

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_密级\_\_\_\_

学号: 20720131150066

UDC \_\_\_\_

厦 门 大 学

硕士学位论文

电学边界对纳米  $\text{PbTiO}_3$  畴结构和热电效应的影响

The influence of the electrical boundary condition on domain structures and electrocaloric effect of  $\text{PbTiO}_3$  nanostructures

陈志英

指导教师姓名: 周志东 副教授

专业名称: 材料学

论文提交日期: 2016年 月

论文答辩时间: 2016年 月

学位授予日期: 2016年 月

答辩委员会主席:

评阅人:

2016年 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

( ) 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

( ) 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 摘要

本文在基于金兹堡—朗道—德文希尔唯象理论的相场法理论下,应用有限差分方法及四阶龙格—库塔法数值求解,研究不同电学边界条件对铁电纳米点畴结构演化和热电温度效应的影响。本文所用的中间电学边界条件,可以用来表示表面电极与纳米点之间的黏合情况及电极对表面电荷的补偿情况,进而说明退极化电场和退极化电能对系统自由能的影响,不同以往的对退极化能进行权重处理,具有实际的物理意义。

当电学参数 $\lambda_0$ 为0时,中间电学边界可以退化为开路电学边界条件;当 $\lambda_0$ 趋向无穷大时,对应于短路电学边界条件,即表面电荷可充分补偿。 $\lambda_0$ 的值越大,表明表面电荷部分补偿的程度越大,退极化电场能减小得越多。数值计算纳米 $\text{PbTiO}_3$ (PTO)点结果表明,在中间电学边界条件下,极化强度的环形矩 $G$ 随着参数值 $\lambda_0$ 的增大而减少。室温时,当参数 $\lambda_0$ 为0时,PTO的畴结构为漩涡畴结构,并在 $\lambda_0$ 为0.25的时候存在一个拐点,此时的环形矩 $G$ 突然降低到0,意味着极化强度的漩涡程度大幅度降低,由涡旋畴结构转变为单畴结构。当外加正弦环形电场,环形矩回线具有类似于电滞回线的变化规律。而环形矩回线随参数 $\lambda_0$ 的增大而收缩,在参数为0.3时候,纳米点从单畴开始演化,随后微小漩涡出现在表面,随着电场的增大,促使漩涡长大并往中心移动,最终形成了稳定的漩涡畴结构。

本文进一步研究了中间电学边界条件对热电效应的影响。当参数小于0.25时候,铁电相变诱导出现了正的绝热温度变化量,结果与大多数研究相符。当参数越过0.25,畴结构转变和铁电相变共同作用引起了负正绝热温度变化量同时存在。这也为设计微小发动机冷却设备提供了思路。此时材料的最大绝热温度变化量出现在 $430^\circ\text{C}$ (低于块体居里温度)。不同电学边界条件下最大绝对温度变化量的值变化不大,表明电学边界条件影响的是热电效应机制而不是最大值。

**关键词:** 电学边界条件; 畴结构; 热电效应; 铁电纳米点

## Abstract

Phase field method based on Ginzburg-Landau-Devonshire theory is applied to study the evolution of domain structures and electrocaloric effect (ECE) of ferroelectric nanoparticles. The phase field equations are numerically solved by finite difference method and four-order Runge-Kutta method. Two-dimensional simulations of  $\text{PbTiO}_3$  (PTO) nanostructures are performed under the intermediate (IM) electrical boundary condition. The IM electrical boundary condition with parameters  $\lambda_0$  can characterize the degree of compensation for the surface charges by the electrodes. Therefore it can clarify the influence of depolarization electric field and depolarization energy on the total energy. When parameter  $\lambda_0$  is zero, the surface charges are completely not compensated which corresponds to open-circuit electrical boundary condition. The surface charges are completely compensated as parameter  $\lambda_0$  becomes infinite, which corresponds to short-circuit electrical boundary condition.

The numerical results show that the toroidal moment ( $G$ ) of PTO nanoparticles with vortex domain structure decreases with the increase of parameter  $\lambda_0$ . Finally the  $G$  decreases to zero taking surface charge compensation into the IM electrical boundary. There exists a critical parameter value  $\lambda_{crit} = 0.25$ , which decides the single domain and vortex domain structures of ferroelectric nanomaterial at the room temperature. Thus the domain structure of PTO nanoparticles can be tuned by employing the IM electrical boundary condition. The loops of  $G$  as a function of the applied curled electric field are obtained under the different electrical boundary conditions, which shrinks with the increase of parameter  $\lambda_0$ . And shape of the loops is the same as  $P - E$  hysteresis loops. It can be found that the domain structure switches from a single structure to a vortex domain structure undergoing a likely  $90^\circ$  domain structure with the increase of the curled electric field as  $\lambda_0 = 0.3$ . There exists a likely vortex structure near the surface. This vortex domain structure moves to the center of the nanostructure and occupies the whole nanoparticle eventually.

The influences of electrical boundary condition on ECE are studied as well. The numerical results show that a positive adiabatic temperature change up to 16 K appears at vorticity vector of curled electric field  $Q = 0.1 \text{ mV}\text{\AA}^{-2}$  and  $T = 430 \text{ }^\circ\text{C}$  as  $\lambda_0 < \lambda_{crit}$  because of the ferroelectric phase transition. Moreover negative and positive adiabatic temperature changes accompanying with vortex domain structure switching are obtained as  $\lambda_0 > \lambda_{crit}$  with a compensation of surface charge. These results indicate that ferroelectric nanostructures can be practical used in field of cooling and heating technology through adjusting the surface electrical boundary. Therefore, these provide a new way to design refrigerators composed of heat reserve and cooling process by adjusting the surface electrical boundary.

The maximum adiabatic temperature change at different electrical boundary shows that the electrical boundary conditions have significant influence on ECE mechanism rather than improving the maximum value.

IM electrical boundary can completely describe different degrees of compensation for surface charges and has explicit physical meaning. It avoids the uncertain or lack of physical meaning by the electrode screening length or the weight parameter method.

**Key words:** ferroelectric nanoparticles; electrical boundary condition; domain structure; electrocaloric effect

摘要	I
Abstract	II
第一章 绪论	1
1.1 铁电材料的基本特征及应用	1
1.1.1 铁电材料的基本特征	1
1.1.2 铁电材料的应用	2
1.2 铁电体的数值模拟方法	5
1.2.1 第一性原理	5
1.2.2 蒙特卡罗方法	6
1.2.3 唯象理论和相场法	6
1.3 铁电薄膜材料的研究现状	8
1.3.1 低维铁电材料尺寸效应	8
1.3.2 铁电薄膜材料的畴结构	10
1.3.3 热电效应	12
1.4 本文研究内容的引出和创新性	13
第二章 相场法理论和铁电纳米结构的电学边界条件	15
2.1 相场模型	15
2.2 本征应变本征应力的数值求解方法	16
2.3 有限差分法	19
2.3.1 应力函数的有限差分法	19
2.3.2 电场的差分方程	21
2.3.3 相场方程的差分方程	21
2.4 中间电学边界条件	23
第三章 $\text{PbTiO}_3$ 纳米点的数值分析	26

3.1 中间边界条件下 PTO 环形矩的变化.....	27
3.2 畴结构在环形电场下的演化 .....	29
3.3 PTO 纳米材料的热电效应 .....	34
3.4 外应力状态下铁电纳米结构的热电效应.....	51
3.5 本章小结 .....	53
<b>第四章 结果与展望 .....</b>	<b>46</b>
<b>附录.....</b>	<b>47</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>53</b>
<b>攻读硕士期间发表的论文.....</b>	<b>71</b>
<b>致谢.....</b>	<b>72</b>



## Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	I
<b>Abstract</b> .....	II
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	1
<b>1.1 The basic characteristics and application of ferroelectric materials</b> .....	1
1.1.1 The basic characteristics of ferroelectric materials.....	1
1.1.2 The application of ferroelectric materials.....	2
<b>1.2 The numerical simulation method</b> .....	5
1.2.1 First-principles method.....	5
1.2.2 Monte-Carlo method.....	6
1.2.3 Phenomenological theory and phase field method .....	6
<b>1.3 Research situation of ferroelectric film materials</b> .....	8
1.3.1 Size effect of low-dimension ferroelectric materials.....	8
1.3.2 The domain structures of ferroelectric film materials.....	10
1.3.3 The electrocaloric effect.....	12
<b>1.4 Content and innovation of the research</b> .....	13
<b>Chapter 2 Phase field method and electrical boundary conditions</b> ....	15
<b>2.1 Phase field method</b> .....	15
<b>2.2 The numerical solution of the eigen stress and eigen strain</b> .....	16
<b>2.3 Finite difference method</b> .....	19
2.3.1 Finite difference method of stress function.....	19
2.3.2 Finite difference method of depolarization electric field .....	21
2.3.3 Finite difference method of phase field equations.....	21
<b>2.4 The intermediate electrical boundary conditions</b> .....	23
<b>Chapter 3 Numerical analysis of PbTiO<sub>3</sub> nanodots</b> .....	26
<b>3.1 The toroidal moment of PTO under the electrical boundary</b> .....	27
<b>3.2 The evolution of domain structures under the curled electric field</b> .....	29

<b>3.3 The electrocaloric effect of PTO nanodots</b> .....	34
<b>3.4 The influences of stress on electrocaloric effect</b> .....	51
<b>3.5 Brief summary</b> .....	53
<b>Chapter 4 Conclusion and prospects</b> .....	46
<b>Appendix</b> .....	47
<b>References</b> .....	53
<b>Publication</b> .....	71
<b>Acknowledgements</b> .....	72

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 第一章 绪论

铁电材料由于其优异的铁电、压电、介电以及热释电等性能，受到大量的关注，并在集成铁电体、冷却设备和非线性存储半导体等具有广泛应用前景。目前对于铁电材料功能性的开发还未达到理想状态，对于其特性的研究还需要不断探索，使其具有更大的发展空间。

本章首先简要概括铁电材料的基本性质、铁电材料的应用领域和铁电性的理论研究方法，以及当前的研究热点。最后介绍了本文的研究内容及其创新性。

### 1.1 铁电材料的基本特征及应用

#### 1.1.1 铁电材料的基本特征

铁电体发现于 1921 年<sup>[1]</sup>，它存在自发极化，且自发极化具有两个或多个取向，并且极化取向可随着外场作用而转变。自发极化的出现在晶体中造成一个特殊方向，每个晶胞中原子的构型使正负电荷中心沿该方向发生相变位移，形成电偶极矩，整个晶体在该方向上呈现极性，一端为正，一端为负。因此，特殊极化方向是在晶体所属的点群的任何操作下都保持不动的方向。在 32 个晶体点群中只有 10 个点群有特殊的极化方向，称为极性点群<sup>[1]</sup>。

需要指出的是自发极化来源于铁电晶体原子排列，意味着晶体必须有多极性<sup>[1]</sup>。铁电体在高温下为顺电相，随着温度的降低转化为铁电相，该温度转变点为居里温度  $T_c$ 。从顺电相到铁电相，单位晶胞内的正负电荷密度中心不重合，形成偶极矩宏观上显示自发极化。它的取向会随着外场：温度场，电场，应力场等的变化而变化。

自发极化随温度的变化而变化显示热电性，即热释电效应<sup>[2]</sup>。在绝热温度条件下，施加外加电场，铁电材料的温度发生改变，此为热释电的逆过程，称为热电效应，根据热动力学研究，该过程为热熵减少的过程。

在加载电场和移除电场下，铁电体的自发极化的强度和方向会发生改变，极化强度  $P$  随外加电场强度  $E$  的变化关系曲线称为电滞回线，电滞回线的存在是判断晶体是否为铁电体的重要依据。铁电体典型的  $P - E$  电滞回线如图 1.1 所示<sup>[3-5]</sup>，

电滞回线反应了极化强度与外加电场之间的非线性关系。在 OA 阶段，弱电场下极化线性地依赖于电场，此时可逆的畴壁移动占主导地位。在 AB 阶段，随电场增强，新畴成核，畴壁运动不可逆，极化随电场的增加快于线性增长。当电场达到相应于 B 点的值时，晶体成为单畴，极化趋于饱和。在 BC 段，电场进一步增强时，由于感应极化的增加，总极化仍然有所增加。当饱和电场反向较少时，极化将按 CBD 曲线减少，以致当电场达到零时，晶体仍保留在宏观极化状态，这就是电滞回线的滞后效应。极化  $P_{OD}$  称为剩余极化  $P_r$ 。CB 的切线交 y 轴于 E 点，极化  $P_{OE}$  称为自发极化  $P_s$ 。若电场继续反向增大，极化将随之降低并改变方向，直到电场等于某一值时，极化又将趋于饱和。这一过程如曲线 DFG 所示。 $E_{OF}$  代表的是使极化为零的电场，称为矫顽电场  $E_c$ 。电场在正负饱和值之间循环一周时，电滞回线如曲线 CBDFGHC 所示。

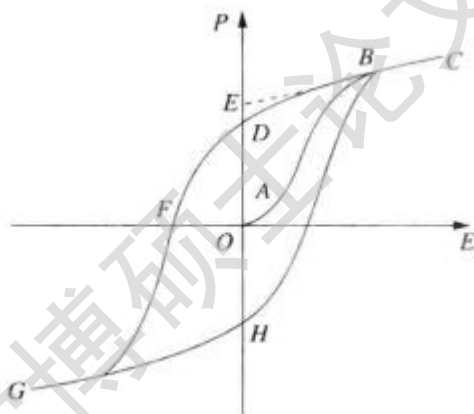


图 1.1 铁电材料的电滞回线示意图

Fig 1.1 Electric hysteresis loops of ferroelectric materials

此外极化强度和应力场之间也存在耦合效应<sup>[6-9]</sup>，自发极化产生后使得电荷中心改变从而产生本征应力。晶体缺陷如位错<sup>[10, 11]</sup>，裂纹<sup>[12, 13]</sup>，外加应力<sup>[6]</sup>均能改变应力场，因此也会影响自发极化。铁弹相变的临界温度称为铁弹居里温度<sup>[14]</sup>。在一定温度范围内，应力与应变关系曲线呈现铁磁体的磁滞回线及铁电体的电滞回线相似特征的材料特性<sup>[14]</sup>。应变对应于外力的变化有滞后现象，呈非线性关系，自发应变方向可因外力场而反向，当自发应变不均匀时，即引起应力，产生弹性能。

### 1.1.2 铁电材料的应用

基于铁电材料独特的性质，块体和低维铁电材料在诸多方面有重要的应用。

热电和压电设备：所有的铁电体都有热电性和压电性，反之则不一定成立<sup>[15, 16]</sup>。铁电体的热电性可以在影像和探测设备上有所发挥，可以利用铁电体的压电性制成快速电刀。在微机器件方面，Lin 等人利用脉冲激光法成功地在 Ni 带上沉积了  $\text{BaTiO}_3$  薄膜<sup>[17]</sup>。 $\text{BaTiO}_3$  薄膜为纳米柱状结构，具有大的介电常数、小的介电损耗和大的压电响应的特点。这种纳米柱状结构的  $\text{BaTiO}_3$  薄膜有利于微小部位和损伤的探测，从而可用于结构性健康显像。Hsu 等人成功制备了不同成分 PMM-PT-PZT 铁电薄膜<sup>[18]</sup>，其介电常数可通过改变成分而调整。结果表明，高 PZT 含量的薄膜的铁电性能更佳，10%PZT 含量的复合薄膜可在换能器上应用。

此外低维铁电材料微波集成电路可用于微波移相器<sup>[19]</sup>，这种移相器可以满足实际应用中要求的特定操作功率，并且成本低下。Corredores 等人从理论和实验上，证实了 KTN/BZN 多层结构在谐振器上的应用<sup>[20]</sup>。较单一 KTN 薄膜结构，KTN/BZN 多层结构性能有所提高，具有低的设备损耗和高调频特性。纳米铁电材料还有望在纳米发动机上有所应用。

铁电存储技术与磁电耦合：电介质的厚度是影响存储设备电容量的重要因素之一，由于铁电薄膜材料独立的大容量非易失存储，因此可作为存储器的数据存储电容器的候选材料<sup>[21, 22]</sup>。铁电随机存储器可以实现高速的读写操作，通过自发极化的转向，存储的数据可以被清除和重写，并且在电源切断时能够保证数据不丢失和具有低能耗的特点。此外，铁电随机存储器较易嵌入大规模集成逻辑电路中，实现在智能卡片，射频识别技术和电池备份存储器中的应用。铁电存储器的稳定性依赖于铁电薄膜、电极、界面层的电介质材料的性质，器件结构，存储单元电流和操作程序等。因此高密度铁电存储技术旨在提高漏电流，铁电性能，稳定性和耐疲劳能力。其中在重复的外场循环下产生疲劳从而导致的不稳定性，可以通过铁磁性复合材料克服。

多态存储器不同于传统的只存储“0”、“1”两种状态的二态存储器，能够在 1 个存储单元中存储多个信息状态，可以增加存储容量，从而使得计算机存储容量飞速提高，并且可以读取多态存储器材料中同时存在的多个物理状态。在同时具有铁电性和铁磁性的材料中，两种铁性共存使多铁性材料的正负电极化强度 ( $\pm P$ ) 和正负磁化强度 ( $\pm M$ ) 互相耦合形成的 4 种极化状态 ( $\pm P, \pm M$ )。多铁性材料的研究表明，材料的电极化会随外加磁场的改变而改变，或者材料的磁极化也可由外加电场改变，因此，利用多铁性材料有望实现制作非易失性的四

态存储器。Gajek 等人<sup>[23]</sup>发现多铁性的  $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{MnO}_3$  (LBMO) 外延薄膜中, 在薄膜厚度减小到为 2nm 时铁磁性和铁电性仍然存在, 保持多铁性。多铁性允许读出操作, 极化的改变则激发写入操作, 这些操作具有非破坏性的优点, 将 LBMO 薄膜集成为旋入式滤清器隧道结的势垒层, 则该势垒中同时存在磁阻效应和由极化引起的电阻效应, 从而可以在不同的外加电场和外加磁场作用下呈现 4 种隧穿电阻状态, 实现 1 个四状态电阻存储单元。

单相多铁性材料可以实现多态存储, 此外多铁性的磁电复合材料也具备实现四态存储器的物理性能。与单相多铁性材料不同, 多铁性磁电复合材料的磁电耦合是通过两相界面的应变/应力传递的, 此时电极化和磁极化并不是完全转向的, 只能产生小量改变<sup>[24-26]</sup>, 因而磁电复合材料的电极化和磁极化是相对独立的, 同时磁电耦合也会产生状态数减少的问题。Shi 等<sup>[27]</sup>采用 Co/PZT 磁电复合材料制作四态存储器单元。该存储单元的磁电输出信号随外磁场变化存在滞后现象, 存储器的 4 种状态由 Co 的剩磁和 PZT 的剩余电极化组合产生, 可以利用磁电效应进行读取存储器的状态。对存储单元进行测试, 得到了不同的 4 种电压输出信号, 与存储器的 4 种状态具有对应关系, 说明了磁电复合材料用做四态存储器并采用磁电效应进行读写操作的可行性。典型的铁磁合金和磁致伸缩性能较强的铁氧体材料都可成为其中的磁性相, 而 PZT、BaTiO<sub>3</sub> 等高性能压电材料可成为其中的铁电相, 因此相较于单相多铁性材料, 磁电复合材料在较多的体系中进行选择, 实现更多的可能性, 因此存储器拥有更广阔的材料设计空间。

热电效应的应用: 近年来越来越多的学者关注铁电体材料的热电效应在冷却设备方面的应用。它可以在主机和小型发动机上作为固体冷却零件, 具有低能耗和环境友好的特点。由于铁电材料能完成一步式制冷, 因此这种冷却器与压缩机设备相比, 可以节约其他零部件。与磁冷却设备相比<sup>[28, 29]</sup>, 其材料组成更加廉价, 可以达到更小的集成尺寸。与半导体冷却设备相比铁电材料有更大的比热容, 意味着更好的冷却效果。铁电材料热电效应在相变点附近效果显著, 钛酸铅铁电纳米管和聚合物纳米复合材料则在室温下有明显的温度变化量<sup>[30-32]</sup>。

图 1.2 展示了热电效应实现布雷顿循环的过程<sup>[33]</sup>。使用掺杂钛酸钡作为冷却材料。电容器是机械驱动, 并和热源端进行交变热接触。在机械触动同时加载和移除电场, 通过热电材料控制热力学循环。互相交叉电极层与热传导的方向平行, 可以促进传热。

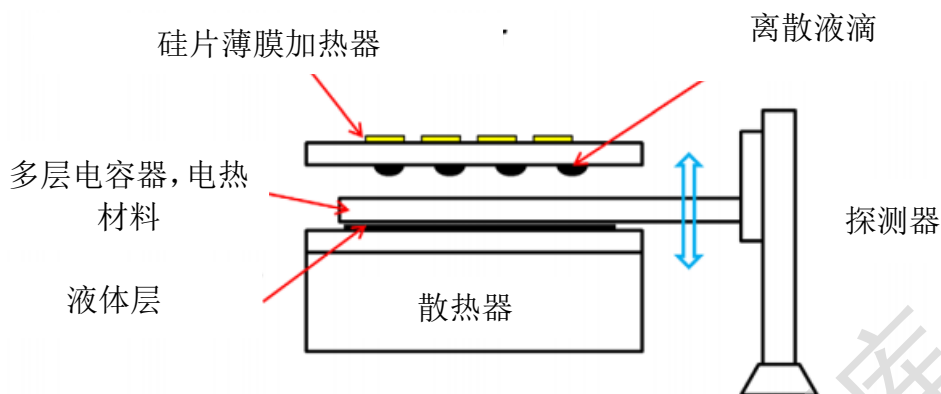


图 1.2 热电效应的应用装置示意图

Fig 1.2 Experimental set up used to characterize the electrocaloric cooling cycle

## 1.2 铁电体的数值模拟方法

### 1.2.1 第一性原理

第一性原理为原子水平上的数值模拟方法<sup>[34, 35]</sup>, 在分析原子结构和机电耦合行为上有重要应用。第一性原理的计算应用量子力学理论, 只借助基本常量和某些合理的近似进行计算。这种计算如实地把固体作为电子和原子核组成的多粒子系统, 求出系统的总能量, 根据总能量与电子结构和原子核构型的关系, 确定系统的状态。

对于基态的晶体结构的研究, 第一性原理选择一个初始结构, 建立晶格和空间点群, 计算原子力, 通过应力张量移动和调整晶格常数直到找到系统的最小的自由能。由于极化和其他性质对应力敏感, 所以泛函密度函数难以精确, 因此第一性原理通常用已有的实验值来计算晶格参数, 从而得到与实验相符的晶格常数, 声子频率和介电系数等。第一性原理的缺点来自于所选择的单位晶胞并不能完全反应晶体中不兼容的单位晶胞, 且第一性原理方法仅限于几百原子的材料, 对于大型的原子系统, 由于量子力学方程的复杂性和计算机的计算运行制约, 效率不高。它的优点则是不需要任何经验的输入, 因此可以用来计算未知的化合物和结构。

第一性原理的研究主要集中在钙钛矿铁电材料中, 研究内容包括晶体的结构、极化、介电和压电系数, 通过对高对称相的声子色散确定晶格的不稳定性。对铁

电体这样由一个原子核和电子组成的多体系统，从第一性原理出发进行计算，得出电子密度分布，软模位移和自发极化等重要结果，对阐明铁电性的微观机制有重要作用。例如 B. Meyer 应用第一性原理发现  $90^\circ$  的畴壁能比  $180^\circ$  的畴壁能低，两者的畴壁宽度在  $5 - 6 \text{ \AA}$ ，此外在  $90^\circ$  畴壁中发现了电偶极矩，造成了价电子的偏移，形成了  $0.15 - 0.2 \text{ eV}$  的导电带<sup>[36]</sup>。Fu 等人在第一性原理的基础上研究了盘状和棒状纳米点铁电材料的铁电性质，发现了特殊的相转变过程<sup>[34]</sup>。

### 1.2.2 蒙托卡罗方法

蒙托卡罗计算方法用数学方法模拟实际原子系统的物理过程<sup>[37]</sup>。这种方法下每个原子有两个自由电荷，一个为有质量的核和一个是无质量的壳，可以有效的表征铁电材料的电子结构和自发极化。尽管蒙托卡罗方法可以用静力学方法来分析铁电体的  $180^\circ$  和  $90^\circ$  的畴结构。但是仍然存在缺陷，特别是由于在壳核模型中核的质量非常小，相对应的时间步长就必须足够小以避免出现结果发散。当原子系统提高几个纳米尺寸，计算机的耗时是呈几何增长的。Gui 等人<sup>[38]</sup>采用蒙托卡罗方法研究弛豫铁电体的介电响应，研究表明极化取向不同的微观区域在外电场下的转向导致大的介电响应，铁电体的弛豫行为来源于不同极化取向微观区域的随机分布。电子水平有限元方法的出现克服了蒙托卡罗方法的部分缺陷，可以用来表征在平衡态下原子位置。它是用分子静力学的方法来解决能量最小的问题。因此原子的质量就可以忽略不计，同时计算能力随尺寸的提高也仅是成线性的增长。

### 1.2.3 唯象理论和相场法

铁电相变是结构相变的一类，朗道理论则阐明了关于结构相变的理论<sup>[1]</sup>，它指明了对称性与相变的关系，将序参量的出现与对称破缺联系起来，从而可以从原型相的对称群中寻找相变后的可能的对称群。朗道理论的不足之处就是忽略了序参量的涨落，在很靠近相变温度的范围的临界区发生相变，序参量发生改变，理论失效。朗道理论中两种不同对称性的相之间不可能平稳过渡，气相到固相的转变由于其没有对称性的改变，因此是特例。由于两相之间的转变区域的动力学状态必须相同，因此其中一相的对称性必须比另外一相高，并用序参量来表征相变，在铁电到顺电的转变中，通常选取自发极化为系统的序参量，系统的总自由能可以展开为序参量有关的项，驱动力由序参量对自由能的微分求得。



Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.