现材料在 $290—1221^\circ\text{C}$ 之间存在着 10 个相变点^[2,3], 其中 1221°C 处的相变点对应于铁电 $\leftrightarrow$ 顺电相变。超声实验指出^[4], 290°C 处的相变点具有马氏体相变的特征。Nassau 等人^[5]测量了 LiNbO_3 晶体的铁电行为, 发现对于直接从熔融状态生长的 LiNbO_3 晶体, 在室温条件下表现铁电性不明显, 但如果在拉单晶时体系加上外电场(或掺少量杂质), 就可得到单畴晶体, 且表现为明显的铁电行为。通过测量电阻-温度曲线和高温 X 射线衍射资料, 发现此单畴晶体在 $290—1221^\circ\text{C}$ 之间不存在任何相变。把单畴 LiNbO_3 加热至 1221°C 以上(但在熔点 1253°C 以下)后冷却, 依然可得多畴结构。由此可以推测, $290—1221^\circ\text{C}$ 之间的 10 个相变点中, 1221°C 处的相变是关键性的, 其余则是它的产物。文献[5]指出, LiNbO_3 中的铁电相是由 NbO_6 八面体的 Jahn-Teller 效应所致。并且畸变的方向, 是 Nb 沿 c 轴偏离 NbO_6 八面体中心的方向。此时 Li 离子也自 LiO_3 三角形中进入其近傍, 且在极化一侧的空 O 八面体中。能量最低原理要求, 在同一“—Li—Nb—”链上各原胞的极化同向, 从而给出自发极化。本文假定, 这种链之间的类铁磁耦合, 能导致前述的 10 个相变点。简单的估算结果定性与实验相符。

* 国家自然科学基金部份资助的课题。

二、理论模型

考虑一个有 Jahn-Teller 效应的 NbO_6 八面体。粗略地讲, 此 O 八面体可有 3 种状态: Nb 处于 O 八面体的中间或偏离中心(沿 c 轴)(如图 1)。后者对应 Jahn-Teller 畸变, O 八面体沿 c 轴向有拉伸。能量最低原理要求“ $-\text{NbO}_6-\text{LiO}_3-$ ”链上所有 NbO_6 极化同向(亦即 Li^+ 极化方向相同)。因此, 沿 c 轴方向的“ $-\text{Nb}-\text{Li}-$ ”链也有 3 种可能的状态: 不极化和 $+c$, $-c$ 方向极化(如图 2)。由文献[5]知, LiNbO_3 的结构主要由 Nb 离子的位置决定, Li^+ 只是起到微扰作用。因此, 考虑“ $-\text{Nb}-\text{Li}-$ ”的极化时, 只须考虑到单个 NbO_6 八面体的行为即可。定性地讲, 一个 NbO_6 八面体的状态可用势场 $V(Q)$ 表示(图 3), Q 代表 Jahn-Teller 振动坐标, 即包括 Nb 离子偏离和 O 八面体的伸缩。 Q 代表畸变态与非畸变态的能量差。用 $|0\rangle, |1\rangle, |\bar{1}\rangle$ 分别代表能量为零的非畸变态和能量为 $-Q$ 的正反畸变态, 并且取赝自旋算子 S^z , 使 $S^z|0\rangle = 0, S^z|1\rangle = |1\rangle, S^z|\bar{1}\rangle = -|\bar{1}\rangle$ 。现在考虑“ $-\text{Nb}-\text{Li}-$ ”链之间的相互作用。就 (a, b) 平面而言, 这种耦合相当于自旋系统的耦合。为方便起见, 在每一链上仅考虑一个 NbO_6 八面体, 因而可用状态 $|0\rangle, |1\rangle, |\bar{1}\rangle$ 表征。在 (a, b) 平面上, 原胞含 3 个链(见图 4), 其中位置“2”与位置“1”, “3”等距, 而位置“1”, “3”之距离较前者近。假定前者的耦合系数为 A , 后者的耦合系数为 B , 则一个原胞的哈密顿量可以写成

$$\hat{H}_0 = -Q[|S_1^z| + |S_2^z| + |S_3^z|] + A(S_1^z S_2^z + S_2^z S_3^z) + B S_1^z S_3^z. \quad (1)$$

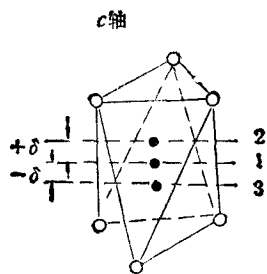


图 1 1, 2, 3 代表 NbO_6 八面体的三个状态 1 为不畸变; 2, 3 分别表示 Nb 偏离中心 $+\delta, -\delta$ 距离的畸变态

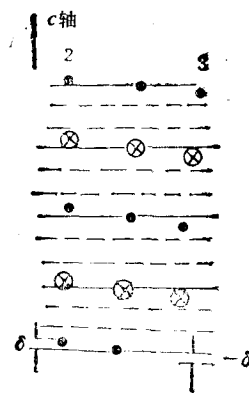


图 2 表示“ $-\text{Nb}-\text{Li}-$ ”链的极化 1 为不极化; 2, 3 表示沿 $+c, -c$ 方向极化

原胞之间(在 (a, b) 平面内)也存在着耦合, 不过可以认为这种耦合较 A, B 小得多。令其为 J_{ij} , 最后系统的总哈密顿量为

$$\mathcal{H} = \sum_i H_i + \sum_{i \neq j} J_{ij} S_i^z S_j^z, \quad (2)$$

式中

$$S_i^z = S_1^z + S_2^z + S_3^z.$$

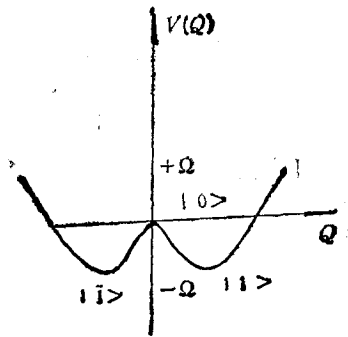


图3 NbO_6 八面体考虑 Jahn-Teller 效应后振势的示意图 Q 为振动坐标; $|0\rangle, |1\rangle, |1\rangle$ 分别表示“不变”和“畸变”

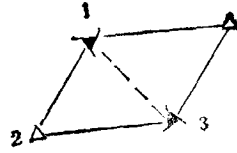


图4 (a, b) 平面上三个“Nb—Li—”链的排布

三、 H_0' 的本征态及其分裂

由上节知道,一个原胞的哈密顿量为

$$H_0' = -Q[|S_1^z| + |S_2^z| + |S_3^z|] + A[S_1^z S_2^z + S_2^z S_3^z] + B S_1^z S_3^z.$$

每个自旋有 3 个状态,因而可能的状态有 27 个,为方便计,令 $|m_1 m_2 m_3\rangle = (m_1 m_2 m_3)$, m_i 为 S_i^z 的本征值, $m_i = (1, 0, \bar{1})$. 所有 H_0' 的本征值及其对应的本征态列表如下:

本征值	对应的本征态
$E_0 = 0$	(000)
$E_1 = -Q$	(100), (010), (001)
	(100)(010), (001)
$E_2 = -2Q - B$	(101), (101)
$E_3 = -2Q - A$	(110), (011), (011), (110)
$E_4 = -2Q + A$	(110), (011), (011), (110)
$E_5 = -2Q + B$	(101), (101)
$E_6 = -3Q - B$	(111), (111)
$E_7 = -3Q - 2A + B$	(111)
$E_8 = -3Q + 2A - B$	(111), (111)
$E_9 = -3Q + 2A + B$	(111)(111)

由上表得, H_0' 的本征态是高度简并的. 现在考虑原胞之间的相互作用

$$H_{ia} = \sum_{ij} J_{ij} S_i^z S_j^z.$$

假定这一作用只是使简并能级分裂(一个原胞), 而不能引起不同能态的混合. 对于具有 n 度简并的能态, 得到的有效作用量, 总可以用与两度简并相对应的有效作用量来表征. 设第 i 个原胞自旋第三分量为 $m_i^{\alpha\beta}$, 则 $J_{ij} S_i^z S_j^z$ 在表象 $\{|m_i^{\alpha\beta}\rangle \otimes |m_j^{\alpha\beta}\rangle\}$ 下, 可记为

$$J_{ij} S_i^z S_j^z = J_{ij} \begin{bmatrix} m_i^{\alpha} & 0 \\ 0 & m_i^{\beta} \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} m_j^{\alpha} & 0 \\ 0 & m_j^{\beta} \end{bmatrix}, \quad (3)$$

式中 α, β 标记 H_0' 的两个简并态. 若 $m_i^{\alpha} = m_i^{\beta}$, 则 $J_{ij} S_i^z S_j^z = J_{ij} m_i^{\alpha} m_j^{\alpha}$, 故相当于在原来能

级上加一常数。当 $m_i^a \approx m_i^b$ 时,简并态才会分裂。现分别考虑 H_0^i 的本征态如下:

1) $E_b = -Q$, 对应的本征态有 $(100), (010), (001), (\bar{1}00), (0\bar{1}0), (00\bar{1})$ 。根据上

面讨论, $m_i^a = m_i^b = \pm 1$ 时,相当于在 E_b 加上一项 $\sum_i J_{ii}$ 。当 $m_i^a = 1, m_i^b = -1$ 时,则

原胞之间的耦合项可记为 $\sum_{ij} J_{ij} \sigma_i^z \sigma_j^z$, σ_i^z 为 Pauli 矩阵 z 分量。于是体系的总有效哈

密顿量为

$$\mathcal{H} = \sum_i \left(-Q + \sum_{ij} J_{ij} \right) + \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i^z \sigma_j^z, \quad (4)$$

对应的分子场为 $A_i = \sum_j J_{ij} \langle \sigma_j^z \rangle$, 故 E_b 能级就分裂为

$$E_b^{(+)} = -Q + \sum_i J_{ii} + \sum_i J_{ii} \langle \sigma_i^z \rangle, \quad E_b^{(-)} = -Q + \sum_i J_{ii} - \sum_i J_{ii} \langle \sigma_i^z \rangle$$

2) $E_c = -2Q - B$, $E_d = -2Q - A$ 对应的本征态分别为 $\{(10\bar{1}), (\bar{1}01)\}$ 和 $\{(1\bar{1}0), (01\bar{1}), (0\bar{1}1), (\bar{1}10)\}$, 其中 $m_i^a = m_i^b = 0$, 因此, H_{in} 对这两个能级无影响。

3) $E_e = -2Q + A$ 对应的本征态为 $(110), (011), (0\bar{1}\bar{1})$ 和 $(\bar{1}\bar{1}0)$ 。因此, 对应的作用量为

$$\mathcal{H} = \sum_i \left(-2Q + A + 4 \sum_j J_{ij} \right) - 4 \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i^z \sigma_j^z. \quad (5)$$

故 E_e 分裂为

$$E_e^{(+)} = -2Q + A + 4 \sum_i J_{ii} - 4 \sum_i J_{ii} \langle \sigma_i^z \rangle,$$

$$E_e^{(-)} = -2Q + A + 4 \sum_i J_{ii} + 4 \sum_i J_{ii} \langle \sigma_i^z \rangle.$$

4) $E_f = -2Q + B$ 对应的本征态为 $(101), (\bar{1}0\bar{1})$, 故它在 H_{in} 作用下可分裂为

$$E_f^{(+)} = -2Q + B - 4 \sum_i J_{ii} \langle \sigma_i^z \rangle, \quad E_f^{(-)} = -2Q + B + 4 \sum_i J_{ii} \langle \sigma_i^z \rangle.$$

5) $E_g = -3Q - B$ 对应于 $(11\bar{1})$ 和 $(\bar{1}11)$, 故在 H_{in} 作用下, 能级移动为

$$E_g' = -3Q - B + \sum_i J_{ii}.$$

6) $E_i = -3Q + 2A - B$ 对应 $(1\bar{1}\bar{1}), (\bar{1}\bar{1}1)$, 在 H_{in} 作用下的能级移动为

$$E_i' = -3Q + 2A - B + \sum_i J_{ii}.$$

7) $E_j = -3Q + 2A + B$ 对应 $(111), (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, 它的能级分裂为

$$E_j^{(+)} = -3Q + 2A + B - 9 \sum_i J_{ii}, \quad E_j^{(-)} = -3Q + 2A + B + 9 \sum_i J_{ii}.$$

因此, 考虑原胞之间的耦合后, 原来的 10 个能级分裂成 14 个能级。

我们知道, 在 (a, b) 平面内每个原胞有 6 个等距。按正六边形分布的最近邻, 有 12

个次近邻, 24 个再次近邻等. 令 $J_{i,i+1} = J$, 则

$$\sum_i J_{ii} = 6J + 12J' + 24J'' + 36J''' + \dots,$$

$J', J'', J''', \dots$ 分别为原胞与次近邻, 再次近邻……耦合系数. 若考虑这种原胞的作用是由铁电链之间的电偶极引起的, 则 $J < 0$, 且有

$$J' = J \left(\frac{a}{a+a} \right)^3, J'' = J \left(\frac{a}{a+2a} \right)^3, J''' = \left(\frac{a}{a+3a} \right)^3 J, \dots,$$

a 为两最近邻原胞的间距. 于是

$$\sum_{ii} J_{ii} = \left(6 + \frac{4}{3} + \frac{8}{9} + \frac{9}{16} + \frac{48}{125} + \dots \right) J \approx 9.2J.$$

由于 $J < 0$, 赝自旋之间的作用满足铁磁作用行为, 故可令 $\langle \sigma_i^z \rangle = 1$. (当然, 考虑量子涨落和温度涨落后 $\langle \sigma_i^z \rangle < 1$). 把 $\sum_i J_{ii}$ 和 $\langle \sigma_i^z \rangle = 1$ 代入, 则得 14 个能级为

$$E_a = 0, E_b^{(+)} = -Q + 18.4J, E_b^{(-)} = -Q,$$

$$E_c = -2Q - B, E_d = -2Q - A, E_e^{(+)} = -2Q + A,$$

$$E_e^{(-)} = -2Q + A + 73.6J, E_f^{(+)} = -2Q + B - 36.8J,$$

$$E_f^{(-)} = -2Q + B + 36.8J,$$

$$E_g = -3Q - B + 9.2J, E_h = -3Q - 2A + B,$$

$$E_i = -3Q + 2A - B + 9.2J,$$

$$E_j^{(+)} = -3Q + 2A + B - 82.8J, E_j^{(-)} = -3Q + 2A + B + 82.8J.$$

考虑到 $J < 0, A < 0, B < 0, |A| < |B|$, 可以把上述能级从小到大排列如下:

$$E_j^{(-)} < E_j^{(+)} < E_i < E_h < E_g < E_e^{(-)} < E_f^{(-)} < E_e^{(+)} < E_f^{(+)} < E_d < E_c \\ < E_b^{(+)} < E_b^{(-)} < E_a.$$

四、相变温度的计算

文献[2]给出 290℃ 以上有 10 个相变点

$T_1^0 = 290^\circ\text{C}, T_2^0 = 420^\circ\text{C}, T_3^0 = 490^\circ\text{C}, T_4^0 = 590^\circ\text{C}, T_5^0 = 680^\circ\text{C}, T_6^0 = 750^\circ\text{C}, T_7^0 = 860^\circ\text{C}, T_8^0 = 950^\circ\text{C}, T_9^0 = 1030^\circ\text{C}, T_{10}^0 \approx 1130-1140^\circ\text{C}$. 但文献[3]发现铁电 $\leftrightarrow$ 顺电相变点在 1221℃ 处, 与 T_{10}^0 有别. 不妨设 $T_{11}^0 = 1221^\circ\text{C}$, 假定原胞在热激发下从 $E_j^{(-)}$ 激发到高能态就存在着相应的相变, 于是, 近似地: $E_j^{(+)} - E_j^{(-)} = -165.6J \approx k_B T_{11}^0, J \approx -3.4k_B$. 作为零级近似, 可以认为 J, A, B, Q 为温度独立的.

$$E_h - E_j^{(-)} = -4A - 82.8J \approx k_B T_3^0 = 763k_B, A \approx -121k_B,$$

$$E_i - E_j^{(-)} = -2B - 73.6J \approx k_B T_2^0 = 693k_B, B = -221k_B.$$

在上述参数下, $E_e^{(-)} = -2Q - 375k_B, E_f^{(-)} = -2Q - 368.2k_B$, 两能级相近; $E_e^{(+)} = -2Q - |A|k_B, E_f^{(+)} = -2Q - 100k_B$, 两能级也相近. 在实验上, 可以认为相近的能级对应于同一相变温度(因测量精度限制). 于是系统等价只有 12 个能级, 其顺序为

$$E_j^{(-)} < E_i^{(+)} < E_i < E_h < E_g < \frac{E_e^{(-)} + E_j^{(-)}}{2} < \frac{E_e^{(+)} + E_i^{(+)}}{2} \\ < E_d < E_c < E_b^{(+)} < E_b^{(-)} < E_a.$$

因此

$$k_B T_4 = E_g - E_j^{(-)} = -2A - 2B - 73.6J = (662 + 273)k_B,$$

$T_4 = 662^\circ\text{C}$, 而 $T_4 = 590^\circ\text{C}$, 故计算值偏高.

$$\text{令 } k_B T_5 = \frac{E_e^{(-)} + E_j^{(-)}}{2} - E_i^{(-)} = -2Q + \frac{A+B}{2} + 18.4J \\ + 3Q - 2A - B - 82.8J = 953k_B,$$

得

$$Q - \frac{3}{2}A - \frac{1}{2}B - 73.4J = 953k_B, \quad Q = 411k_B.$$

于是

$$k_B T_6 = \frac{E_e^{(+)} + E_i^{(+)}}{2} - E_j^{(-)} = Q - \frac{3}{2}A - \frac{1}{2}B - 101.2J$$

$$= 1047.52k_B, \quad T_6 = 774.52^\circ\text{C}, \quad \text{但 } T_6^0 = 750^\circ\text{C}.$$

$$k_B T_7 = E_d - E_j^{(-)} = Q - 3A - B - 82.8J = 1276.5k_B,$$

$$T_7 = 1003^\circ\text{C} \quad \text{但 } T_7^0 = 860^\circ\text{C}.$$

$$k_B T_8 = E_c - E_j^{(-)} = Q - 2A - 2B - 82.8J = 1376k_B,$$

$$T_8 = 1103^\circ\text{C}, \quad \text{但 } T_8^0 = 950^\circ\text{C}.$$

$$k_B T_9 = E_b^{(+)} - E_j^{(-)} = 2Q - 2A - B - 63.4J = 1477.73k_B,$$

$$T_9 = 1204.73^\circ\text{C}, \quad \text{但 } T_9^0 = 1030^\circ\text{C}.$$

$$k_B T_{10} = E_b^{(-)} - E_j^{(-)} = 2Q - 2A - B - 82.8J = 1566k_B,$$

$$T_{10} = 1293^\circ\text{C}, \quad \text{但 } T_{10}^0 = 1130^\circ\text{C}.$$

$$k_B T_{11} = E_a - E_j^{(-)} = 3Q - 2A - B - 82.8J = 2077k_B,$$

$$T_{11} = 1794^\circ\text{C}, \quad \text{但 } T_{11}^0 = 1221^\circ\text{C}.$$

上面所求的相变温度中,发现 $\Delta T_6 = 24.52^\circ\text{C}$, $\Delta T_7 = 143^\circ\text{C}$, $\Delta T_8 = 50^\circ\text{C}$, $\Delta T_9 = 174.73^\circ\text{C}$, $\Delta T_{10} = 163^\circ\text{C}$, $\Delta T_{11} = 573^\circ\text{C}$. 这偏差主要是由于我们使用温度独立的参量 A, B, J, Q . 事实上,它们随温度升高而绝对值下降的. 这是由于它们均正比于材料的电偶矩 P^2 , 后者随 T 升高而下降. 温度的升高使 O 八面体膨胀(沿 c 轴方向伸长), 因而使有效的 Q 下降. 考虑上述效应对 T_c 的修正,就可得到与实验基本一致的结论.

五、温度效应对相变温度的修正

首先分析各参量随温度的变化情况. 文献[5]指出: $\partial P / \partial T \approx \lambda, \lambda \approx -40 \times 10^{-6} \text{C} \cdot \text{m}^{-1} (\text{C}^\circ)^{-1}$, $\Delta P(T) \approx \lambda \Delta T$, 其中 T 为温度, P 为电偶极矩. 室温时, $P^0 \approx 0.3 \text{C} \cdot \text{m}^{-1}$. 因此

$$P(T) = P^0 + \lambda(T - T_r),$$

$$P(T_2)/P(T_1) = [1 + \lambda(T_2 - T_r)]/[1 + \lambda(T_1 - T_r)],$$

$$T_r = 300\text{K}.$$

$$A(T_2) = A(T_1)[P(T_2)/P(T_1)]^2, B(T_2) = B(T_1)[P(T_2)/P(T_1)]^2,$$

$$J(T_2) = J(T_1)[P(T_2)/P(T_1)]^2.$$

$T_1^0 = 563\text{K}$ 时, $J(T_1^0) = -3.4k_B$; $T_2^0 = 693\text{K}$ 时, $B(T_2^0) = -221k_B$; $T_3^0 = 763\text{K}$ 时, $A(T_3^0) = -121k_B$. 故

$$A(T) = -121k_B \left[\left[1 - \frac{4}{3} \times 10^{-4}(T - 300) \right] / 0.94 \right]^2,$$

$$B(T) = -221k_B \left[\left[1 - \frac{4}{3} \times 10^{-4}(T - 300) \right] / 0.95 \right]^2,$$

$$J(T) = -3.4k_B \left[\left[1 - \frac{4}{3}(T - 300) \times 10^{-4} \right] / 0.97 \right]^2.$$

同理,如果 c_H (原胞沿 c 轴长度)不发生突变,则也有

$$Q(T_2) = Q(T_1)[P(T_2)/P(T_1)]^2.$$

如发生突变,就能使 Q 发生跳跃,故须加上一个 δQ . 根据上述讨论,求相变温度的修正.

$T_1^0 = 590^\circ\text{C}$ 时, $A(T_1^0) = -116k_B$, $B(T_1^0) = -209.3k_B$; $J(T_1^0) \approx -3.0k_B$, 故 $T_1' = 598.4^\circ\text{C}$ 又 $A(T_2^0) = -113.74k_B$, $B(T_2^0) = -203.32k_B$, $J(T_2^0) = -3.10k_B$, 故 $Q(T_2^0) = 449k_B$.

$$T_3^0 = 750^\circ\text{C}, A(T_3^0) = -110.6k_B, B(T_3^0) = -198.2k_B, J(T_3^0) = -2.92k_B,$$

$$Q(T_3^0) = Q(T_2^0)[P(T_3^0)/P(T_2^0)]^2 \approx 449k_B \left[\frac{1 - \frac{4}{3} \times 723 \times 10^{-4}}{1 - \frac{4}{3} \times 653 \times 10^{-4}} \right]^2 = 431k_B,$$

所以

$$k_B T_3' = Q(T_3^0) - \frac{3}{2} A(T_3^0) - \frac{1}{2} B(T_3^0) - 101.2 J(T_3^0) \approx 992.4k_B,$$

$$T_3' = 719.6^\circ\text{C}.$$

但事实上(见图 5), 750°C 处的 c_H 与 680°C 处相同,根据前面的讨论, $Q'(T_3^0) = Q(T_3^0) + \Delta Q = Q(T_2^0)$, 于是 $T_3'' \approx 740^\circ\text{C}$, 与 750°C 靠近. 又 $T_2^0 = 860^\circ\text{C}$ 时,

$$A(T_2^0) = -107.7k_B, B(T_2^0) = -193.2k_B, J(T_2^0) = -2.82k_B,$$

$$Q(T_2^0) = Q(T_3^0)[P(T_2^0)/P(T_3^0)]^2 = 405k_B, \text{ 故 } T_2' = 880^\circ\text{C}.$$

此处使用 $Q(T_3^0)$, 是由于 c_H 在 T_2^0 处有一跳变, 从而使 Q 降低. 仔细计算这一跳变值可使 T_2' 与 T_3^0 更接近.

$A(T_3^0) = -105.27k_B$, $B(T_3^0) = -188.3k_B$, $J(T_3^0) = -2.788k_B$, 考虑到 T_2^0 处 c_H 的突减, 取 $Q'(T_2^0) \approx Q(800^\circ\text{C})$

$$Q(T_3^0) = Q'(T_2^0)[P(T_3^0)/P(T_2^0)]^2 = 399.64k_B, \text{ 故 } T_3' = 944.62^\circ\text{C}.$$

$$T_2^0 = 1030^\circ\text{C} \text{ 时, } A(T_2^0) = -102.41k_B, B(T_2^0) = -183.43k_B,$$

$$J(T_2^0) = -2.70k_B, Q(T_2^0) \approx Q(T_3^0)[P(T_2^0)/P(T_3^0)]^2 \approx 370.46k_B,$$

所以 $T_2' \approx 1027.33^\circ\text{C}$.

$T_{10} = 1130^\circ\text{C}$ 时, $A(T_{10}) = -98.01k_B$, $B(T_{10}) = -173.93k_B$,

$J(T_{10}) = -2.63k_B$, 而 $Q(T_{10})$ 此时必须考虑在 T_0^* 处 c_H 的突增. 粗略地看, 可以取 $Q(T_{10}) = Q(T_0^*)[P(T_{10})/P(T_0^*)]^2$, 故 $Q(T_{10}) \approx 363k_B$. 如果认为能级 $E_1^{(-)}$ 对应于 T_{10} , 则 $T'_{10} = 1000.79^\circ\text{C} \approx T_0^*$, 因此可以认为考虑温度效应后, $E_1^{(+)}$, $E_1^{(-)}$ 简并, 它们对应于同一个相变温度. 现在, 认为 E_s 对应于 T'_{10} , 则

$$\begin{aligned} k_B T'_{10} &= 3Q(T_{10}) - 2A(T_{10}) - B(T_{10}) - 82.8J(T_{10}) \\ &= 1666.69k_B, \quad T'_{10} = 1396.69^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

这里 T'_{10} 与 T_{10} 的偏差, 可能来源于 T_0^* 处 c_H 的突增. 在计算 $Q(T_{10})$ 时, 对此突增引起的 Q 减少考虑不够时就会如此. 但由前面所述, 文献[3]所观测到的铁电 $\leftrightarrow$ 顺电相变点在 1221°C , 此时, 相应的 $A' = -96.437k_B$, $B' = -172.6k_B$, $J' = -2.55k_B$, $Q' = 340.9k_B$, $T'_{10} \approx 1325^\circ\text{C}$, 与 1221°C 更靠近. 但可以肯定地说, T_0^* 处 c_H 突增必须在计算 Q 时计入.

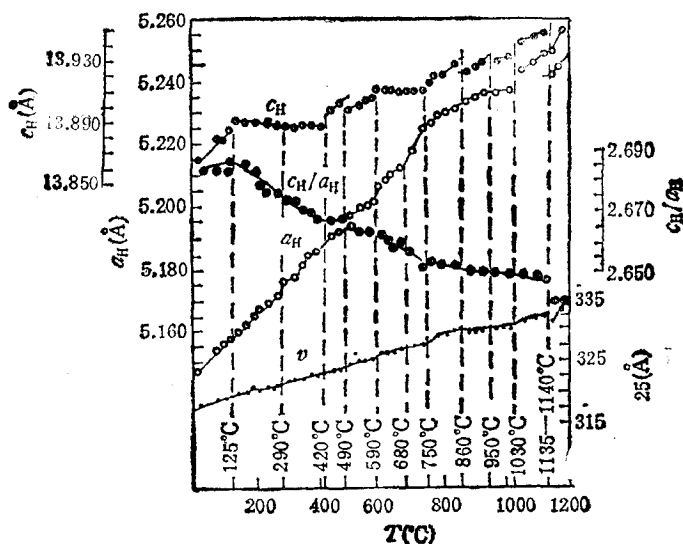


图5 LiNbO_3 中 c_H , a_H 和声速 v 及 c_H/a_H 随温度的变化^[2]

c_H 和 a_H 分别表示 LiNbO_3 原胞沿 c 轴和 a 轴的长度

六、讨 论

1) 在 $T_0^* \approx 290^\circ\text{C}$ 处, 所对应的状态或者是(111), (III), 或者是它们的混合态. 因而, 这个相等点应具有马氏体相变的特征. 由于 E_s 对应于(000)态, 故 T'_{10} 必然对应于铁电 $\leftrightarrow$ 顺电相变.

2) 在对系数作温度修正时, 明显看到 $Q(T)$ 只是定性地给出的. 在 c_H 有突变处, 还未能给出精确的表达式. 为研究这个问题, 必须考虑 Jahn-Teller 畸变随温度和突变的变化.

3) LiNbO_3 的铁电 $\leftrightarrow$ 顺电相变点究竟发生在何处? 由于相变点的行为极易受烧制材

料的工艺和材料所含杂质的影响,到目前为止尚无精确结果,只发现大约在 1100—1300°C 之间。

- [1] 吴建斌、王志成,本刊本期,1303,1313.
- [2] Н.Г. Исмаилов, Кристаллография, 13(1968),33.
- [3] K. Nassau, H. J. Levinstein, *Appl. Phys. Lett.*, 7(1965), 69.
- [4] V. S. Postnikov *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 47(1978), 65.
- [5] A. Rüber, *Current Topics in Material Science*, Vol. 1, North Holland, (1978).

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

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

In this paper, the ferroelectric couplings in LiNbO_3 have been studied by taking account of the Jahn-Teller effect of NbO_6 -octahedra. Based on the pseudo-spin model, we qualitatively interpret the 10 phase transitions in LiNbO_3 in the temperature range of 290—1221°C.

PACC: 6300; 6375