

Symmetry and Order Parameter of Antiferroelectric PbHfO₃

Dai-zhao Han¹, Su-min Ma², Yu-ping Cai¹, Yu-jie Li¹, Hong-ye Chen¹

¹Dept of Basic Courses, Ordnance Engineering College, Shijiazhuang, China.

²Dept of Foreign Language Teaching, Hebei University of Economics and Business, Shijiazhuang, China

Email: handz@163.com

Abstract: On the bases of the result of X-ray diffraction at room temperature, the structure of antiferroelectric PbHfO₃ has been studied in detail. For the paraelectric-antiferroelectric phase transition at 873K, the symmetry of antiferroelectric PbHfO₃ is P2/m(C_{2i}). An axial vector **R** is selected as the order parameter to reflect the change of symmetry in antiferroelectric phase transition. According to Curie principle, the satisfying results are obtained relative to the change of symmetry group in the phase transition.

Keywords: antiferroelectric phase; symmetry; order parameter

反铁电晶体 PbHfO₃ 的对称性和序参量

韩代朝¹, 马素敏², 蔡玉平¹, 李玉杰¹, 陈红叶¹

¹军械工程学院 基础部, 石家庄, 中国, 050003

²河北经贸大学 外语教学部, 石家庄, 中国, 050061

Email: handz@163.com

摘要: 根据室温下 X 射线衍射结果, 仔细研究了反铁电晶体 PbHfO₃ 的晶体结构。确定 PbHfO₃ 在 973K 发生顺电-反铁电相变, 反铁电相对称性所属点群是 P2/m (C_{2i})。用轴矢量 **R** 作为序参量来描述反铁电相便是对称性的变化, 对于已得到的晶体相变前后的对称点群, 应用居里原理, 得到了理想结果。

关键词: 反铁电相; 对称性; 序参量

1 引言

反铁电晶体 PbHfO₃ 在 873K 以上是顺电相, 对称性是 Pm3m (O_h), 是钙钛矿晶格结构^[1], 类似于典型的反铁电晶体 PbZrO₃ 的结构。它们的结构可用立方晶格来描写, 每个格点代表一个结构基元。顶角为较大的 Pb²⁺ 占据, 六个面心为 O²⁻ 占据, 体心为较小的 Hf⁴⁺ 占据。这些氧离子形成氧八面体, 钛离子处于其中心, 如图 1 所示。

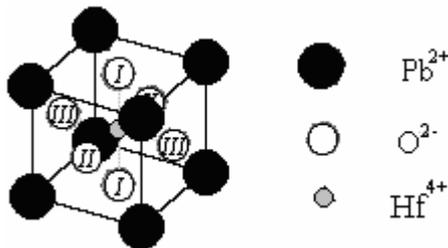


Figure 1. The ions structure of PbHfO₃

图 1. PbHfO₃ 晶体的离子结构

当晶体温度降低, 从高温相变到低温相时, 各离子将分别发生位移, 晶体对称性发生变化, 发生结构相变。H.F.Kay 等人^[2]认为 PbHfO₃ 由 873K 以上变到以下时, 顺电相变为反铁电相, 对称性所属点群由 Pm3m (O_h)^[3]变为 Pc2n (C_{2v}) 或 P2mn (D_{2v})。

本文由 H.F.Kay 等人得到的实验数据出发, 仔细画出了 PbHfO₃ 反铁电相晶胞结构图, 给出了晶体反铁电相正确的对称性和序参量。

2 PbHfO₃ 反铁电相的结构对称性

对于钙钛矿型反铁电晶体 PbHfO₃, H.F.Kay 等人用 X 射线衍射发现室温下的 PbHfO₃ 由高温向低温变化时, 在 873K 晶体发生结构相变, 由顺电相变为反铁电相, 对称性是 Pc2n (C_{2v}) 或 P2mn (D_{2v})。

经过仔细研究, 我们不同意 H.F.Kay、V.Demidova 等人对于 PbHfO₃ 晶体在 873K 铁电-反铁电相变对称性的研究。图 2 是 H.F.Kay 等人根据其得

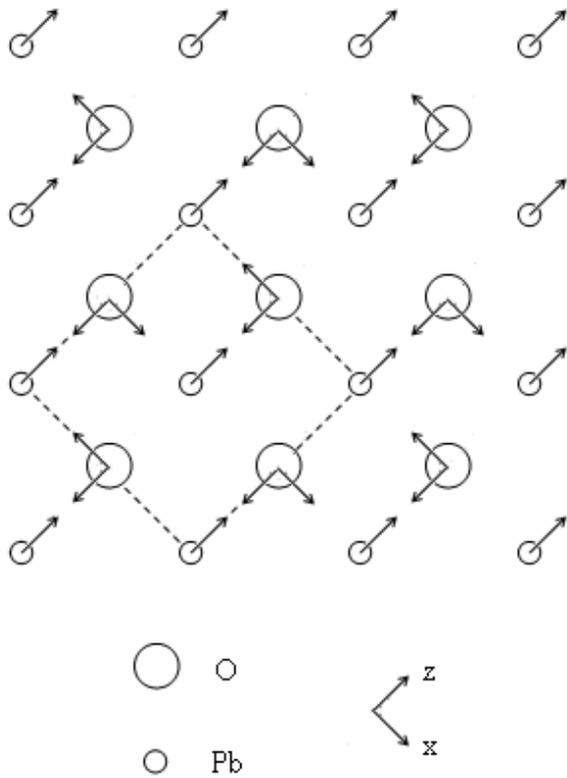


Figure 2. Oxygen and Pb ions displacements of antiferroelectric phase unit cell onto b plane

图 2. PbHfO_3 反铁电相晶胞氧离子和钙离子在 b 平面上的结构

到的实验数据画出的 PbHfO_3 反铁电相氧离子和钙离子投影图。

PbHfO_3 是钙钛矿型的反铁电晶体，其晶体结构类似于经典的位移型反铁电晶体 PbZrO_3 。根据反铁电晶体结构相变晶体学原胞的选取规则^[4]和 PbZrO_3 序参量和对称性的研究^[5]，我们可以画出 PbHfO_3 的阳离子晶体学原胞的立体结构图。

晶胞的大小为 $2\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times 2a$ ，其中 a 为顺电相的晶体学原胞的立体边长。为清晰起见，在立体图中分别画出了一个晶胞中 Pb^{2+} 、 Hf^{4+} 的位移。如图 3、图 4 所示，各图中准确画出了各阳离子的位移方向。

其位移大小也类似于 PbZrO_3 晶体，如 $\delta x_{Ca} = 0.18 \text{ \AA}$ ^[6]。

由上述立体图中可以看出，对于 PbHfO_3 反铁电相晶体学晶胞来说， Pb^{2+} 、 Hf^{4+} 分别都满足 $\text{P2/m}(C_{2i})$ 的对称性，有二重对称轴 $C_2(OO'O'')$ 和对称中心 O ，而没有其它别的对称元素。

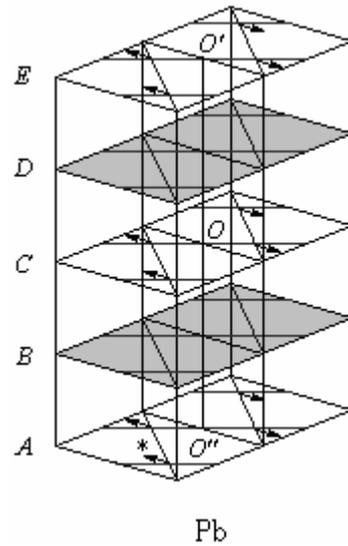


Figure 3. The displacement Pb^{2+} in the antiferroelectric cell

图 3. 反铁电相晶胞中 Pb^{2+} 的位移

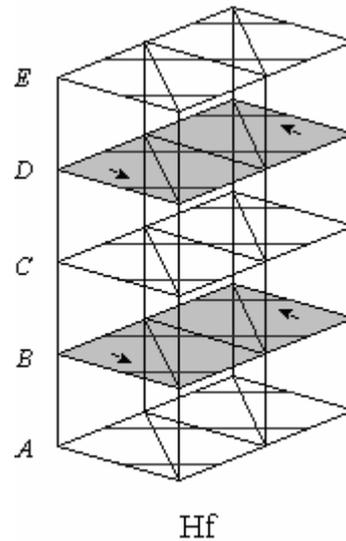


Figure 4. The displacement Hf^{4+} in the antiferroelectric cell

图 4. 反铁电相晶胞中 Hf^{4+} 的位移

3 PbHfO_3 结构相变的序参量

晶体在 873K 发生反铁电相变，由顺电相变为反铁电相，我们得到的对称性是 $\text{P2/m}(C_{2i})$ 。顺电-反铁电相变中，我们选取了轴矢量 \mathbf{R} 作为序参量，对于反铁电相的一维 Kittel 型模型^[7]和两个代表晶体(位移型相变的 PbZrO_3 晶体^[8]和有序无序型相变的

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 晶体^[9]), 通过理论分析和实验验证, 用轴矢量 \mathbf{R} 描述其相变时对称性的变化是合适的。那么对于现在的 PbHfO_3 晶体反铁电相相变来说, 用 \mathbf{R} 作为序参量合适吗?

晶体顺电相对称性是 $\text{Pm}3\text{m} (O_h)$, 轴矢量 \mathbf{R} 居有一个有向圆环 (\odot) 的对称性, 也就是 $C_{2\infty i}$ 或 $C_{2\infty h}$, 应用居里原理, 有 $O_h \cap C_{2\infty i} = C_{2i}$, 恰好是反铁电相的对称性 $\text{P}2/\text{m} (C_{2i})$, 说明用轴矢量 \mathbf{R} 作为序参量描述 PbHfO_3 反铁电相变对称性的变化是合适的。

4 结论

钙钛矿型反铁电晶体 PbHfO_3 , 通过 X 射线衍射发现 PbHfO_3 由高温向低温变化时, 在 873K 发生反铁电相变, 由顺电相变为反铁电相, 对称性变为 $\text{P}2/\text{m} (C_{2i})$ 。我们选取轴矢量 \mathbf{R} 作为序参量来描述 PbHfO_3 反铁电相变时对称性的变化, 应用居里原理, 得到了理想结果。说明 \mathbf{R} 分别作为反铁电相变的序参量来描述 PbHfO_3 晶体从高温相过渡到低温相对称性的变化是正确的。

References (参考文献)

- [1] Jona F, Shirane G, Mazzi F, *et al.* Optical Study of PbZrO_3 and NaNbO_3 Single Crystals [J]. *Phys Rev*, 1957, 105: 849-853.
- [2] Key H F, Miles J L. The Structure of Cadmium Titanate and Sodium Tantalate [J]. *Acta Cryst*, 1957, 10: 213-218.
- [3] Weilie Zhong. *Ferroelectric Physics* [M]. Beijing: Science Press, 1998. 95-99 (Ch).
钟维烈. 铁电物理学 [M]. 北京: 科学出版社, 1998. 95-99.
- [4] Izyumov Yu A, Syromyatnikov V N. *Phase Transitions and Crystal Symmetry* [M]. Amsterdam: Kluwer Academic Publishers, 1991. 255-257.
- [5] Zheludev I S. *Solid State Physics* [M]. New York: Academic Press, 1971. 429-433.
- [6] Shuvaeva V A, Antipin M Yu. An X-ray diffraction and EXAFS study of the electric-field-induced PbZrO_3 ferroelectric phase [J]. *J Phys Condens Matter*. 1996, 8: 1615-1620.
- [7] Daizhao Han, Yuping Cai, Lingzhen Zhang, *et al.* On the Study of Symmetry and Order Parameter in Displacive Antiferroelectric Phase Transition [J]. *ISTM/2005 6th International Symposium on Test and Measurement*[C]. Taiyuan, China, 2005. 3483-3485.
- [8] Daizhao Han, Yuping Cai, Wenchen He, *et al.* Study on Symmetry and Order Parameter in Antiferroelectrics PbZrO_3 [J]. *J Synt Cryst*, 2003, 32 (2): 170-174 (Ch).
韩代朝, 蔡玉平, 何文辰, 等. 反铁电晶体 PbZrO_3 序参量和对称性的研究[J]. 人工晶体学报, 2003, 32 (2): 170-174.
- [9] Daizhao Han, Sumin Ma, Yuping Cai. Symmetry and Order Parameter of the Antiferroelectrics $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ [J]. *J Synt Cryst*, 2004, 33 (2): 254-257 (Ch).
韩代朝, 马素敏, 蔡玉平. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 晶体反铁电晶相的对称性及序参量[J]. 人工晶体学报, 2004, 33 (2): 254-257.