

与相变潜热有关的铁电-顺电相界 动力学及其尺寸效应^{*}

艾树涛^{1)†} 蔡元贞²⁾

1) 临沂师范学院物理系, 凝聚态物理研究所, 临沂 276005)

2) 临沂师范学院图书馆, 临沂 276005)

(2005 年 12 月 6 日收到, 2005 年 12 月 28 日收到修改稿)

对于铁电-顺电相界的快移动, 提出了相变潜热释放传导机理进行解释, 并对其尺寸效应做了进一步研究. 研究表明相界移动速率随体系厚度的减小而增加. 理论结果与实验符合.

关键词: 铁电相变, 相界动力学, 相变潜热, 尺寸效应

PACC: 7780, 7780B, 4430, 0547

1. 引 言

众所周知, 一级相变发生时体系中存在相界, 而相界的厚度、移动速率及其机理属相界动力学的研究范畴, 相界动力学则是近年来人们非常感兴趣的问题^[1]. 具体到一级铁电相变, 关于铁电体或反铁电体中相界的移动, 在理论上和实验上已经做了大量的工作^[1-15]. 理论上是利用含时的 Ginzburg-Landau 理论来进行处理的^[16]. 该模型假定相界的移动可看作是自发极化的弛豫过程, 含时的 Ginzburg-Landau 方程的解对此作了很好的描述^[17]. 这是一种较慢的相界移动. 在实验上还观察到一种较快的相界移动^[5, 18, 19], 它出现在由高温顺电相向低温铁电相的转变过程中. 至今, 仍没有一个较好的理论去解释它. 另外, 这种相界快移动的速率对尺寸的依赖性也值得考虑. 本文提出一个理论模型并与实验进行比较.

2. 相界动力学

一级铁电相变发生时, 移动的相界是热量的源或汇. 降温并接近相变温度(居里温度)相变潜热就释放出来, 对相界进行加热并加速相界移动; 反过来, 相界加速移动又会提高产热率. 这种雪崩似的过

程可通过热量在体系中的传导及与热浴介质的热交换而最终得到稳定. 很明显, 相界的移动速率是由热流控制的, 和相变潜热被转移的速率有关.

设 n 轴垂直于相界并由铁电相指向顺电相, 在铁电相中有一垂直于 n 轴的平面, 其面积为 S , 则在时间 Δt 内流过此平面的热量为

$$Q = k_{\text{fer}} \left(\frac{dT}{dn} \right)_{\text{fer}} S \Delta t, \quad (1)$$

其中 k_{fer} 为铁电相的热传导系数, $\left(\frac{dT}{dn} \right)_{\text{fer}}$ 为铁电相中温度梯度 $(\nabla T)_{\text{fer}}$ 沿 n 方向的分量. 同样 Δt 内在顺电相中流过与彼平面平行的平面的热量为

$$Q' = k_{\text{par}} \left(\frac{dT}{dn} \right)_{\text{par}} S \Delta t, \quad (2)$$

其中 k_{par} 为顺电相的热传导系数, $\left(\frac{dT}{dn} \right)_{\text{par}}$ 为顺电相中温度梯度 $(\nabla T)_{\text{par}}$ 沿 n 方向的分量. Q 与 Q' 的差值是释放的相变潜热 $l\rho S\nu_n \Delta t$, 其中 l 为单位质量的相变潜热, ρ 为密度, ν_n 为相界移动速率. 因此有

$$k_{\text{fer}} \left(\frac{dT}{dn} \right)_{\text{fer}} - k_{\text{par}} \left(\frac{dT}{dn} \right)_{\text{par}} = l\rho \nu_n, \quad (3)$$

故

$$\nu_n = \frac{1}{l\rho} \left[k_{\text{fer}} \left(\frac{dT}{dn} \right)_{\text{fer}} - k_{\text{par}} \left(\frac{dT}{dn} \right)_{\text{par}} \right]$$

^{*} 临沂师范学院科研基金(批准号: YJB03004)和临沂师范学院重点建设规划项目资助的课题.

[†] E-mail: aist@lytu.edu.cn

$$= \frac{1}{l\rho} [k_{\text{fer}}(\nabla T)_{\text{fer}} - k_{\text{par}}(\nabla T)_{\text{par}}] \cdot \mathbf{n}, \quad (4)$$

其中 \mathbf{n} 为 n 方向的单位矢量. 考虑到 $l = (3/8)T_c A'B/C^{[16]}$, 可得到

$$\nu_n = \frac{8C}{3T_c A'B\rho} [k_{\text{fer}}(\nabla T)_{\text{fer}} - k_{\text{par}}(\nabla T)_{\text{par}}] \cdot \mathbf{n}, \quad (5)$$

其中 T_c 是相变温度, A', B, C 是自由能的泰勒展开式中的前几项的系数. 相界移动速率也是相变潜热被传导移走的速率. (4)(5)式也适用于以下的情形: 体系在相界传播的方向上是无穷的, 但在与传播方向垂直的方向上是有限的, 即厚度是有限的.

实际上, 如果考虑到未发生相变区域(即顺电相区域)可近似看作平衡体系^[20], $(\nabla T)_{\text{par}}$ 应该很小, 可以忽略, 而已发生相变区域(即铁电相区域)维持一个恒定的温度梯度^[20], 即 $(\nabla T)_{\text{fer}}$. (4)式应修改为

$$\nu_n = \frac{k_{\text{fer}}(\nabla T)_{\text{fer}} \cdot \mathbf{n}}{l\rho}. \quad (6)$$

为了同实验比较, 我们使用关于 PbTiO_3 晶体的各物理量数值: $\rho = 7.1 \text{g/cm}^3$ ^[21], $l = 1750 \text{J/mol}$ ^[22], $k_{\text{fer}} = 8.8 \times 10^{-2} \text{J/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^3$ ^[23]. 由实验测得的较快的相界移动的速率值为 0.57mm/s ^[5], 由(6)式可算出相应的温度梯度值为 26.55K/cm . 而文献[6]报道, 实验中相界移动速率在 $773\text{--}792 \mu\text{m/s}$ 范围内变化时, 温度梯度在 $1.5\text{--}3.5 \text{K/mm}$ 范围内变化. 可见, 理论同实验基本相符.

3. 尺寸效应

在有限尺寸情形(例如在理论和应用上具有重要性的薄膜体系), 有关物理量同无限大尺寸情形比较将有所变化, 故应考虑相界的快移动对尺寸的依赖性. 令(5)式中的 $(\nabla T)_{\text{par}} = 0$, 则

$$\nu_n = \frac{8Ck_{\text{fer}}(\nabla T)_{\text{fer}} \cdot \mathbf{n}}{3T_c A'B\rho}. \quad (7)$$

为了达到上述目的, 应该导出相变温度 T_c 的尺寸依赖关系, 即导出 T_c 与厚度 L 之间的关系 $T_c(L)$ (以下我们将无限大体材料的相变温度记为 $T_{c\infty}$). 为此, 我们研究一个厚度为 L , 但在与厚度垂直的方向上为无限大的体系.

假定自发极化平行于体系(晶体)表面. 为降低退极化能, 体系形成多畴: 相邻的畴以 180° 畴壁隔

开, 自发极化方向相反, 即体系呈现自发极化交替上下的多层畴状结构. 设畴的厚度为 d , 则每单位体积的退极化能减为 $1.7P^2 d/L$ ^[24]; 设每单位面积的畴壁能为 σ , 则每单位体积内的总畴壁能为 $\sigma\left(\frac{L}{d} - 1\right)\frac{1}{L}$. 若不计极化不均匀对自由能的贡献(即偶极能) $D(\nabla P)^2$, D 为一正的系数, 则总自由能密度为

$$f = f_0(T) + \frac{1}{2}AP^2 - \frac{1}{4}BP^4 + \frac{1}{6}CP^6 + 1.7P^2 \frac{d}{L} + \sigma\left(\frac{L}{d} - 1\right)\frac{1}{L}, \quad (8)$$

其中 f_0 是顺电相的自由能密度. 上式中没有出现应变能, 是因为应变能可表为 P^2 项和 P^4 项之和, 可归并到上式中的第二项和第三项之中, 只需把相应的系数 A 和 B 进行重整化即可^[16]. 对于 180° 畴构型, σ 可表为^[22]

$$\sigma = -\frac{4\sqrt{2}}{3}\delta AP^2, \quad (9)$$

其中 δ 为畴壁厚度, 且

$$\delta = \left(\frac{-2D}{A}\right)^{1/2}. \quad (10)$$

达到平衡构型时, P, d 的取值应使 f 取值最小, 故由 $\partial f(P, d, L)/\partial P = 0$ 和 $\partial f(P, d, L)/\partial d = 0$, 并考虑(9)和(10)式, 可得

$$A + 3.4 \frac{d}{L} + \frac{8\sqrt{2}}{3}\left(\frac{-2D}{A}\right)^{1/2}\left(1 - \frac{L}{d}\right)\frac{A}{L} - BP^2 + CP^4 = 0, \quad (11)$$

$$\frac{1.7}{L} + \frac{4\sqrt{2}}{3}\left(\frac{-2D}{A}\right)^{1/2}\frac{A}{d^2} = 0, \quad (12)$$

可解得

$$d = \left[-\frac{8 - DA}{5.1}\right]^{1/2} L. \quad (13)$$

令

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2}A'(T - T_{0\infty})P^2 + 1.7P^2 \frac{d}{L} + \sigma\left(\frac{L}{d} - 1\right)\frac{1}{L} \\ & = \frac{1}{2}A'(T - T_0)P^2, \quad (14) \end{aligned}$$

其中 T_0 和 $T_{0\infty}$ 分别为板状材料和无限大体材料的顺电相稳定极限温度(居里-外斯温度). 考虑(9), (10)和(13)式及 $A = A'(T - T_{0\infty})$, 可解得

$$T_0 = T_{0\infty} - \frac{16\sqrt{2}D}{3A'LD}. \quad (15)$$

处于相变温度时两相的自由能密度相等, 故得

$$\frac{1}{2}A'(T_c - T_0)P_c^2 - \frac{1}{4}BP_c^4 + \frac{1}{6}CP_c^6 = 0. \quad (16)$$

另外 P_C 满足极小值条件

$$A'(T_C - T_0)P_C - BP_C^3 + CP_C^5 = 0, \quad (17)$$

可解得

$$T_C = T_0 + \frac{3B^2}{16A'C}. \quad (18)$$

将(15)式代入,并注意到 $T_{C\infty}$ 和 $T_{0\infty}$ 亦有(18)式所示的关系,则有

$$\begin{aligned} T_C &= T_{0\infty} + \frac{3B^2}{16A'C} - \frac{16\sqrt{2}D}{3A'L\delta} \\ &= T_{C\infty} - \frac{16\sqrt{2}D}{3A'L\delta}. \end{aligned} \quad (19)$$

这样,多畴的板状体系的相变温度由(19)式描述,意味着随着体系厚度的减小,相变温度降低.而畴壁的存在,亦使得相变温度降低.对于无限大的体系($L \rightarrow \infty$)(19)式就成为通常的相变温度与顺电相稳定极限温度之间的关系;类似地,畴结构消失($\delta \rightarrow \infty$),亦对应同样情况.故(19)式包括了朗道理论中的相变温度与顺电相稳定极限温度之间的关系(后者是一种极限情形).

将(19)式代入(7)式,得到

$$\nu_n = \frac{8C}{3A'B\rho} \frac{k_{\text{fer}}(\nabla T)_{\text{fer}} \cdot \mathbf{n}}{T_{C\infty} - \frac{16\sqrt{2}D}{3A'L\delta}}, \quad (20)$$

可见,随着体系厚度的增加,由相变潜热释放导致的相界移动其速率下降,这与用 PbTiO_3 晶体所做的实验是一致的^[19].

4. 结 论

铁电-顺电相界的快移动与相变潜热的释放与传导有关,不能归于通常的自发极化弛豫机理.随着体系厚度的减小,快移动的速率增加.在由(5)式向(6)式简化的过程中,我们引用了铁电相变不可逆热力学研究成果^[20].相界动力学与相变(不可逆)热力学是两个相对独立的领域,都分别以不同的角度研究相变体系随时间的演化,在这里由于都涉及“热”的因素而结合起来,在研究相变的问题上相得益彰.

- [1] Dec J 1993 *Phase Trans.* **45** 35
- [2] Soboleva T K, Stepanovskii E P, Sukstanskii A L 1985 *JETP Lett.* **42** 68
- [3] Dec J 1986 *Ferroelectrics* **69** 181
- [4] Gordon A 1986 *Physica B* **138** 239
- [5] Dec J 1988 *J. Phys. C* **21** 1257
- [6] Dec J 1989 *Ferroelectrics* **89** 193
- [7] Dec J, Yurkevich V E 1990 *Ferroelectrics* **110** 77
- [8] Tuszynskii J A, Otwinowski M, Dixon J M 1991 *Phys. Rev. B* **44** 9201
- [9] Gordon A 1991 *Phys. Lett. A* **154** 79
- [10] Fillipov A E, Kuzovlev Y E, Soboleva T K 1993 *Phys. Lett. A* **178** 301
- [11] Mamin R F 1994 *JETP Lett.* **60** 52
- [12] Bornarel J, Cach R 1994 *J. Phys. Cond. Matter* **9** 3257
- [13] Tuszynskii J A, Sept D 1994 *J. Phys. Cond. Matter* **9** 3583
- [14] Gordon A, Dorfman S 1995 *Phys. Rev. B* **51** 9306
- [15] Ai S T 2005 *Chin. Phys.* **14** 1246
- [16] Blinc R, Zeks B 1974 *Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics* (Amsterdam: North-Holland)
- [17] Gordon A 1983 *Phys. Lett. A* **99** 329
- [18] Surowiak Z, Skulski R, Gavril'yachenko V G et al 1978 *Sov. Phys. Solid State* **20** 1411
- [19] Yufatova S M, Sindeyev Y G, Gavril'yachenko V G et al 1980 *Ferroelectrics* **26** 809
- [20] Ai S T, Zhong W L, Wang C L et al 2002 *Acta. Phys. Sin.* **51** 1739 (in Chinese)[艾树涛、钟维烈、王春雷等 2002 物理学报 **51** 1739]
- [21] Chewasatn S, Milne S J 1994 *J. Mat. Sci.* **29** 3621
- [22] Zhong W L 1996 *Physics of Ferroelectrics* (Beijing: Science Press) (in Chinese)[钟维烈 1996 铁电体物理学(北京:科学出版社)]
- [23] Mante A J H, Volger J 1967 *Phys. Lett. A* **24** 139
- [24] Prutton M 1964 *Thin Ferromagnetic Films* (London: Butterworths)

Ferroelectric-paraelectric interface dynamics related to latent heat and its finite-size effects^{*}

Ai Shu-Tao^{1)†} Cai Yuan-Zhen²⁾

¹ *Department of Physics and Institute of Condensed Matter Physics, Linyi Normal University, Linyi 276005, China*

² *Library, Linyi Normal University, Linyi 276005, China*

(Received 6 December 2005; revised manuscript 28 December 2005)

Abstract

To explain the fast motion of ferroelectric-paraelectric interface, a mechanism based on latent heat release and conduction has been introduced. Its finite-size effect shows that the velocity of interface motion increases with decreasing system thickness. The theoretical results agree with experiments.

Keywords : ferroelectric phase transition, interface dynamics, latent heat, finite-size effect

PACC : 7780, 7780B, 4430, 0547

^{*} Project supported by the Research Foundation Program of Linyi Normal University (Grant No. YJB03004) and the Key Construction Program of Linyi Normal University.

[†] E-mail : aist@lytu.edu.cn