

PbTiO₃ 在压力下的异常相变和极强压电效应*

吴志刚[†] Ronald E. Cohen

(华盛顿卡耐基研究所地球物理实验室 华盛顿特区 20015)

摘要 运用第一性原理计算预言了在一纯化合物中可由压力诱导出顺序为四方晶-单斜体-菱形体-立方体的新的相变,而且存在有变形相界面.在相变区有可与在复杂的单晶固溶体压电材料,如人们期待在机电应用方面引起革命性变化的 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ 可比的,极大的介电和压电耦合常数.我们的结果表明变形相界面和巨压电效应并不需要内禀的无序,并打开了在简单系统中研究这一效应的可能性.

关键词 铁电性 压电性 相变 高压

Pressure-induced anomalous phase transitions and colossal enhancement of piezoelectricity in PbTiO₃

Zhigang Wu[†] Ronald E. Cohen

(Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, Washington DC, 20015, USA)

Abstract An unexpected tetragonal-to-monoclinic-to-rhombohedral-to-cubic phase transition sequence induced by pressure and a morphotropic phase boundary in a pure compound has been predicted by first-principles calculations. Huge dielectric and piezoelectric coupling constants occur in the transition regions, comparable to those observed in the new complex single-crystal solid-solution piezoelectrics such as $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$, which are expected to revolutionize electromechanical applications. Our results show that morphotropic phase boundaries and giant piezoelectric effects do not require intrinsic disorder, and open the possibility of studying this effect in simple systems.

Keywords ferroelectricity, piezoelectricity, phase transition, high pressure

由于较强的压电效应,Perovskite 结构的铁电材料被广泛应用于医学成像,传感器,以及传动器.复合材料 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ (PMN - PT) 和 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ (PZN - PT) 具有比传统简单材料高出十倍的压电性能^[1],这一重要发现使得目前铁电研究领域集中于探索这些材料的物理机制,模拟掺杂相变,以及寻找新材料.这类复合材料都有一狭窄的变形相界面(morphotropic phase boundary, MPB),靠近 MPB 其压电效应最强.付与 Cohen 提出的旋转电极化矢量理论^[2]指出在 MPB 两侧的相具有不同的电极化矢量方向,但是能量极其接近,因此一较弱电场能旋转电极化矢量方向,导致相应较大形变.

简单化合物,如 PbTiO_3 和 BaTiO_3 ,不存在类似的 MPB,这是因为它们的正方晶(tetragonal)相和菱形体(rhombohedral)相的能量差较大.然而通过基

于电子密度泛函理论的计算,我们发现在低温和中等强度的压力下, PbTiO_3 有类似的 MPB,其物理机制在于静水压使得正方晶相和菱形体相的能量差减小,乃至消失.能量,弹性系数,声子频率,以及介电常数的计算结果都一致显示了 PbTiO_3 在压力下的相变顺序:正方晶→单斜体→菱形体→立方体^[3].综合测量到的高温和室温相变,我们提出了 PbTiO_3 温度-压力相图(图 1),非常近似于另一复合铁电材料 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) 的温度- PbTiO_3 含量相图.其中单斜体(monoclinic)相是 PbTiO_3 的 MPB,分开了正方晶和菱形体两相.

电极化矢量在正方晶,单斜体,和菱形体三相中分别沿着 $[001]$, $[uu1]$, 和 $[111]$ 方向,其中 $0 < u < 1$. 因而当 PbTiO_3 在一定压力下接近单斜体

* 2005-08-01 收到初稿, 2005-10-03 修回

† 通讯联系人. Email: z. wu@gl.ciw.edu

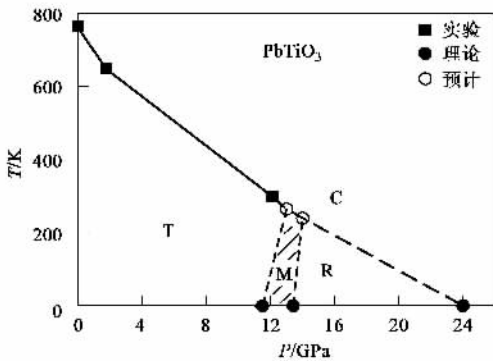


图1 PbTiO₃ 的温度 - 压力相变(T ,M ,R ,C 分别代表 正方晶 ,单斜体 ,菱形体 和立方体相)

时,电极化矢量可被极弱的电场改变方向,从而导致相应形变和压电效应增强. 图2 显示了 PbTiO₃ 的压电效应系数 e 和 d 的压力变化曲线,其中正方晶相的 e_{15} 和 d_{15} 随压力增加,接近单斜体相时最大,菱形体相的 e_{33} 和 d_{33} 在靠近单斜体相时也最大. e_{33} 随压力增加,但 d_{33} 却随压力减小. 计算得到的 PbTiO₃ 的 d_{15} 和 d_{33} 最大值和复合材料 PMN - PT 及 PZN - PT 的最优值很相近.

我们的计算结果首次直接证明了旋转电极化矢量理论,发现了简单化合物在一定条件下也可存在 MPB 和极强压电效应. 类似的压力相变在 PZT 中已

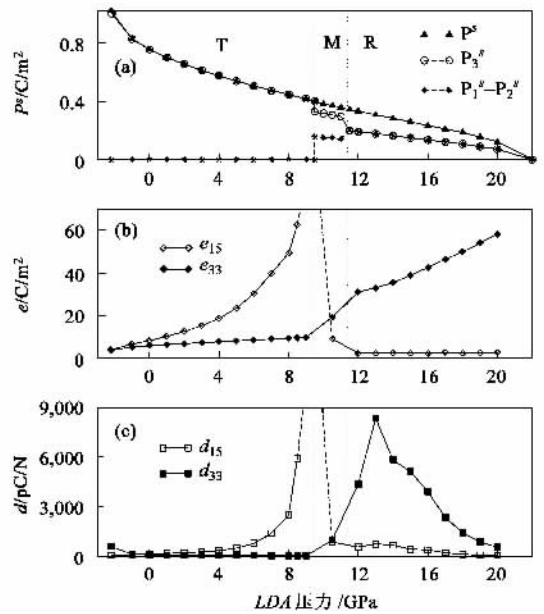


图2 PbTiO₃ 的电极化矢量 P 和压电效应数 e 和 d 的压力变化曲线

被观测到. 我们相信这一发现将会增加人们对于铁电材料在压力下性质研究的兴趣,在基础科学和实用领域都有意义.

参 考 文 献

[1] Park S, E, Shtrout T R. J. Appl. Phys. ,1997 ,82 :1804
 [2] Fu H ,Cohen R E. Nature(Londaon) ,2000 ,403 :281
 [3] Wu Z ,Cohen R E. Phys. Rev. Lett. ,2005 ,95 :037601

· 招生招聘 ·



Rensselaer

美国伦斯勒理工学院招生信息

Troy , New York , U. S. A.

January , 2006

JOIN OUR GRADUATE SCHOOL IN PHYSICS

Ph. D. in Department of Physics , Applied Physics , and Astronomy

Areas of research : Terahertz Imaging and spectroscopy , Terascale Electronics , Photonic bandgap structures , nanoelectronic quantum structures , Bio-physics , Origins of Life , Astronomy , Elementary Particles Physics. Teaching , research assistantships , and fellowships are available.

Application : <http://www.rpi.edu/dept/grad-services/>

Information : <http://www.rpi.edu/dept/phys/>

Email : gradphysics@rpi.edu