

# Pb( Zr<sub>1-x</sub> Ti<sub>x</sub> )O<sub>3</sub> 中组分调制诱导的不寻常的铁电相\*

黄宁东 刘志荣 吴忠庆 吴健 段文晖<sup>†</sup> 顾秉林

(清华大学物理系 高等研究中心 北京 100084)

张孝文

(清华大学材料科学与工程系 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室 北京 100084)

**摘要** Pb( Zr<sub>1-x</sub> Ti<sub>x</sub> )O<sub>3</sub>( PZT )是一种重要的钙钛矿结构铁电固溶体,在其准同型相界处发现单斜相引起研究的热潮.文章报道了作者最近对沿着 [ 100 ] 立方方向组分调制的 PZT 体系的铁电性质的研究结果.发现组分调制导致极化偏离调制方向,在准同型相界附近诱导出新型的铁电三斜相和 C 型单斜相,以及极高的机电特性.证明偶极相互作用是导致以上行为的主要微观机制.

**关键词** 准同型相界,铁电相变

## Unexpected ferroelectric ground states in compositionally modulated Pb( Zr<sub>1-x</sub> Ti<sub>x</sub> )O<sub>3</sub>

HUANG Ning-Dong LIU Zhi-Rong WU Zhong-Qing WU Jian DUAN Wen-Hui<sup>†</sup> GU Bing-Lin

( Department of Physics , and Center for Advanced Study , Tsinghua University , Beijing 100084 , China )

ZHANG Xiao-Wen

( State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing , Department of Materials Science and Engineering , Tsinghua University , Beijing 100084 , China )

**Abstract** Pb( Zr<sub>1-x</sub> Ti<sub>x</sub> )O<sub>3</sub>( PZT ) is an important perovskite alloy. The discovery of a low temperature monoclinic phase in PZT near the morphotropic phase boundary has inspired intensive interest. We report on our recent study of the properties of PZT alloys compositionally modulated along the [ 100 ] pseudocubic direction near the morphotropic phase boundary. It is shown that compositional modulation causes the polarization to rotate continuously away from the modulation direction , resulting in the appearance of unexpected triclinic and C - type monoclinic ground states , and huge enhancement of the electromechanical response. The orientation dependence of the dipole - dipole interaction in the modulated structure is revealed as the microscopic mechanism responsible for these anomalies.

**Key words** morphotropic phase boundary , ferroelectric , phase transition

自从发现 BaTiO<sub>3</sub> 的铁电性质以后,具有钙钛矿结构的 ABO<sub>3</sub> 型材料就被人们广泛研究,而其中的 A 位或 B 位被两种或两种以上的离子占据的复合钙钛矿结构材料更是多年来铁电研究的重点.原因是许多复合钙钛矿结构材料是弛豫铁电体,具有与普通铁电体完全不同的介电特性<sup>[1]</sup>. 它们的机电特性

也比简单钙钛矿结构材料高很多,有很强的应用前

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号:TC2000067108)、国家自然科学基金(批准号:59995520,10325415)、教育部跨世纪优秀人才计划基金资助项目

2003-10-14 收到

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: zhw@phys.tsinghua.edu.cn

景<sup>[2]</sup>. 近几年在这个领域的研究中有两个重要的突破. 其一是1997年 Park 和 Shrout<sup>[3]</sup>成功地生长出较大尺寸的 PZT-PT 和 PMN-PT 单晶(弛豫铁电体材料  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  和  $\text{PbTiO}_3$  的固溶体), 系统地研究了它们的介电和压电性能, 显示其机电耦合系数高达 90% 以上, 压电系数比普通铁电体高一个量级. 另一个进展是 1999 年 Noheda 等人<sup>[4]</sup>在锆钛酸铅的准同型相界<sup>1)</sup>处发现单斜相, 类似的情况也在 PMN-PT 等弛豫基固溶体单晶中发现<sup>[5]</sup>. 在以上进展的激励下, 大量相关的研究已经展开. Bellaiche 等人对  $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  的第一原理计算研究揭示, Sc 和 Nb 的适当排列可以导致很高的机电特性和不寻常的结构相<sup>[6]</sup>. 他们认为这是由于 B 位原子的化合价的差别( $\text{Sc}^{3+}$  和  $\text{Nb}^{5+}$ ) 并相信以上行为在异价的钙钛矿结构体系中具有普遍性. 而对 PZT 这样典型的 B 位是同价原子的钙钛矿结构固溶体, 其组分调制对体系的影响又是如何呢?

我们最近的一个理论工作探讨了这个问题<sup>[7]</sup>, 以下就是它的简要介绍. 我们考虑组分调制的 PZT 结构. 调制沿着  $[100]$  方向, Ti 的含量周期变化, 排列形式如下:  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x+v}\text{Ti}_{x-v})\text{O}_3/\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x-v}\text{Ti}_{x+v})\text{O}_3$ , 其中的  $v$  是调制的幅度,  $x$  是 Ti 的平均含量. 我们的研究结果揭示, 在准同型相界附近, 沿着调制方向的极化受到明显的压制. 准同型相界出现完全不同的铁电相: 三斜相和 C 型的单斜相. 体系的机电特性呈现极大的提高. 我们进一步证明偶极相互作用是其主要机制. 上述现象在同价钙钛矿结构固溶体的准同型相界附近应具有一定的普遍性.

我们采用了 Bellaiche 等人<sup>[8,9]</sup>提出的 PZT 合金的有效哈密顿量. 体系的总能包括两部分: 平均能量  $E_{\text{ave}}$ , 即体系在虚晶格近似下的能量, 这部分能量只考虑了 Zr 和 Ti 原子的平均效果; 虚晶格近似所忽略的部分则为局域能量  $E_{\text{loc}}$ . 很显然, 局域能量跟 Zr 和 Ti 的分布相关. 有效哈密顿的所有参数都是通过第一原理计算导出. 体系平衡态的性质用蒙特卡罗方法模拟.

对于无序的体系, 准同型相界 ( $0.475 < x < 0.490$ ) 是满足  $0 < u_x = u_y < u_z$  的 A 型单斜相<sup>[8,9]</sup> ( $u_x, u_y, u_z$  分别是软模的三个分量, 表征极化的大小). 但一旦对体系的组分进行调制, 准同型相界出现了完全不同的结构, 如图 1(a) 所示. 在  $0.480 < x < 0.485$  的范围内,  $u_x$  迅速减小, 极化的三个分量不再相等, 体系转变为三斜相. 进一步增加 Ti 的含

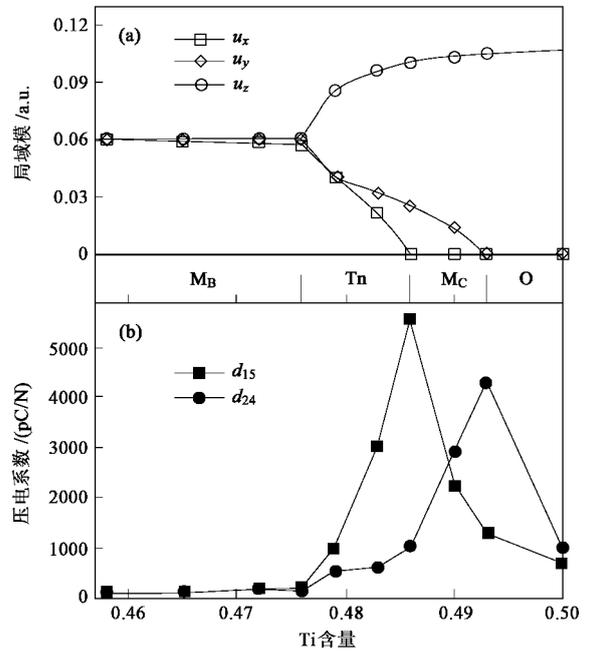


图 1 最大幅度的调制结果<sup>[7]</sup>

(a) 表征极化大小的软模的三个分量随 Ti 含量的关系 (b) 压电系数  $d_{15}$  和  $d_{24}$  随 Ti 含量的关系

量,  $x$  方向(即调制方向)的极化消失了, 体系转变为 C 型的单斜相  $M_C$ . 与无序的情形比较, 组分调制的最大的特点就是极化沿调制方向的压制. 体系的结构相变导致了压电特性的极大增强[见图 1(b)]. 这种效果在整个准同型相界区都很明显.

我们发现, 偶极相互作用是导致极化在调制方向受到压制的主要原因. 在平均场近似下, 偶极子相互作用的能量与极化和调制方向的夹角有关, 并随着夹角的增大而单调减少. 极化沿着调制方向时, 能量最高, 两者相互垂直时, 能量最低. 即沿调制方向的极化对能量不利. 为了更好地理解这个结果, 我们首先注意偶极相互作用的一个特点: 肩并肩排列的偶极子的能量要比头尾相接排列的偶极子的能量高. 由于  $\text{PbTiO}_3$  和  $\text{PbZrO}_3$  的铁电性质不同, 组分调制促使各层的极化随着 Ti 含量的变化而振荡. 富含 Ti 的一层极化大, 另一层极化小. 这种振荡在准同型相界处开始变得明显, 如图 2 所示. 为了降低偶极相互作用能, 极化大的一层的偶极子更趋向于同极化小的一层的偶极子肩并肩排列, 而同一层内的偶

1) 很多钙钛矿结构材料可以形成相互无限固溶的复合钙钛矿结构固溶体, 这类固溶体随着组分的变化会从一个晶系铁电相过渡到另一个晶系铁电相, 在这两相之间存在一个有限的转变区域, 会出现很高的介电常数和压电性能. 这个相界称为准同型相界. 长期以来, 准同型相界都被认为是一个两相共存区.

极子则头尾相接排列. 从而导致沿调制方向的极化受到抑制, 而且这种抑制随着 Ti 含量的增加和层间极化振荡加剧(见图 2)而变得更明显.

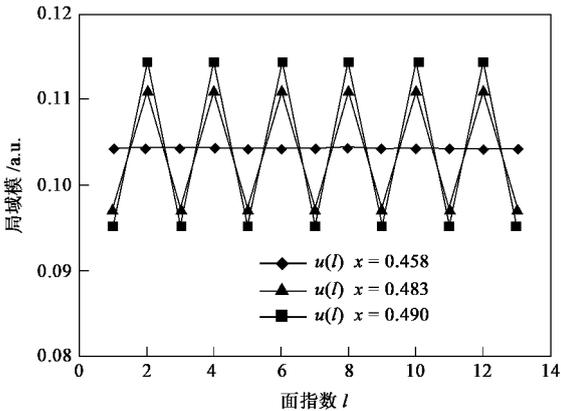


图 2 不同  $x$  (Ti 含量) 下各层的极化

总之, 在组分调制下, 各层的极化出现振荡. 在偶极相互作用下, 这种振荡导致沿调制方向的极化受到抑制, 从而引发新的铁电相变. 由于层间极化振

荡在准同型相界附近才明显, 所以调制诱发的铁电相变只出现在准同型相界附近. 很显然, 以上的分析具有普遍意义. 由于组成固溶体的各种材料的铁电性质总会有差别, 组分调制同样应能诱发其他复合钙钛矿结构固溶体在准同型相界处的相变和极高的机电特性.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Cross L E. *Ferroelectrics*, 1994, 151 ( 1—4 ): 305
- [ 2 ] Uchino K. *Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1996
- [ 3 ] Park S E, Shrout T R. *J. Appl. Phys.*, 1997, 82: 1804
- [ 4 ] Noheda B, Cox D E, Shirane G *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74: 2059
- [ 5 ] Noheda B *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 86 ( 17 ): 3891
- [ 6 ] George A M, Iniguez J, Bellaiche L. *Nature ( London )*, 2001, 413: 54
- [ 7 ] Huang N D, Liu Z R, Wu Z Q *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 91: 067602
- [ 8 ] Bellaiche L, Garcia A, Vanderbilt D. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 84: 5427
- [ 9 ] Bellaiche L, Garcia A, Vanderbilt D. *Ferroelectrics*, 2002, 266: 41

### · 物理新闻和动态 ·

## 第六届全国光学前沿问题讨论会简讯

由中国光学学会基础光学专业委员会和中国物理学会光物理专业委员会主办、中国科学院物理研究所光物理重点实验室承办的“第六届全国光学前沿问题讨论会”于 2003 年 11 月 15—18 日在福建省举行, 来自全国科研院所、大专院校和有关期刊编辑部的 70 余位代表参加了会议.

本次会议的相关领域为: 激光物理、激光化学、激光光谱学、量子光学、非线性光学、非线性光学材料、激光材料、纳米材料的光学性质和光子带隙材料、激光分子束外延、超短脉冲激光及超快现象、强场物理、新型光学仪器及新型激光、光探测器、光学在生物学研究中的应用. 会议收到的论文摘要会前经中国光学学会基础光学专业委员会和中国物理学会光物理专业委员会联合组织审查, 选出 7 篇作为大会特邀报告, 41 篇作为大会报告, 经录用的论文摘要送《量子电子学报》杂志汇编成会议论文集发表.

会议由中国物理学会光物理专业委员会主任、中国科学院物理研究所张道中研究员、中国光学学会基础光学专业委员会主任、中国科学院物理研究所聂玉昕研究员、天津大学精密仪器与光电子工程学院王清月教授、上海交通大学物理系夏宇兴教授、吉林大学物理学院高锦岳教授、北京师范大学物理系杨国建教授、中国科学院安徽光机所张为俊研究员、北京大学物理学院龚旗煌教授、浙江大学物理系姚志欣教授分别主持, 报告人分别介绍各自科研工作的最新进展及

成果. 会议报告内容新颖丰富、学术气氛浓厚而热烈. 与会代表对学术报告所涵盖的光学前沿热点研究以及光学科研进展进行了深入的分析和探讨.

天津大学精密仪器与光电子工程学院王清月教授、北京大学物理学院龚旗煌教授、上海交通大学物理系夏宇兴教授、复旦大学物理系钱士雄教授、清华大学物理系张卫平教授、中科院物理所张道中研究员作大会特邀报告. 王清月教授作的题为“飞秒激光在光子晶体光纤中传输特性的研究”的特邀报告, 阐明光子晶体光纤的微纳结构, 使其具有许多传统光纤所不具备的特性: 无截止单模传输, 色散符号和数值大小可灵活设计, 非线性效应可控等等. 使得光子晶体光纤在光通讯、激光技术、传感技术, 以及物理、化学中都有着广阔的应用前景, 成为当前令人瞩目的一项新光学技术. 龚旗煌教授作的题为“时空高分辨飞秒近场光谱学”的特邀报告, 综述国际在飞秒激光和近场光学方面研究的进展并结合北大研究工作讨论这一系统组合存在的小信号探测、脉冲啁啾补偿等困难和问题以及应用和发展前景.

此次会议为与会专家和学者提供了学术交流的讲坛, 增强了相互之间的了解, 取得了预期的效果, 有助于及时了解和把握全国光学前沿科研领域的最新进展和未来的发展趋势, 对推动国内光学研究的发展将会起到十分积极的作用.

(中国科学院物理研究所 修淑清)