

PZT 四方相区介电常数 ϵ_r 与晶格畸变关系的研究*

张端明^{1)†} 严文生^{1)‡} 钟志成^{1)§} 杨凤霞^{1)‡} 郑克玉^{1)‡} 李智华^{1)‡}

¹⁾ 华中科技大学 主校区 物理系, 武汉 430074)

²⁾ 华中科技大学激光技术国家重点实验室, 武汉 430074)

³⁾ 湖北襄樊学院物理系, 襄樊 441053)

(2003 年 7 月 9 日收到, 2003 年 8 月 11 日收到修改稿)

从 Haun 的 PZT 热力学理论出发, 给出了 PZT 四方相区介电常数 ϵ_r 与晶格畸变 c/a 关系的基本方程, 并深入地根据相关实验资料和物理图像的合理推论, 建立了关于晶格畸变 c/a 与介电常数 ϵ_r 相互依赖的基本关系式. 然后, 根据该基本关系式仔细地研究了 PZT 四方相区晶格畸变 c/a 对介电常数 ϵ_r 影响的物理图像. 与相关实验资料比较表明, 基本关系式得到的介电常数 ϵ_r 随晶格畸变 c/a 的变化规律, 与相关实验结果相比较, 两者吻合得很好. 最后并对该基本关系式的适用范围和范围以外存在的相对偏差产生的物理原因进行了讨论. 必须强调指出, 本文建立的基本关系式实质上适用于所有四方相区钙钛矿结构材料晶格畸变对介电常数影响.

关键词: 晶格畸变, 介电常数 ϵ_r , 四方相, PZT

PACC: 0570, 5225M, 0550

1. 引 言

$\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT) 是 PbZrO_3 和 PbTiO_3 的连续固溶体 ($0 \leq x \leq 1$), 呈钙钛矿结构, PZT 是一种重要的压电铁电材料, 具有重要的技术应用价值. 自 20 世纪 50 年代初 PZT^[1] 的出现至今, 人们已经从理论和实验上进行了大量的研究. 至今, 仍在不断的研究. 特别是对以 PZT 为基的各种掺杂材料^[2-4]. 尽管人们已经从理论上讨论了 PZT 介电常数 ϵ_r 与组分 x 的关系^[5], 也从实验上得到了晶格畸变 c/a 与组分 x 的相图^[6,7], 但到目前为止还很少从理论上直接讨论介电常数 ϵ_r 与晶格畸变 c/a 的关系. 实际上研究晶格畸变 c/a 对介电常数 ϵ_r 的影响, 要比介电常数 ϵ_r 与组分 x 关系的讨论更具有物理意义, 更能反映相关过程的物理本质, 特别是在对结构相变的讨论时, 更为重要. 本文在根据 PZT 热力学理论^[1] 基础上, 首先给出了介电常数 ϵ_r 与晶格畸变 c/a 关系的基本关系式, 然后根据实验资料和合理的物理推论, 确定了该关系式中的物理参数, 最后, 根据基本关系

式, 结合相关实验资料, 深入地研究了 PZT 四方相区晶格畸变 c/a 对介电常数 ϵ_r 影响的物理图像, 发现在 PZT 的四方相区, 我们给出的基本关系式与实验资料符合得很好. 实质上, 这种理论研究方法对于所有钙钛矿结构材料四方相区介电常数的讨论, 都是适用的.

2. 晶格畸变 c/a 对介电常数 ϵ_r 方程的建立

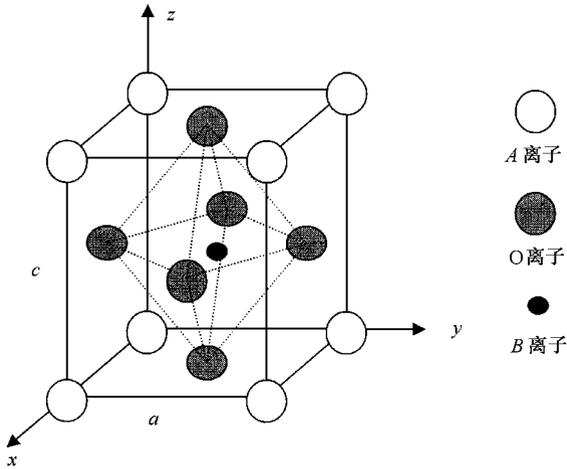
当 ABO_3 型钙钛矿处于四方相时, 其四方晶胞结构如图 1 所示, 较大的阳离子 A 占据四方晶胞的八个顶角, 较小的阳离子 B 占据四方晶胞的体心, O 离子则分布于面心. 氧离子组成氧八面体. 当 PZT 中富含钛时, PZT 处于四方相区. 由文献 [5], PZT 处于四方相区时介电极化率 χ_{33} 和介电刚性系数 η_{33} 的关系式 $\chi_{33} = 1/\eta_{33}$, 得到 PZT 四方相区介电极化率与极化强度的关系为

$$1/\chi_{33} = 2\epsilon_0(\alpha_1 + 6\alpha_{11}P_3^2 + 15\alpha_{111}P_3^4), \quad (1)$$

其中 ϵ_0 为真空电容率, $\alpha_1, \alpha_{11}, \alpha_{111}$ 分别为二阶, 四

* 国家自然科学基金(批准号: 50272022), 华中科技大学激光技术国家重点实验室基金(批准号: 9713D), 湖北省自然科学基金(批准号: 2001ABB099), 湖北省教育厅重大科技项目基金(批准号: 2000B5002)资助的课题.

† E-mail: zhangd@public.wh.hb.cn

图1 ABO_3 型钙钛矿四方晶胞结构

阶六阶铁电介电刚性系数 P_3 为沿 z 轴的铁电极化. 而相对介电常数 ϵ_{ij} 和介电极化率 χ_{ij} 的关系式为

$$\epsilon_{ij} = 1 + \chi_{ij}. \quad (2)$$

在 χ_{ij} 很大的情况下 (PZT 四方相区正属于这种情况), 可近似地认为

$$\epsilon_{33} \approx \chi_{33}. \quad (3)$$

将 (3) 式代入 (1) 式得

$$1/\epsilon_{33} = 2\epsilon_0(\alpha_1 + 6\alpha_{11}P_3^2 + 15\alpha_{111}P_3^4). \quad (4)$$

当 PZT 处于四方相区时, 自发应变的定义为^[8]

$$x_1 = (a_T - a'_c)/a'_c, \quad (5)$$

$$x_3 = (c_T - a'_c)/a'_c, \quad (6)$$

式中 x_1 为 PZT 从立方相变到四方相时沿 x 轴方向的应变, x_3 为 PZT 从立方相变到四方相时沿 z 轴方向的应变, a_T, c_T 为四方相晶格常数, a'_c 为将高温立方晶胞边长外推到四方相的值. 晶胞 a'_c 的外推值^[8]为

$$a'_c = (c_T - (Q_{11}/Q_{12})a_T)(1 - Q_{11}/Q_{12}), \quad (7)$$

其中 Q_{11}, Q_{12} 为电致伸缩系数. 将 (7) 式分别代入 (5) 式和 (6) 式, 变形得

$$x_1 = (1 - c/a)(c/a - Q_{11}/Q_{12}), \quad (8)$$

$$x_3 = (Q_{11}/Q_{12})(1 - c/a)(c/a - Q_{11}/Q_{12}), \quad (9)$$

其中 c/a 为 PZT 四方相区的晶格畸变. 但是, 根据文献 [1], PZT 四方相区自发应变 x_1, x_3 :

$$x_1 = Q_{12}P_3^2, \quad (10)$$

$$x_3 = Q_{11}P_3^2. \quad (11)$$

将 (11) 式代入 (9) 式或将 (10) 式代入 (8) 式得到自发极化为

$$P_3^2 = (1/Q_{12})(1 - c/a)(c/a - Q_{11}/Q_{12}). \quad (12)$$

再将 (12) 式代入 (4) 式得

$$1/\epsilon_{33} = 2\epsilon_0(\alpha_1 + 6\alpha_{11}/Q_{12})(1 - c/a)(c/a - Q_{11}/Q_{12}) + 15\alpha_{111}/Q_{12}^2(1 - c/a)(c/a - Q_{11}/Q_{12})^2, \quad (13)$$

其中二阶铁电介电刚性系数 α_1 满足居里-外斯定律:

$$\alpha_1 = (T - T_0)(2\epsilon_0 C). \quad (14)$$

将 (12) 式代入 (11) 式得到介电常数 ϵ_{33} 和晶格畸变 c/a 的一般关系式为

$$C/\epsilon_{33} = T - T_0 + 12\epsilon_0(\alpha_{11}C/Q_{12})(1 - c/a)(c/a - Q_{11}/Q_{12}) + 30\epsilon_0(\alpha_{111}C/Q_{12}^2)(1 - c/a)(c/a - Q_{11}/Q_{12})^2, \quad (15)$$

(15) 式不仅适用于 PZT 的四方相区, 而且适用于所有钙钛矿结构材料的四方相区. 所不同的是 (15) 式右边的物理参数, 例如, $C, T, T_0, \alpha_{11}C, \alpha_{111}C, Q_{11}, Q_{12}$ 相对不同的材料取值不同罢了.

3. 关于若干物理参数的确定

现在我们来确定 (15) 式中的物理参数系数 $C, T, T_0, \alpha_{11}C, \alpha_{111}C, Q_{11}, Q_{12}$, 其中 C 为居里常数, T 为测量样品介电性能时的温度, T_0 为居里-外斯温度, $\alpha_{11}C$ 为四阶介电刚性系数与居里常数的乘积, $\alpha_{111}C$ 为六阶介电刚性系数与居里常数的乘积, Q_{11}, Q_{12} 为电致伸缩系数. 首先根据文献 [9] 中的实验资料数据确定居里常数 C . 图 2 中的实验数据点表示居里常数 C 随 PZT 中 PT 的摩尔比组分 x 的值, 其数值为该文献给出. 我们根据这些实验数据, 得到拟合方程

$$C = \begin{cases} \alpha + \beta x + \gamma x^2 + \delta x^3 + \epsilon x^4 & (x \leq 0.5), \\ a + bx + cx^2 & (x \geq 0.5), \end{cases} \quad (16)$$

其中 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 和 ϵ 分别为 $1.90667 \times 10^5, -1.37624 \times 10^4, 3.58822 \times 10^6, -1.99410 \times 10^7, 2.95679 \times 10^7$; a, b, c 分别为 $1.64514 \times 10^6, -3.4514 \times 10^6, 1.98571 \times 10^6$.

必须指出, 文献 [9] 中关于图 2 的拟合方程 (8) 是不正确的, 就是说, 该文的 (8) 式给出的方程与实验拟合曲线没有对应关系. 因此, 我们重新给出了正确的拟合方程 (16) 式和 (17) 式.

其次, 根据文献 [8] 中 $\alpha_{11}C, \alpha_{111}C$ 的实验数据

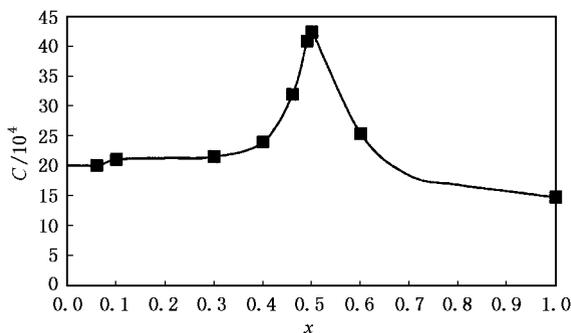


图2 居里常数 C 与组分 x 的关系

来确定 $\alpha_{11} C$ 和 $\alpha_{111} C$ 随组分 x 的值,该文献中(38)式给出了它们的实验拟合方程(经复核无误).我们可以直接引用该方程

$$\alpha_{11} C = (10.612 - 22.655x + 10.955x^2)10^{13}, \tag{18}$$

$$\alpha_{111} C = (12.026 - 17.296x + 9.1790x^2)10^{13}. \tag{19}$$

再次根据文献[10]中 Q_{11}, Q_{12} 的实验数据来确定 Q_{11}, Q_{12} 随组分 x 而变化的函数值.该文献给出了 Q_{11}, Q_{12} 的拟合方程为

$$Q_{11} = 0.029578(1 + 200(x - 0.5)^2) + 0.042796x + 0.045624, \tag{20}$$

$$Q_{12} = -0.026568(1 + 200(x - 0.5)^2) - 0.012093x - 0.013386. \tag{21}$$

关于物理参数 T, T_0 的确定,与具体实验密切相关,下面根据具体的实验条件以确定这些参数.

4. 关于晶格畸变 c/a 与组分 x 依赖关系的建立

根据文献[11],在我们所引用的实验数据组分 x 范围为 0.49—0.57. 在此区域,样品处于二级相变区,因此,可以认为居里-外斯温度 $T_0 = T_c$. 在文献[8]中,给出了 T_c 随组分 x 变化的拟合方程为

$$T_c = (211.8 + 486.0x - 280.0x^2 + 74.42x^3)^\circ\text{C}. \tag{22}$$

我们现在研究常温下晶格畸变 c/a 对介电性能 ϵ_r 的影响,因此,可以合理地认 $T = 25^\circ\text{C}$. 必须说明,上面所有的结果在常温下都成立.实际上,Haun在文献[5]的图9中明确地指出了在 25°C 时理论和实验的比较非常吻合.因此,将在前面讨论所确定的

所有物理参数都代入(15)式,就得到在实验温度 $T = 25^\circ\text{C}$ 时电常数 ϵ_r 与晶格畸变 c/a 基本关系式为

$$\begin{aligned} 1/\epsilon_{33} = & C(25 - 211.8 - 486.0x + 280.0x^2 - 74.42x^3 \\ & + 12 \times 8.85 \times 10^{-12} \times (10.612 - 22.655x \\ & + 10.955x^2)10^{13}(-0.026568(1 + 200(x \\ & - 0.5)^2) - 0.012093x - 0.013386) \\ & \times (1 - c/a)(c/a - Q_{11}/Q_{12}) + 30 \times 8.85 \\ & \times 10^{-12} \times (12.026 - 17.296x + 9.1790x^2)10^{13} \\ & (-0.026568(1 + 200(x - 0.5)^2) \\ & - 0.012093x - 0.013386)^2 \times (1 - c/a) \\ & (c/a - Q_{11}/Q_{12}), \end{aligned} \tag{23}$$

其中,居里常数 C 可以由(16)式和(17)式确定,电致伸缩系数 Q_{11}, Q_{12} 可以由(20)式和(21)式确定.(23)式中表面看来有两个变量 x 和 c/a ,但是,我们马上就要证明实质上 x 也是 c/a 的函数.

当 PZT 组分处于四方铁电相区时,铁电极化 P_3 必须使 ΔG 取极小值.由文献[1]可知,此时,弹性吉布斯自由能 ΔG 的表达式为

$$\Delta G = \alpha_1 P_3^2 + \alpha_{11} P_3^4 + \alpha_{111} P_3^6, \tag{24}$$

ΔG 取极小值的条件为 $\partial G/\partial P_3 = 0$,即

$$3\alpha_{111} P_3^4 + 2\alpha_{11} P_3^2 + \alpha_1 = 0. \tag{25}$$

求解方程(25)得到自发极化(取正号,正号对应于能量最小值)为

$$P_3^2 = (-\alpha_{11} C + ((\alpha_{11} C)^2 - 3\alpha_1 C\alpha_{111} C)^{1/2}) / (3\alpha_{111} C). \tag{26}$$

将前面得到的自发极化表达式(12)与(24)对比,得到

$$\begin{aligned} & (1/Q_{12}) \times (1 - c/a)(c/a - Q_{11}/Q_{12}) \\ & = (-\alpha_{11} C + ((\alpha_{11} C)^2 - 3\alpha_1 C\alpha_{111} C)^{1/2}) / (3\alpha_{111} C). \end{aligned} \tag{27}$$

在(27)式中,除晶格畸变 c/a 外所有的物理参数已确定, $\alpha_1 C, \alpha_{11} C, \alpha_{111} C, Q_{11}, Q_{12}$ 都可以表示为 x 的函数.这样(27)式即为晶格畸变 c/a 与组分 x 的相互依赖关系.事实上,将(15)式与(27)式联立,就可以得到介电常数 ϵ_r 与晶格畸变 c/a 依赖关系.这两个公式就是我们以后从理论上研究晶格畸变 c/a 对介电常数 ϵ_r 影响的基本关系式.

5. 关于理论的基本关系式的结果与相关实验数据的比较

现在把所得到的关于晶格畸变 c/a 与介电常

数 ϵ_r 关系的基本关系式 (15) 和 (27) 与相关的实验数据^[11] 进行比较. 在该实验中采用 Sol-Gel 法制备了不同组分的 PZT 样品, 在该文献的图 2 和图 6 分别给出了 PZT 晶格畸变 c/a 与不同组分 x 的关系和介电常数 ϵ_r 与不同组分 x 的关系. 我们现在根据这两个图给出的实验数据进行曲线拟合, 得到了介电常数 ϵ_r 与晶格畸变 c/a 的实验关系, 如图 (3) 中的小圆点所示.

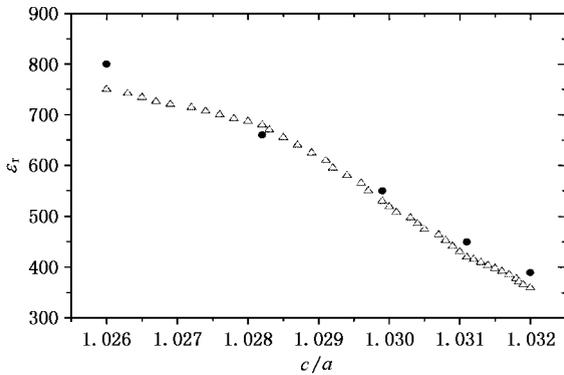


图 3 介电常数 ϵ_r 与晶格畸变 c/a 的关系

我们再根据关于介电常数 ϵ_r 与晶格畸变 c/a 依赖关系的基本关系式 (15) 和 (27), 给出介电常数 ϵ_r 与晶格畸变 c/a 的变化关系. 在图 3 中, 由三角形组成的连续曲线所表示的就是用 (15) 和 (27) 式得出的曲线.

6. 结论与讨论

1. 由图 3 中可以清楚地看出, 我们这里得到的

理论曲线和实验数据相比, 吻合得相当好, 尤其在晶格畸变为 $c/a > 1.0281$ 的区间符合得非常好. 这表明对于 PZT 或类似的钙钛矿结构, 这里给出的关于介电常数 ϵ_r 与晶格畸变 c/a 依赖关系的基本关系式 (15) 和 (27), 可以非常方便、直接、准确地反映了随着晶格畸变 c/a 的减小介电常数 ϵ_r 逐渐增大的趋势. 一般说来, 只要根据物理条件确定这两个关系式中包含的物理参数 (15) 和 (27) 式就可以方便地研究四方相区钙钛矿结构材料的介电常数与晶格畸变的依赖关系. 并且, 只要稍加变换, 本文的方法也可以推广到三角相区.

2. 当 $c/a < 1.0281$ 时, 由关系式得到的 ϵ_r 和实验值偏差逐渐增大, 大致在 6%—8% 之间. 其中的原因是很清楚的, 因为当 $c/a = 1.0281$ 时, 组分 $x = 0.49$, 系统已位于四方相中与三角相相邻的区域. 随着 c/a 的继续减小, 相应的组分 x 减小, 系统逐渐进入四方和三角混合相的区域, 向三角相过渡. 当然我们所得到的适用于四方相的理论公式就会发生一定的偏差. 实际上在此时, 随着四方相的晶格畸变 c/a 进一步减小, PZT 结构相对松弛, 结构活性也相对增大, 从而有利于 Ti^{4+} , Zr^{4+} , O^{2-} 离子发生位移, 在外电场或外力作用下有利于自发极化 P_s 转向, 以致使介电常数 ϵ_r 的实验值和理论值偏差增大.

3. 这里给出的方法可以类比地运用于同结构的钙钛矿, 用来研究相关材料的结构相变及介电常数非常方便. 可以直接反映介电常数随晶格畸变的变化规律. 而且, 还可以将该理论发展到更加复杂的系统, 例如, PLZT, 来研究相关问题非常方便.

[1] Haun M J, Furman E, Jang S J and Cross L E 1989 *Ferroelectrics* **99** 13
 [2] Wang H et al 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 981 (in Chinese) [王华等 2001 物理学报 **50** 981]
 [3] Meng X J et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 815 (in Chinese) [孟祥建等 2000 物理学报 **49** 815]
 [4] Zeng H R et al 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1783 (in Chinese) [曾华荣等 2003 物理学报 **52** 1783]
 [5] Haun M J, Furman E, Jang S J and Cross L E 1989 *Ferroelectrics* **99** 63

[6] Shirane G, Suzuki K 1952 *J. Phys. Soc. Jpn.* **7** 333
 [7] Sawaguchi E 1953 *J. Phys. Soc. Jpn.* **8** 615
 [8] Haun M J, Furman E, Jang S J and Cross L E 1989 *Ferroelectrics* **99** 28
 [9] Haun M J, Furman E, Jang S J and Cross L E 1989 *Ferroelectrics* **99** 45
 [10] Haun M J, Zhuang Z Q, Furman E, Jang S J and Cross L E 1989 *J. Am. Ceram. Soc.* **72** 1140
 [11] Soars M R, Senos A M R and Mantas P Q 2000 *Journal of the European Ceramic Society* **20** 321

Study on the relation between the dielectric properties and lattice distortions in PZT ferroelectric tetragonal phase region ^{*}

Zhang Duan-Ming^{1,2)†} Yan Wen-Sheng^{1,2)} Zhong Zhi-Cheng^{1,3)} Yang Feng-Xia^{1,2)}
Zheng Ke-Yu^{1,2)} Li Zhi-Hua^{1,2)}

¹ *Department of Physics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*

² *State Key Laboratory of Laser Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*

³ *Department of Physics, Xiangfan College, Xiangfan 441053, China*

(Received 9 July 2003; revised manuscript received 11 August 2003)

Abstract

From thermodynamic theory of the lead zirconate-titanate (PZT) solid solution system, we have got the basic equation between the dielectric constant ϵ_r and lattice distortion c/a in ferroelectric tetragonal phase region, and based on the relative experimental data and logical deduction to physics image, we have established basic relations between ϵ_r and c/a . And then, from the basic relations, we have studied in detail the physics image about lattice distortion c/a effect on the dielectric constant ϵ_r in ferroelectric tetragonal phase region. A comparison with related experimental results indicates that the results of the basic relations are in good agreement with the conclusions of the experiments. Finally, we have discussed the application range of the basic relations and the physics reason of relative warp out of application range. We would emphasize that the basic relations are essentially fitted to all perovskite structure materials.

Keywords : lattice distortion, dielectric constant, tetragonal phase, PZT

PACC : 0570, 5225M, 0550

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50272022), the State Key Laboratory of Laser Technology, HUST (Grant No. 9713D), the Natural Science Foundation of Hubei Province (Grant No. 2001ABB099), and Science and Technology Project Foundation of Education Bureau of Hubei Province, China (Grant No. 2000B5002).

[†] E-mail : zhangd@public.wh.hb.cn