

# 用布里渊散射研究晶体相变

顾本源

(中国科学院物理研究所)

H. Z. Cummins

(美国纽约市立大学物理系)

在研究相变和临界现象中,光散射实验起着十分重要的作用.在晶体的结构相变研究中,高分辨的喇曼和布里渊散射谱能够提供有关“软模”的许多知识.软模是一种对温度有着很强依赖性的晶格振动,其振动频率在相变点变为零.软模的凝聚导致自发对称破缺.

当晶体发生相变时,弹性性质通常表现出反常.由于布里渊散射实验能够探测长波声学模行为,因此在过去的十六年中,布里渊散射光谱学被广泛地应用来研究固体相变.它有力地补充了与此紧密相近的声共振和超声传播测量手段所获得资料.这些实验结果,与喇曼散射、非弹性中子散射和X射线测量结果综合起来,使得目前我们对晶体相变行为以及动力学过程都有了一定了解,获得重大进展.

本文将简要地介绍相变唯象理论<sup>[1]</sup>和固体中各种结构相变,综述以往十多年来所研究过的大量晶体的布里渊散射实验结果<sup>[2]</sup>.此外,还将着重讨论以下三类典型的晶体:(a)压电铁电体(如KDP);(b)非压电铁电体(如TGS硫酸三甘钛);(c)非正规(improper)铁电体(如GMO钨酸钆),附带也讨论有序-无序相变.用这些结果来说明目前对结构相变现象的理解水平和面临的挑战.

## 一、相变理论

这里,我们将简要地介绍晶体结构相变的唯象理论:热力学理论和动力学分析,它们适用于不同相变过程.

### 1. 热力学理论

关于相变行为的标准热力学描述形式,

是Landau-Devonshire给出的自由能展开式<sup>[1]</sup>.自由能 $A(\eta, x)$ 是序参量 $\eta$ 和应变 $x$ 的函数.对于第(a),(b)类铁电体, $\eta$ 代表电极化强度 $P$ ,对于第(c)类材料, $\eta$ 表示位于布里渊区边缘(而不是布里渊区中心)的软模振幅.在普遍情形下, $\eta$ 可以是多分量的,并且自由能可能包括应变张量的所有分量.这里,为简化讨论,假定自由能只涉及到一个应变张量元和单一序参量 $\eta$ .自由能可以依 $\eta$ 和 $x$ 展开:

$$A(\eta, x) = A_0 + \frac{1}{2} \alpha \eta^2 + \frac{1}{4} \beta \eta^4 + \frac{1}{6} \gamma \eta^6 + \dots + \frac{1}{2} C x^2 - \alpha x \eta - \frac{1}{2} K x \eta^2, \quad (1)$$

在方程(1)中,头三项是通常的Landau自由能展开式,同时假定

$$\alpha = \alpha_0(T - T_0). \quad (2)$$

在这头三项下,当 $\beta < 0$ 时,晶体发生一级相变, $T_0$ 为相变温度;当 $\beta > 0$ 时,发生二级相变.在 $T < T_0$ 温度范围,序参量

$$\eta \sim (T_0 - T)^{1/2},$$

同时极化率

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial \eta^2}\right)^{-1} \sim |T_0 - T|^{-1};$$

当 $T \rightarrow T_0$ ,极化率发散.

式(1)中第五项是弹性能, $C$ 为 $\eta = 0$ 时的弹性常数.式(1)中最后二项代表序参量 $\eta$ 和应变 $x$ 之间的最低阶耦合作用.对于某一类晶体, $\eta$ 和 $x$ 可以按晶体点群的同一个不可约表示变换,那末线性耦合项不为零.压电铁电体属于这种情形, $\alpha$ 是线性压电系数.对于另一类晶体,从对称性考虑,线性耦合项被禁戒,最

低阶的耦合项是  $-\frac{1}{2}Kx\eta^2$ 。第(a), (b)类晶体即属于此情形,它分别表示电致伸缩(非铁电电压电体)和布里渊区中心的声学模与区边缘上二个光学软模之间耦合(非正规铁电体)。对于所有这三类晶体,耦合的后果是导致低温相出现一个自发弹性畸变,引出“铁弹性”。下面我们称对称性的高温相为P相(顺电或顺弹相),而称低对称性的低温相为F相(铁电或铁弹相)。我们也只限于讨论  $\beta > 0$  情形,相变是二级的。

### (1) 线性耦合情形

第(a)类晶体属于此情形。由对称性考虑,式(1)中线性耦合项是允许的,可忽略式(1)中最后一项。在平衡态下,由自由能极小条件,

$$\frac{\partial A}{\partial \eta} = \frac{\partial A}{\partial x} = 0, \text{ 得到}$$

$$F_\eta = \frac{\partial A}{\partial \eta} = a\eta + \beta\eta^3 + \gamma\eta^5 - ax = 0, \quad (3a)$$

$$X = \frac{\partial A}{\partial x} = Cx - a\eta = 0. \quad (3b)$$

这里,  $X$  是应力,  $F_\eta$  是与  $\eta$  相应的共轭力。解方程(3),可得到

$$x_0 = \frac{a}{C}\eta_0, \quad (4)$$

$$\eta_0 [\alpha_0(T - T'_0) + \beta\eta_0^2 + \gamma\eta_0^4] = 0, \quad (5)$$

其中

$$T'_0 = T_0 + \frac{a^2}{C\alpha_0}.$$

$x_0$  和  $\eta_0$  分别为平衡态下应变和序参量的值。由(5)式可见

$$\eta_0 = 0 \quad (\text{当 } T > T'_0),$$

$$\eta_0^2 \approx \frac{\alpha_0}{\beta}(T'_0 - T) \quad (\text{当 } T < T'_0 \text{ 以及 } \beta > 0).$$

线性耦合作用后果是,低温相出现自发应变  $x_0$ , 正比于  $\eta_0$ , 同时使相变温度由  $T_0$  (夹紧居里温度, 应变 = 0) 变成  $T'_0$  (自由居里温度, 应力 = 0),  $T'_0 - T_0$  的典型数值约为几度。

下面讨论弹性常数与温度的关系。为此, 设  $\eta = \eta_0 + \delta\eta$ , 和  $x = x_0 + \delta x$ , 序参量和应变对其平衡态值有个小偏离。将它们代入式

(3), 只保留  $\delta\eta$  和  $\delta x$  的线性项, 忽略更高阶小项, 给出

$$\delta\eta [\alpha + 3\beta\eta_0^2 + 5\gamma\eta_0^4] - a\delta x = 0. \quad (6)$$

在热力学极限下, 假定应力变化是足够缓慢的, 使得序参量  $\eta$  总是处在平衡态值下, 那末由小应变产生的应力是

$$X = \frac{\partial A}{\partial x} = C\delta x - a\delta\eta \\ = \left[ C - \frac{a^2}{(\alpha + 3\beta\eta_0^2 + 5\gamma\eta_0^4)} \right] \delta x, \quad (7a)$$

因此, 静弹性常数是

$$C(0) = C - \frac{a^2}{(\alpha + 3\beta\eta_0^2 + 5\gamma\eta_0^4)}. \quad (7b)$$

$C(0)$  对温度  $T$  的依赖关系见图 1(a)。

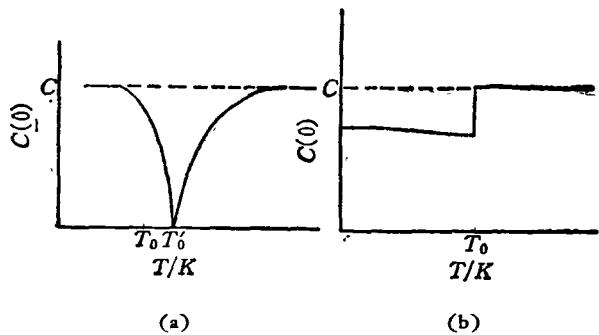


图1 静弹性常数  $C(0)$  对温度的依赖关系  
(a) 线性耦合情形; (b) 非线性耦合情形

### (2) 非线性耦合情形

第(b), (c)类晶体属于此情形。线性耦合项被对称性考虑所排除, 式(1)中要保留

$$-\frac{1}{2}Kx\eta^2$$

项。仿照上述推导, 可得到

$$x_0 = \frac{K}{2C}\eta_0^2, \quad (8)$$

$$\eta_0 \left[ \alpha_0(T - T_0) + \left( \beta - \frac{K^2}{2C} \right) \eta_0^2 + \gamma\eta_0^4 \right] = 0. \quad (9)$$

假定  $K$  足够小, 以保证  $\left( \beta - \frac{K^2}{2C} \right) > 0$ , 可得到

$$\eta_0 = 0 \quad (\text{当 } T > T_0), \\ \eta_0^2 \approx \frac{\alpha_0(T_0 - T)}{\left( \beta - \frac{K^2}{2C} \right)} \quad (\text{当 } T < T_0).$$

非线性耦合结果不改变相变温度值，而改变  $\beta$  值为  $\beta' = \beta - \frac{K^2}{2C}$ 。它使低温相产生一个自发应变  $x_0$ ，正比于  $\eta_0^2 \sim (T_0 - T)$ ，线性地依赖于  $(T_0 - T)$ 。

同样地，求得静弹性常数：

$$X = \frac{\partial A}{\partial x} = C\delta x - K\eta_0\delta\eta - \left[ C - \frac{K^2\eta_0^2}{\alpha + \left(3\beta - \frac{K^2}{2C}\right)\eta_0^2 + 5\gamma\eta_0^4} \right] \delta x, \quad (10)$$

$$C(0) = C \quad (\text{当 } T > T_0), \quad (11a)$$

$$C(0) = C - \frac{K^2}{(2\beta + 4\gamma\eta_0^2)} \quad (\text{当 } T < T_0). \quad (11b)$$

这里，我们利用了关系式：

$$\alpha + \left(\beta - \frac{K^2}{2C}\right)\eta_0^2 + \gamma\eta_0^4 = 0.$$

式(11)给出的  $C(0)$ - $T$  关系，见图 1(b)。  $T > T_0$  时， $C(0) = C = \text{常数}$ ，而  $T < T_0$  时， $C(0)$  基本上不依赖于  $T$ ，但相对于  $C$  往下移一个量。

由式(7)和(11)给出的静弹性常数值在定性上与各种超声测量和布里渊散射实验结果相符合，但是在与实验作更精细比较时，则问题不少。超声和布里渊散射是属于动力学测量。如果软模的特征频率(或弛豫速率)与实验中所涉及的声频可以比较，那末热力学理论就不再适用了。其次，上述的热力学分析导出的是等温弹性常数，而实际测量的是绝热弹性常数，在某些晶体中，两者很不相同。在热力学理论中，完全忽略了涨落，在某些情形下， $\eta$  的涨落变成可以与  $\eta_0$  大小相比较了，那末，方程线性化手续将是不允许的。

## 2. 动力学分析

为了处理与热力学理论不相符合的情况，必须将声学模和软模看作动力学自由度，尤其是要考虑模与模之间耦合，它将显著地影响布里渊散射结果。

### (1) 耦合谐振子模型

首先讨论两个线性耦合的非衰减的谐振子系统。它的 Lagrangian 函数是

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= \mathcal{F} - \mathcal{V} \\ &= \frac{1}{2} M_1 \dot{r}_1^2 + \frac{1}{2} M_2 \dot{r}_2^2 - \frac{1}{2} K_1 r_1^2 \\ &\quad - \frac{1}{2} K_2 r_2^2 - K_{12} r_1 r_2. \end{aligned} \quad (12)$$

由它可以导出运动方程，并设方程解的形式是  $r_i(t) = r_i e^{i\omega t}$ ， $i = 1, 2$ ，则有

$$\begin{aligned} r_1(\omega_1^2 - \omega^2) + r_2 K_{12}/M_1 &= 0, \\ r_1 K_{12}/M_2 + r_2(\omega_2^2 - \omega^2) &= 0, \end{aligned} \quad (13)$$

其中  $\omega_1^2 = K_1/M_1$ ， $\omega_2^2 = K_2/M_2$ 。方程(13)的解存在的条件是

$$\begin{vmatrix} \omega_1^2 - \omega^2 & K_{12}/M_1 \\ K_{12}/M_2 & \omega_2^2 - \omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (14)$$

$$(\omega_1^2 - \omega^2)(\omega_2^2 - \omega^2) - p^2 = 0,$$

其中  $p^2 = K_{12}^2/M_1 M_2$ 。耦合振子的本征频率为

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2} [\omega_1^2 + \omega_2^2 \pm \sqrt{(\omega_1^2 - \omega_2^2)^2 + 4p^2}]. \quad (15)$$

如果  $\omega_1$  和  $\omega_2$  分别表示光学软模和声学模时，并设

$$\begin{aligned} \omega_1^2 &= \omega_0^2(T - T_0), \\ \omega_2^2 &= \text{常数} \end{aligned} \quad (16)$$

那末，式(15)的  $\omega_{\pm}^2$  与  $T/K$  关系如图 2 所示。

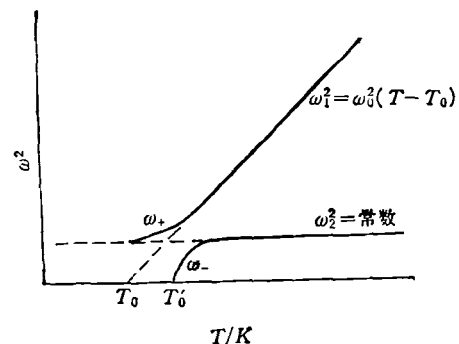


图 2 两个线性耦合的非衰减简谐振子的本征频率  $\omega_{\pm}$  对温度的依赖性

如果  $\omega_1 \gg \omega_2$  和  $(\omega_1^2 - \omega_2^2) \gg p^2$ ，方程(15)变成

$$\omega_+^2 \approx \omega_1^2 + \frac{p^2}{(\omega_1^2 - \omega_2^2)}, \quad (17)$$

$$\omega_-^2 \approx \omega_2^2 - \frac{p^2}{\omega_1^2}. \quad (18)$$

由(18)式看到,当  $T \rightarrow T_0$  时,由于光学模软化,  $\omega_1$  减小到某一值时,会使  $\omega_-^2 - \frac{p^2}{\omega_1^2} = 0$ , 即  $\omega_- \approx 0$ . 这种相变过程中,光学软模是相变的源序参量,当  $T \rightarrow T_0$  时,它迫使耦合声学模也软化.

对于第(a)类晶体(正规铁电体)软模和声学模之间的压电耦合本质上不依赖于温度,因此  $T > T_0'$  范围内,  $\omega_-^2$  对  $T$  的依赖行为正如同式(7)预言的静弹性常数对  $T$  的依赖关系.

对于非线性耦合情形,在 F 相中,可以认为存在一个等效的线性耦合系数  $\sim K\eta_0$ , 这个感生的线性耦合导致自发对称破缺. 与第(a)类晶体不同的是,等效线性耦合系数依赖于  $T$ , 耦合谐振子频率近似为

$$\omega_-^2 \approx \omega_2^2 - K^2\eta_0^2/\omega_1^2. \quad (19)$$

由于  $\omega_1^2$  和  $\eta_0^2$  以十分相似的方式依赖于  $T$  [近似地与  $|T_0 - T|$  成正比], 所以  $\omega_-^2 \approx$  常数 ( $T < T_0$ ), 但比  $\omega_2^2$  值小一个量  $K^2\eta_0^2/\omega_1^2$ , 这与方程(11)热力学理论所预言的结果一致.

## (2) O'Brien 和 Litovitz 方法<sup>[3]</sup>

如果软模是过衰减(阻尼)的,那么可以看成纯弛豫模,它遵循下面的动力学方程:

$$\frac{d}{dt}(\eta - \eta_0) = -\Gamma \frac{\partial A}{\partial \eta}, \quad (20a)$$

它的形式解是

$$\eta - \eta_0 \approx e^{-\frac{\Gamma}{\eta} \frac{\partial A}{\partial \eta} t}. \quad (20b)$$

方程(20a)与 Landau 的自由能表达式相结合,得到弛豫速率是

$$\tau^{-1} = \frac{\Gamma}{\eta} \frac{\partial A}{\partial \eta} \sim \Gamma |T - T_0|. \quad (21)$$

假如  $\Gamma$  与  $T$  无关,那末当  $T \rightarrow T_0$  时,软模的线宽以正比于  $(T - T_0)$  的方式线性变窄.

当声波频率  $\omega$  可以与  $\tau^{-1}$  相比较时,序参量  $\eta$  随着应变  $x$  的改变不再总是保持在平衡值上,因此  $\delta F_\eta \neq 0$ . 设  $\delta x(t)$  和  $\delta \eta(t)$  随时间变

化形式为

$$\begin{aligned} \delta x(t) &= \delta x e^{i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})}, \\ \delta \eta(t) &= \delta \eta e^{i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})}. \end{aligned}$$

由动力学方程(20)导出

$$\frac{d}{dt} \delta \eta = -\Gamma \delta F_\eta. \quad (22)$$

对于非线性耦合情形,有

$$F_\eta = \frac{\partial A}{\partial \eta} = \alpha \eta + \beta \eta^3 + \gamma \eta^5 - Kx\eta = 0,$$

和

$$\delta F_\eta = \delta \eta (2\beta \eta_0^2 + 4\gamma \eta_0^4) - K\eta_0 \delta x. \quad (23)$$

由此得到

$$i\omega \delta \eta = -\Gamma \{ \delta \eta (2\beta \eta_0^2 + 4\gamma \eta_0^4) - K\eta_0 \delta x \}. \quad (24)$$

因而复数弹性常数是

$$\tilde{C}(\omega) = \frac{\delta X}{\delta x} = C - K\eta_0 \frac{\delta \eta}{\delta x}, \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \tilde{C}(\omega) &= C - \frac{K^2}{2\beta + 4\gamma \eta_0^2 + i\omega/\Gamma \eta_0^2} \\ &= C - \frac{K'^2}{1 + i\omega\tau}, \end{aligned} \quad (26)$$

其中

$$K'^2 = \frac{K^2}{(2\beta + 4\gamma \eta_0^2)}, \quad (27a)$$

$$\tau = 1/\Gamma \eta_0^2 (2\beta + 4\gamma \eta_0^2), \quad (27b)$$

这里的  $\tau$  是软模的弛豫时间. 当  $\omega \rightarrow 0$  时, 则

$$\tilde{C}(0) = C - \frac{K^2}{2\beta + 4\gamma \eta_0^2},$$

这正是热力学理论导出的静弹性常数. 引进声速与弹性常数的关系式:

$$V_\infty = \sqrt{\frac{C}{\rho}}, \quad V_0 = \sqrt{\frac{\tilde{C}(0)}{\rho}},$$

其中  $\rho$  为密度,于是(26)式的实部可改写成

$$\begin{aligned} V^2(\omega) &= \frac{\tilde{C}_{\text{实}}(\omega)}{\rho} = V_\infty^2 - \frac{(V_\infty^2 - V_0^2)}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (28) \\ V_\infty^2 - V_0^2 &= (C - \tilde{C}(0))/\rho \\ &= \frac{K^2}{\rho(2\beta + 4\gamma \eta_0^2)}. \end{aligned} \quad (29)$$

式(28)表明,在固定  $\omega$  值下,随着  $T$  从低温区逼近  $T_0$  时,声速将由  $V_0$  增大到  $V_\infty$ . 在与  $\omega\tau=1$  相对应的某一温度  $T_*$  下,声速变化有一拐弯

(inflexion), 声速是  $T$  的缓变平滑函数, 而不像热力学分析所预言的跳跃式突变。在  $T_0$  下, 超声吸收系数

$$\alpha_1 = \frac{V_0^2 - V_0^1}{2V_0^2} \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (30)$$

出现极大。

### (3) 模-模耦合的一般形式

在上述两节的模型方法下, 只能给出耦合模的特征频率对温度的依赖性, 而不能给出提供布里渊散射谱强度  $I(\omega, T)$  对  $T$  的依从方面的知识。要做到这一点, 必须考虑模-模耦合的最一般形式。由于公式推导很复杂, 这里只简要叙述其中心思想。首先从亥姆霍兹自由能出发, 构造一个耦合系统的 Lagrangian 密度, 并由此导出联立运动方程组, 然后由这些方程, 求得极化率  $\chi_{xx}$ ,  $\chi_{\eta\eta}$ ,  $\chi_{x\eta}$  和  $\chi_{\eta x}$  (如果有  $N$  个模参与耦合作用, 则有  $N^2$  个极化率)。最后, 借助 Wiener-Khintchine 定理和涨落-耗散定理, 求得光散射谱强度为

$$I(\omega) \propto \left( \frac{k_B T}{n(\omega)} \right) \sum_{i,j} B_i B_j \chi'_{ij}(\omega), \quad (31)$$

这里  $B_i$  是光学耦合常数 (例如 Pockel 弹光系数),  $n(\omega)$  是 Bose 因子,  $k_B$  是玻耳兹曼常数,  $\chi'_{ij}(\omega)$  是极化率张量虚部值。式 (31) 允许将各种软模动力学模型与布里渊散射实验结果进行详细比较, 提供重要信息。

## 二、固体中的结构相变

晶体发生相变时, 根据其弹性常数反常行为, 可以分成两大类: 第一大类是, 当晶体发生相变时, 其某些弹性张量元趋于零。这是正规铁弹相变。温度从相变点之上和之下两个方向逼近相变点时, 都观察到弹性常数反常。这时, 应变本身或者就是序参量, 或者虽然不直接是序参量, 但是和真正的序参量具有相同的对称性的那些分量或分量的组合则与序参量存在着线性耦合作用, 参与相变过程; 第二大类相变, 通常表现出微弱的弹性反常, 但只在相变点的一边上观察到反常的弹性性质, 而在另一边则

看不到。这是由于应变与序参量之间的非谐相互相互作用的结果, 它包括 Optic-Ferrodistortive、非正规铁弹铁电相变和有序-无序相变。下面将简要地讨论每类相变的性质。

### 1. 正规铁弹相变

在相变点  $T_0$ , 晶胞产生均匀的畸变, 序参量不依赖于空间坐标。序参量是应变或者是布里渊区中心的光学软模振幅。通常在  $T_0$  处, 光学软模与声学模发生耦合。

### 2. 正规光学 Ferroic 相变

存在一个布里渊区中心光学软模, 由于对称性上禁戒, 不能与应变发生线性耦合, 只能通过高阶项产生耦合作用。

### 3. 晶胞尺寸成倍增大的相变

软模不位于布里渊区中心。序参量依赖于空间坐标, 通常有一个以上分量。如果软模的波矢  $q$  位于布里渊区的边缘上或高对称性点上, 则对应于非正规铁弹或非正规铁电相变。如果软模的  $q$  是在布里渊区内一般点上, 则对应于无公度相变。

### 4. 有序-无序相变

没有软模出现。亚点阵平动无序是超离子导体相变特点, 而亚点阵转动无序出现于可塑性晶体相变中。

## 三、布里渊散射实验技术

测量布里渊散射谱的典型装置如图 3 所示, 采用 Fabry-Perot 干涉仪作为分光系统。激光器发出的激光经透镜聚焦到样品上。样品放在可自动控温的带有透光窗口的高温炉中或低温杜瓦瓶内。散射光经过准直透镜转换成平行光, 投射入一具空间过滤器上, 以限制散射体积和去掉杂散光。压电扫描式的三或五行程的 Fabry-Perot 干涉仪作为色散系统。由干涉仪输出的光经另一个会聚透镜聚焦到一针孔上, 然后投射入小阴极、低暗电流的光电倍增管中, 输出的信号经过“光子计数器”处理。光子计数器由前置放大器、放大器和甄别器 (PAD) 组成。由甄别器输出的脉冲通过计数率计转换成数字

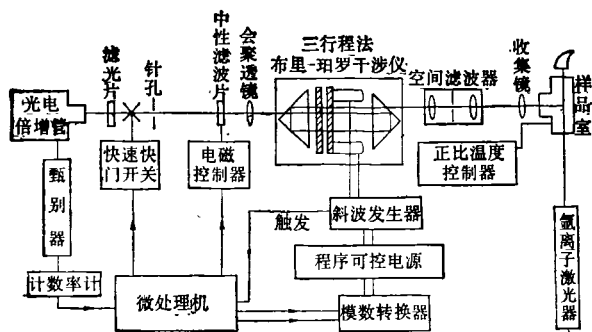


图3 典型的布里渊散射谱仪的方框图

信号或模拟信号，然后用微型计算机采集和处理或用记录仪记录下来。为了防止光电倍增管受到强的瑞利线辐照，在它的前面还安放了一个快速的电子开关元件。微型计算机在此系统中起多道分析器的作用，采用序列多次扫描方式来合成布里渊谱，降低噪声。在每次扫描过程中，输入到每一通道上的光子数受到计算机监控。当光子数率超过预先设置的值时，快门自动关闭，经过适当数目的通道数后，再启开，以挡住强瑞利峰。微型计算机还同时用来动态调节 Fabry-Perot 标准具，使在长时间数据收集过程中，标准具总是保持在最佳的工作状态上。X-Y 绘图仪将计算机所储存的数据绘图输出，以便直观地测量布里渊频移。也可以利用计算机进行各种运算，对谱作各种加工，或用适当的理论模型所给出的线型公式去拟合数据，确定峰位置、峰强度和峰宽以及其它有关的参数。

#### 四、实验结果综述

##### 1. 正规铁弹相变 (A 类)

它包括以下三种行为很相近的相变：(1) 纯铁弹相变，其中应变是唯一的序参量，声学软模是唯一的依赖于温度的元激发；(2) 线性耦合式铁弹相变，其中序参量或者是应变，或者是凝聚的声学软模的本征矢量。在低温相，它们二者互成正比。这就是说，存在着二个软模，一个是光学软模，另一个是声学软模，在相变点邻近区域内，二者互相耦合。光学软模是晶格不

稳定性根源；(3) 也是线性耦合型的相变，与(2)的差别只不过在于，此时声学软模是晶格不稳定性根源，源序参量是声学软模。

正规铁弹相变是晶胞发生均匀畸变，但是，并非任何均匀应变张量元都能作为序参量。它们需要满足一定的条件，才能够成为诱发高对称原型相(属于点群  $G_0$  对称性)与低对称相(属于点群  $G$ ,  $G$  是  $G_0$  的一个子群)之间相变的序参量。具体分析需要应用群论知识，这里不准备讨论它。Boccara<sup>[4]</sup> 从应变张量的二次型不变量出发，推导出每一晶类中，可能起序参量作用的弹性应变张量元的组合形式、相变前后的对称性以及属于一级或二级的相变。Janovec 等人<sup>[5]</sup>作了更全面的讨论，所有结果列表表示出，查找方便。

许多正规铁弹相变，在相变点  $T_0$  下原型相的晶格变成不稳定，通常出现弹性常数反常，称作临界弹性常数  $C_c \xrightarrow{T \rightarrow T_0} 0$ 。一般地讲，它不是简单的某弹性张量元，而是弹性张量诸分量的某种组合。临界弹性常数  $C_c$  与声学软模的速度  $V_c$  有直接联系。例如，KDP 的  $42m \rightarrow mm2$  相变， $B_2$  对称性的应变张量元  $x_6$  是序参量，对应于晶体沿  $xy$  均匀切变变为不稳定了，此时  $C_c = C_{66} \xrightarrow{T \rightarrow T_0} 0$ ，声学软模速度

$$V_c^2 = C_{66}/\rho \xrightarrow{T \rightarrow T_0} 0.$$

一般情形更为复杂，例如  $\text{BiVO}_4$  的  $4/m \rightarrow 2/m$  相变是由  $B_g$  光学软模驱动的，应变  $x_6$  和  $x_1 - x_2$  具有  $B_g$  对称性，它们可以与光学软模发生耦合作用。F 相的自发应变是  $x_6$  和  $(x_1 - x_2)$  的线性组合。在四角晶系中，弹性能是

$$F_x = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^6 C_{ij} x_i x_j. \quad (32)$$

晶格稳定条件是张量  $[C_{ij}]$  的全部本征值为正的。在  $x_1, x_2$  和  $x_6$  子空间中，这些本征值由本征方程给出：

$$\begin{vmatrix} C_{11} - \lambda & C_{12} & C_{16} \\ C_{12} & C_{11} - \lambda & -C_{16} \\ C_{16} & -C_{16} & C_{66} - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad (33)$$

极小本征值为

$$C_c = \frac{1}{2} [C_{11} - C_{12} + C_{66} - \sqrt{(C_{11} - C_{12} - C_{66})^2 + 8C_{46}^2}]. \quad (34)$$

这就是临界弹性常数,当  $T \rightarrow T_0$ ,  $C_c \rightarrow 0$  时,晶格变成不稳定,发生相变。

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  及其同构物的  $\bar{4}2m \rightarrow mm2$  相变是典型的正规铁弹相变。KDP 的原型是  $\bar{4}2m$

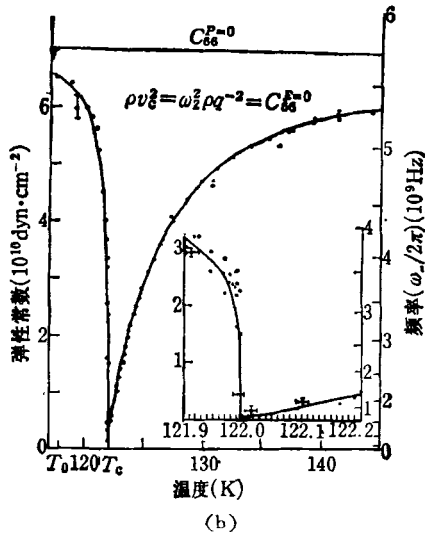
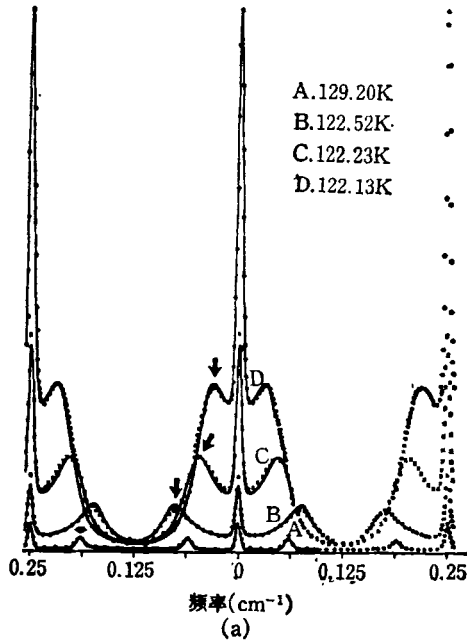


图 4

- (a) KDP 的布里渊谱[散射几何配置  $XZ(X\bar{Z}, Y)X\bar{Z}$ ];  
 (b) 由布里渊散射和超声测量确定的  $C_{66}^0-T$  曲线 ( $C_{66}^0$  为常数)

( $D_{2d}^7$ , 四角晶系), 即是铁电体又是铁弹体, 在 122K 发生相变, 变到  $mm2(C_{2v}^2)$  极性正交相,  $B_2$  对称性的切变变成不稳定了。因为  $z$  和  $xy$  是按  $\bar{4}2m$  的  $B_2$  不可约表示变换的, 在相变时, 极性光学软模  $P_+$  和横声学软模  $x_6$  二者发生线性耦合, 耦合系数是压电常数  $a_{36}$ 。

纯粹热力学分析指出, 弹性常数

$$C_{66}^E \xrightarrow{T \rightarrow T_0} 0.$$

由光学模和声学模之间的线性耦合谐振子理论指出,

$$\omega_1^2 = \omega_2^2 - \frac{q^2 a_{36}^2}{\rho m^* \omega_2^2}, \quad (35)$$

其中  $\omega_1$  是光学软模频率,  $m^*$  是光学软模的有效质量,  $\rho$  为密度,  $\omega_2$  为声学模频率,

$$\omega_2^2 = q^2 C_{66}^E / \rho,$$

$q$  为声学模波矢值,  $a_{36}$  为压电系数,  $\omega_-$  是耦合声学模频率。光学软模未完全软化时, 就迫使声学模频率趋向零。KDP 的布里渊散射谱见图 4,  $T_0 = 122\text{K}$ , 在

$$T_0 + 7.2\text{K} \xrightarrow{\text{降温}} T_0 + 0.13\text{K},$$

布里渊频移值减小, 线宽变窄。由布里渊频移量推算出的  $C_{66}^E$  弹性常数对  $T$  和电场  $E$  的依赖性见图 5。

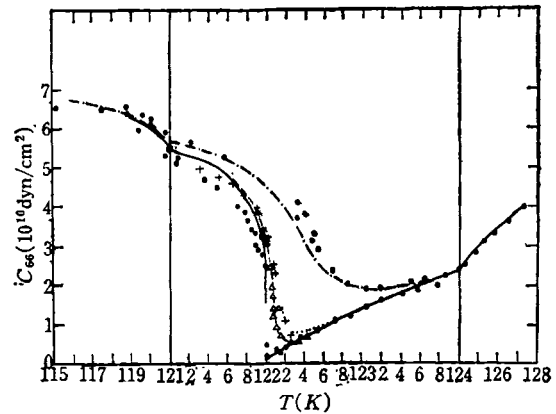


图 5 KDP 中, 由布里渊频移测量确定的弹性常数  $C_{66}^E$  对  $T$  和电场  $E$  的依赖关系 (实心黑点对应于电场  $E=0$ , 三角记号对应于  $E=500\text{V/cm}$ , 十字叉点代表  $E=787\text{V/cm}$ , 圆圈记号对应于  $E=3937\text{V/cm}$ )

属于正规铁弹相变的晶体, 已被布里渊散射实验研究过的, 有 KDP 的同构晶体和其它

晶体:

- KD<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(DKDP), KH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>(KDA),
- RbH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(RDP), CsH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>(CsDA),
- CsD<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>(DCsDA)( $\bar{4}2m \rightarrow mm2$ );
- KH<sub>3</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(KTS),
- KD<sub>3</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $mmm \rightarrow 2/m$ );
- LaP<sub>3</sub>O<sub>14</sub>( $mmm \rightarrow 2/m$ ); DyVO<sub>4</sub>,
- TbVO<sub>4</sub>( $4/mmm \rightarrow mmm$ );
- LiNH<sub>4</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O(LAT)( $222 \rightarrow 2$ );
- TeO<sub>2</sub>( $422 \rightarrow 222$ ); BiVO<sub>4</sub>,
- LaNbO<sub>4</sub>( $4/m \rightarrow 2/m$ ).

## 2. 正规 Optic-Ferroic 相变 (B 类)

这类相变是由原型相 (属于对称群 G<sub>0</sub>) 的布里渊区中心的光学软模驱动的. 光学软模按群 G<sub>0</sub> 的某一不可约表示变换, 但不同于任何应变张量元变换性质. 这样, 纯铁弹性是对称性禁戒的. 通过应变与序参量之间的高阶耦合产生自发应变——非正规自发应变. 如果非正规应变的出现使原型相的对称性破缺了, 那末相变是非正规铁弹相变 (B<sub>1</sub> 类), 如 BaTiO<sub>3</sub> 中  $m3m \xrightarrow{393K} 4mm$  是正规铁电-非正规铁弹相变. 如果非正规应变本身不引起对称破缺, 那么相变将是非铁弹的, 如石英中  $622 \rightarrow 32$  相变 (B<sub>2</sub> 类).

### (1) 非正规铁弹体

BaTiO<sub>3</sub> 共有四个相变点, 我们着重讨论  $m3m \xrightarrow{120^\circ C} 4mm$  相变. 它是由布里渊区中心的极性光学软模 T<sub>1u</sub> 驱动的, 光学软模与应变 (x<sub>1</sub> = x<sub>2</sub> = -2x<sub>3</sub>) 和热膨胀 δU<sub>c</sub>(x<sub>1</sub> = x<sub>2</sub> = x<sub>3</sub>) 的二阶耦合是对称性上容许的, 感生的非正规自发应变使立方相的对称破缺. 这是正规铁电和非正规铁弹相变.

### (2) 非铁弹体

石英 (SiO<sub>2</sub>) 的  $622 (\beta \text{ 相}) \xrightarrow{573^\circ C} 32 (\alpha \text{ 相})$  相变是由 β 相的布里渊区中心的 B<sub>1</sub> 对称的光学软模驱动的. 自发应变 (α 相) 来自序参量和应变 (x<sub>1</sub> = x<sub>2</sub>, x<sub>3</sub>) 的高阶耦合作用. 由于感生的自发应变不导致六方相对称破缺, 它是 non-Ferroelastic 相变. 布里渊散射实验观测到

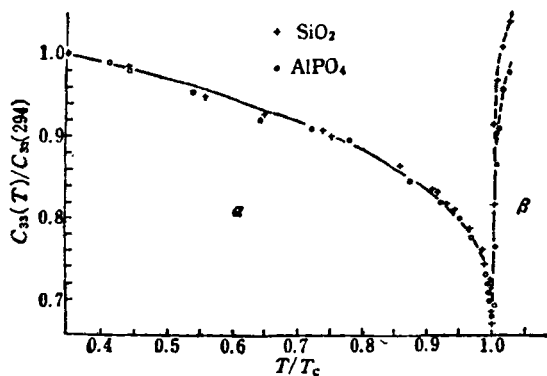


图 6 在磷酸铝和石英中, 弹性常数 C<sub>33</sub> 对温度的依赖性

弹性常数依赖于温度, 见图 6. 属于这类相变的晶体有:

- AlPO<sub>4</sub>( $622 \rightarrow 32$ ); (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>( $mmm \rightarrow mm2$ );
- Pb<sub>3</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>11</sub>( $\bar{6} \rightarrow 3$ ).

## 3. 晶胞体积倍增的相变 (C 类)

不稳定的晶格振动模位于布里渊区边缘点或角落上, 序参量依赖于空间变量, 相变时晶胞体积成倍地增大, 增大的倍数依赖于软模的波数值. 这种类型的相变称为 Antiferrodistortive. 当不稳定模位于布里渊区的一般点上时, 凝聚相出现调制结构, 调制波长不正好是正晶格基矢的整数倍, 而是无理数, 此相变称为无公度相变 (Incommensurate, 简称 IC 相). 线性耦合是禁戒的, 通过高阶耦合产生非正规铁弹性.

### (1) 非正规铁弹性 (C<sub>1</sub> 类)

稀土钼酸盐以及它的 Sm, Eu, Tb 和 Dy 的同构物是典型的非正规铁弹相变. 钼酸钆 Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (即 GMO) 的  $\bar{4}2m \xrightarrow{159^\circ C} mm2$  相变, 晶胞体积增大两倍. 相变是由布里渊区(四方相)中 M 点上的二重简并的光学软模驱动的. 在低温(正交)相 F, 原先位于高温(四方)相的布里渊区角落 M 点上的光学软模变成低温相的布里渊区中心点 (Γ) 的一对模, 它是喇曼活性的. 由布里渊散射测量可以给出 GMO 的弹性常数对 T 的依赖性(见图 7).

GMO 在相变点上下, 弹性常数反常显示出不对称性, 这是由于应变 ε 与序参量 η 之间



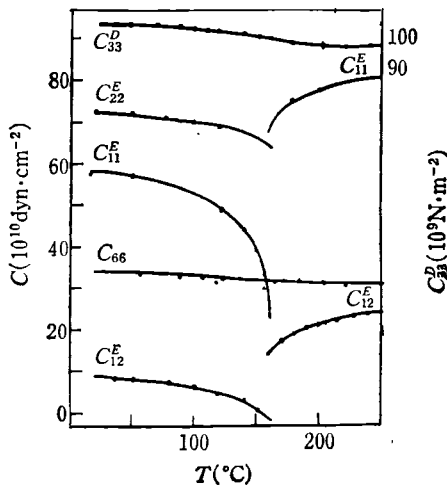


图7 GMO中,由布里渊散射测量给出的弹性常数对T的依赖关系

的非线性耦合引起的。正如第二节(b)中所讨论情形,在 $T_0$ ,弹性常数突变,增加一个量。当 $T > T_0$ 时,弹性常数与 $T$ 无关。

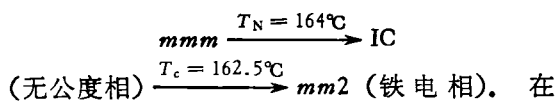
这类相变还出现在下述晶体中:

- $Tb_2(MoO_4)_2(TMO)(\bar{4}2m \rightarrow mm2)$ ;
- $Pb_3(PO_4)_2(\bar{3}m \rightarrow 2/m)$ ;
- $SrTiO_3(m3m \rightarrow 4/mmm)$ ;
- $KMnF_3(m3m \rightarrow 4/mmm)$ ;  $RbCdF_3$ ,
- $TcCdF_3(m3m \rightarrow 4/mmm)$ ;
- $K_2SnCl_6(m3m \rightarrow mmm \text{ 或 } 4/mmm)$ ;
- $NaH_3(SeO_3)_2(2/m \rightarrow 1)$ ;
- $C_4O_2(OH)_2(4/m \rightarrow 2/m)$ ;
- $Hg_2Cl_2(4/mmm \rightarrow mmm)$ ;
- $Sb_5O_7I(6/m \rightarrow 2m)$ ;
- $(C_6H_5-CO)_2(32 \rightarrow 2)$ ;
- $(C_3NO_2H_7)_3CaCl(mmm \rightarrow mm2)$ 。

(2) 无公度相变

软模的 $q$ 位于布里渊区一般点上,序参量 $Q$ 是复数,至少是二维的。最低阶的耦合项形式为 $-\frac{1}{2}KxQ^2$ ,它将引起非正规铁弹性。不对称的弹性常数反常在无公度相变中也可以观察到。

$NaNO_2$ 有两个靠得很近的相变:



162.5°C 之上,中子衍射观察到对称的尖锐的卫星线,沿 $a$ 轴。它表明极性分子 $NO_2$ 的极化强度 $P_s(//b$ 轴)沿着 $a$ 轴有个正弦式调制结构。介电常数测量发现,在 $T_c$ 和 $T_N$ 有峰。加电场 $E_0$ 时,两峰逐渐移拢,布里渊频移在 $T_c$ 处出现跳跃式改变。

用布里渊散射研究过的无公度相变有:

- $K_2SeO_4(6/mmm \rightarrow mmm \rightarrow IC \rightarrow mm2)$ ;
- $SC(NH_2)_2(mmm \rightarrow IC \rightarrow mm2)$ ;
- $Ba_2NaNb_5O_{15}(4/mmm \rightarrow 4mm \rightarrow$   
 $IC \rightarrow mm2(?) \rightarrow 4mm)$ ;
- $BaMnF_4(mm2 \rightarrow IC \rightarrow 2)$ 。

4. 有序-无序相变(D类)

这类相变没有光学软模出现。高温相失去平移对称性,这是由于晶胞内某一组分所占据的格位或者取向上无规性造成的。由于特超声频率通常与此类相变的序参量的弛豫时间倒数 $\tau_0^{-1}$ 可以比较,因此热力学分析方法不再适用了,要作动力学分析(参见前述)。超声测量( $10\text{MHz} = 10^7\text{Hz}$ )与Brillouin散射( $\sim 10^{10}\text{Hz}$ ),测得声速不一致,出现显著的色散性质。复数弹性常数的实部可表示成

$$\tilde{C}_{\text{实部}}(\omega) = C - \frac{\Delta C}{1 + \omega^2\tau_0^2}, \quad (36a)$$

其中

$$\Delta C = \frac{K^2}{2\beta + 4\gamma\eta_0^2}, \quad (36b)$$

$$\tau_0^{-1}(T) \sim \Gamma|T - T_0|.$$

当 $\omega\tau_0 = 1$ 时, $\tilde{C}_{\text{实部}}$ 出现拐变,它不正好在 $T_0$ 上,而是在另一个 $T'_0$ 处,由 $\omega\tau_0 = 1$ 决定。同时,在 $T'_0$ 处,弹性常数是拐弯式较平滑上升。

(1) 取向无序(D<sub>1</sub>)

硫酸三甘钛, $(NH_2CH_2COOH)_3H_2SO_4(TGS)$ 的 $2/m \xrightarrow{49^\circ\text{C}} 2$ 相变是一种典型的取向有序-无序相变,是二级相变。低温相下自发极化 $//b$ 轴。序参量 $P_x$ 按 $2/m$ 的 $A_u$ 不可约表示变换,它可以与 $x_1, x_2, x_3, x_6$ 的二次方发生耦合。图8给出TGS中布里渊频移 $\Delta\nu$ 对 $T$ 的依赖性。 $\Delta\nu-T$ 曲线拐点出现在约44°C处,到了49°C变成平坦了。用弛豫模理论分析,再结合实验

结果推出:

$$\tau_0 = A'(T_0 - T)^{-1}s,$$

$$A' = (2.9 \pm 0.3) \times 10^{-11}s \cdot K.$$

属于  $D_1$  类相变的有:

KCN( $m3m \rightarrow mmm$ );

NaCN( $m3m \rightarrow mmm$ );

RbCN( $m3m \rightarrow m$ );

$(NH_2CH_2COOH)_3$ .

$H_2SeO_4(TGSe)(2/m \rightarrow 2)$ ;

$NH_4Cl(m3m \rightarrow \bar{4}3m)$ ;

$NH_4Br(m3m \rightarrow 4/mmm)$ ;

$NaKC_2H_3O_6 \cdot 4H_2O$  (罗息盐) ( $222 \rightarrow 2 \rightarrow 222$ );

$NH_4HSO_4(2/m \rightarrow m)$ ;  $RbHSO_4(2/m \rightarrow m)$ ;

$RbHPO_4(2/m \rightarrow m)$ .

(2) 塑性晶体 ( $D_2$ )

塑性晶体相是取向无序的一个特殊情形, 其中取向无序的组分还可能有转动变化. 塑性晶体通常是立方对称的, 有低熔化熵. 在熔化时, 分子重新取向的比率只有较小的改变. 塑

性晶相是 mesophase, 其转动自由度基本上丧失了, 这个相是介于液相和真正晶相之间的相. 塑性晶体的弹性常数通常很小, 特超声频率下的声速  $\sim 1.5 \times 10^5$ cm/s, 而石英中, 声速  $\sim 6 \times 10^5$ cm/s.

属于  $D_2$  类相变的材料有:

$(CN_2CN)_2(m3m)$ ;  $(CH_3)_3CCOOH(m3m)$ ;

$CCl_4$ ,  $CBr_4$ ,  $CNc_4$ .

(3) 超离子导体 ( $D_3$ )

它也称作固体电池, 是离子晶体中之一大类. 一簇离子能够相当快速地迁移, 通过背景点阵, 电导率很高. 这种由绝缘体到超离子导体相变也叫做亚点阵熔化. 在低温相, 某种离子常常在晶胞中有几个不相同的可能的格位, 而且只有部分被占据, 在相变点, 由于热激发, 使这种离子在这些格位上作跳跃式迁移, 贡献高电导率. 光散射研究超离子导体时, 着重于低频喇曼散射, 它对应于离子作跳跃式运动. 近来才开始开展布里渊谱的研究, 其声速色散行为类似于取向有序-无序相变情形.

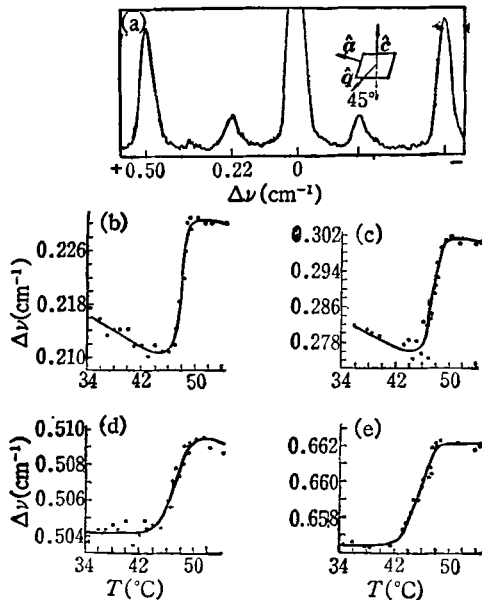


图8 TGSe的布里渊谱以及  $\Delta\nu$  对  $T$  的依赖性

- (a) 散射平面是 (010) 面,  $90^\circ$  散射配置;  
 (b) 横模,  $\theta = 90^\circ$ ; (c) 横模,  $\theta = 135^\circ$   
 (d) 纵模,  $\theta = 90^\circ$ ; (e) 纵模,  $\theta = 135^\circ$

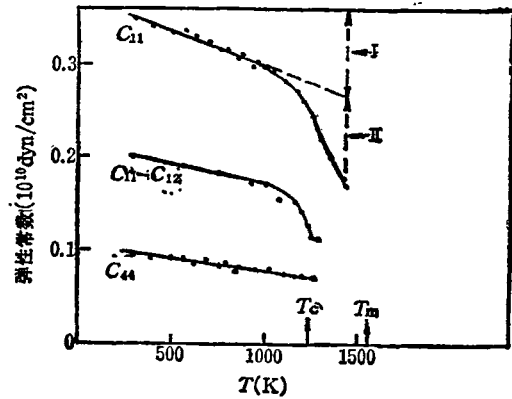


图9  $BaF_2$  的弹性常数  $C_{11}$ ,  $(C_{11} - C_{12})$  和  $C_{44}$  对温度的依赖性

$T_0$  为相变点;  $T_M$  是熔点;  $C_{11}-T$  曲线中标明“I”的代表非谐性的贡献, “II”来自缺陷的贡献

$BaF_2$  具有萤石矿结构 ( $O_h^2$ ), 显示出绝缘体  $\rightarrow$  超离子导体的相变.  $BaF_2$  的弹性常数  $C_{11}$  和  $(C_{11} - C_{12})$  在相变点急剧减小 (见图9). 这个减小的原因一方面来自非谐性作用; 另一方面是, 由于  $T_0$  之上缺陷浓度急剧增加, 引起弹性常数减小. 据估计, 大约有 20% 的氟

离子以间隙缺陷形式存在。

属于 D<sub>3</sub> 类相变的晶体有: RbAg<sub>4</sub>I<sub>3</sub>, SrCl<sub>2</sub>, PbF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>。

## 五、结 论

布里渊散射实验用于研究固体的各种类型相变,已经清楚地显示出它的效能。由于相变过程一般都较复杂,将它们严格地分门别类,有时会遇到困难。尤其是如何判定其主序参量和驱动相变的源序参量,只能针对具体问题,做具体分析。

布里渊散射实验与超声测量相结合,研究超声频率范围内声速色散性质,对探索模的弛豫动力学过程特别富有成效的。在无公度相变时,这种色散行为会提供许多有用信息。用布里渊散射方法容易区分正规和不正规铁弹相变。

最后,在分析布里渊散射光谱时,常常会出

现牵强附会的解释。早期的实验观察只限于频移和线宽,近来,随着布里渊散射谱仪的改进和应用微处理机采集与处理数据,研究者能够采用各种物理模型来拟合整个谱线线型,从而提供了许多有趣的模-模耦合现象。由于固体相变种类繁多,现象很丰富,在今后的许多年中,我们相信这个领域将继续向实验和理论工作者提出挑战!

## 参 考 文 献

- [1] H. Z. Cummins, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **293** (1979), 393.
- [2] H. Z. Cummins, in *Light Scattering Near Phase Transitions*, edited by A. P. Levanyuk and H. Z. Cummins, (A Volume in the Series *Modern Problems in Solid State Physics*), North Holland Publishing Company (Amsterdam) (Preprinted).
- [3] E. J. O'Brien and T. A. Litovitz, *J. Appl. Phys.*, **35** (1964), 180
- [4] N. Boccara, *Annals of Physics*, **47** (1968), 40.
- [5] V. Janovec, V. Dvorak and J. Petzelt, *Czech. J. Phys. B*, **25** (1975), 1362.

---

## 1985 年第 6 期《物理》内容预告

元素核生成理论和 Fowler 的贡献——1983 年诺贝尔物理学奖获得者简介(厉光烈);金属缺陷与力学性质理论研究的进展(龙期威);循环磁致冷(载闻);调制掺杂高迁移率晶体管(虞丽生);轻子动力:是幻想还是未来的事实?(R. P. Olenick);离子注入强化金属表面的作用机制(赵育敏等);用离子技术合成类金刚石薄膜(郭华聪);激光测量血流(刘键);几种集成电路

硅片工艺检测技术简介(包宗明);用球坑技术制备表面分析和电镜样品(仲永安);慢正电子束技术在基础理论研究中的应用(林大航等);用拉曼光谱测定液晶的序参数(朱自莹等);一种回波重合法装置(王积方等);六面体型高压容器的压力分布(何毅);集成电路中的物理问题讲座第三讲 金属硅化物的形成(武蕴忠);纪念王守竞先生(赵广增等)。

## 敬 告 读 者

本期中《集成电路中的物理问题》专题的文章有:陈志恭写的《硅片制备中的损伤问题》和吴自勤写的《硅中的扩散》二文。