

$A(B_{0.5}^1 B_{0.5}^2)O_3$ 系统中三种有序态的 稳定性初探

王 强

清华大学材料科学与工程系, 100084

顾 秉 林¹⁾

清华大学现代应用物理系, 100084

张 孝 文

清华大学材料科学与工程系, 100084

1990 年 3 月 27 日收到

在 $A(B_{0.5}^1 B_{0.5}^2)O_3$ 钙钛矿型铁电陶瓷材料中, 除了在较高温度下都能有稳定的 $\langle 111 \rangle$ 型超格子有序结构外, 在室温和 -150°C 情况下, 还分别观察到 $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ 和 $\frac{1}{2}\langle 100 \rangle$ 型超格子有序结构. 本文引入长程相互作用, 并利用 8 点集团变分模型, 在不同温度范围内分析了前面三种有序态的稳定性, 所得结论与实验结果一致.

PACC: 8130H; 6470K; 8120L

一、引 言

在复合钙钛矿型铁电陶瓷材料 $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ 中, B 位离子沿 $\langle 111 \rangle$ 晶轴方向呈超格子排列的有序结构(见图 1(a)) 首先被 Setter, Cross 和 Harmer 等人^[1,2]观察到, 相继 Chen 和 Harmer 等人^[3]又在 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 中观察到了同样的有序结构, 实验还发现这类材料都具有介电弛豫特性以及较高的介电常数. 人们普遍关注着 $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ 型有序畴的出现与此种特性具有何种内在联系. 近期, $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ 和 $\frac{1}{2}\langle 100 \rangle$ 型的有序结构又相继在 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 和 $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ 中被观察到^[4,5]. 实验发现后两种有序结构稳定的温度要比前一种结构的稳定温度低得多: $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ 型稳定于室温下, 而 $\frac{1}{2}\langle 100 \rangle$ 型则要在 -150°C 左右才能被观察到. 相反, $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ 型有序结构在 1000°C 都可能稳定

1) 中国高等科学技术中心(世界实验室).

住^[2]. 实验进一步揭示出 $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ 和 $\frac{1}{2}\langle 100 \rangle$ 型有序结构的出现与新铁电畴的产生具有相当的关系^[3].

然而, 对于在 $Pb(B_{1/2}^1B_{1/2}^2)O_3$ 系统中出现后两种有序结构的解释却很不一致. Randall 等人^[4]认为低温下新有序结构的出现是由于 A 位离子 Pb 偏离平衡位置的微小位移所造成的; 近期, Randall 和其他人^[5]又认为这是由于 A 位和 B 位格子相互耦合的结果. Grace 等人^[6]研究了 $(Pb_{1-x}Ca_x)TiO_3$ 材料的结构发现, 当 x 接近 0.5 时, 在不同区域也观察到了以上三种有序结构. 由此, 深入地研究产生这三种有序态的机理以及其稳定性对了解此种材料的特性就显得非常重要.

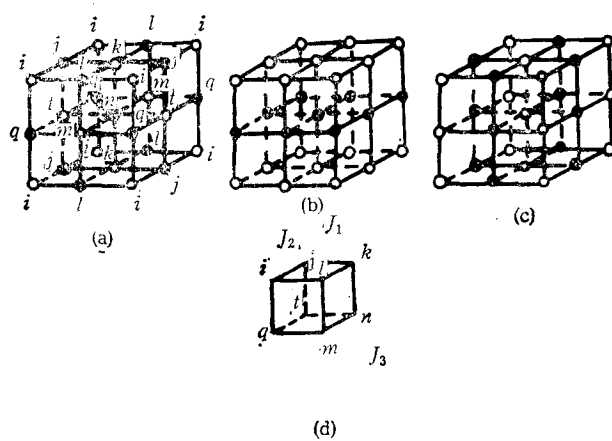


图 1 三种有序结构

(a) $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$; (b) $\frac{1}{2}\langle 100 \rangle$; (c) $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$; (d) 八点集团的选取

$Pb(Nb_{1/3}Mg_{2/3})O_3$ 系统中 B 位离子 $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ 型有序结构产生的机理已经被研究过^[7], 当仅仅考虑 B 位离子之间的最近邻相互作用时, 在组分 $x = 0.5$ 处只出现 $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ 型有序. 因此, 新有序结构的产生可能是由于长程相互作用的加强, 因而, 长程相互作用的引入对讨论有序态的稳定性就显得很必要. 本文基于 8 点集团变分方法, 引入第二、三近邻相互作用参数, 在统一的框架中讨论了前面三种有序结构, 并给出在参数空间中各有序结构出现的区域以及随温度变化时各有序结构的稳定性.

二、方 法

在 $A(B_{0.5}^1B_{0.5}^2)O_3$ 系统中, 把 A 位离子和 O 位离子的作用归入到相互作用参量之中, 而把 B 位离子的格子独立出来进行讨论. 比较图 1 中 (a), (b), (c) 三种有序结构发现, 要把它们放在统一的框架中进行讨论, 选择 8 套简单立方子格子是比较合适的. 这 8 套子格子相互套构可充满整个空间, 它们之间的最近邻构成了 8 点集团 i, j, k, l, m, n, o, p (见图 1(d)). B^1, B^2 两种离子可以任意占据这 8 套子格子, 而当在一定条件下 i, k, m, o

4 套子格子全被 B^1 占据, 而另 4 套被 B^2 占据时, 形成沿 $\langle 111 \rangle$ 晶轴方向的有序结构 (见图 1(a)); B^1 占据 i, j, k, l , B^2 占据 m, n, t, q 时, 形成 $\frac{1}{2} \langle 100 \rangle$ 型有序结构 (见图 1(b)); B^1 占据 i, k, n, q , B^2 占据 j, l, m, t 时, 形成 $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ 型有序结构 (见图 1(c)). 因此, 确定了 B^1 和 B^2 离子在 8 套子格子上的分布情况, 就可知系统处于何种有序结构.

定义 $W_{ijklmntq}$ 为 8 点集团概率, 其中 i, j, k, l, m, n, t, q 都分别可取值 1 或 -1, 表示此格子被 B^1 或 B^2 离子占据. 同样, $S_{ijk l}, S_{ijt q}, S_{ilm q}, S_{iknt}, S_{lkmt}$ 和 $S_{mnt q}$ 为 4 点集团概率; $X_{ij}, X_{it}, \dots, X_{tq}$ 等定义为对概率; $P_i, P_j, P_k, P_l, P_m, P_n, P_t, P_q$ 为点概率. 它们满足自洽条件

$$1 = \sum_i P_i; \quad P_i = \sum_j X_{ij}, \dots; \\ X_{ij} = \sum_{k l} S_{ijk l}, \dots; \quad S_{ijk l} = \sum_{m n t q} W_{ijklmntq}, \dots \quad (1)$$

若把 B 位离子的形式分子式写为 $(B_{8x}^1 B_{8(1-x)}^2)$, 则

$$P_{i=1} + P_{j=1} + \dots + P_{q=1} = 8x. \quad (2)$$

系统的组态熵由概率表示为^[8]

$$\begin{aligned} S = k_B \left[\frac{1}{8} \left(\sum_i \mathcal{L}(P_i) + \sum_j \mathcal{L}(P_j) + \sum_k \mathcal{L}(P_k) \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_l \mathcal{L}(P_l) + \sum_m \mathcal{L}(P_m) + \sum_n \mathcal{L}(P_n) + \sum_t \mathcal{L}(P_t) + \sum_q \mathcal{L}(P_q) \right) \right. \\ \left. - \frac{1}{4} \left(\sum_{ij} \mathcal{L}(X_{ij}) + \sum_{it} \mathcal{L}(X_{it}) + \sum_{iq} \mathcal{L}(X_{iq}) + \sum_{jk} \mathcal{L}(X_{jk}) \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{jt} \mathcal{L}(X_{jt}) + \sum_{kn} \mathcal{L}(X_{kn}) + \sum_{kl} \mathcal{L}(X_{kl}) + \sum_{lm} \mathcal{L}(X_{lm}) \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{mq} \mathcal{L}(X_{mq}) + \sum_{mn} \mathcal{L}(X_{mn}) + \sum_{nt} \mathcal{L}(X_{nt}) + \sum_{tq} \mathcal{L}(X_{tq}) \right) \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left(\sum_{ijk l} \mathcal{L}(S_{ijk l}) + \sum_{ijt q} \mathcal{L}(S_{ijt q}) + \sum_{ilm q} \mathcal{L}(S_{ilm q}) \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{j k m t} \mathcal{L}(S_{j k m t}) + \sum_{l k m n} \mathcal{L}(S_{l k m n}) + \sum_{m n t q} \mathcal{L}(S_{m n t q}) \right) \right. \\ \left. - \sum_{ijklmntq} \mathcal{L}(W_{ijklmntq}) \right]. \quad (3) \end{aligned}$$

这里 $\mathcal{L}(P) = P(\ln P - 1)$, k_B 为玻耳兹曼常数. 8 点集团能量为

$$\begin{aligned} E_{ijklmntq} = \frac{1}{4} J_1 (\sigma_i \sigma_j + \sigma_i \sigma_l + \sigma_i \sigma_q + \sigma_j \sigma_k + \sigma_j \sigma_t + \sigma_k \sigma_l + \sigma_k \sigma_n + \sigma_l \sigma_m \\ + \sigma_m \sigma_n + \sigma_m \sigma_q + \sigma_n \sigma_t + \sigma_t \sigma_q) \\ + \frac{1}{4} J_2 (\sigma_i \sigma_k + \sigma_i \sigma_m + \sigma_i \sigma_t + \sigma_j \sigma_l + \sigma_j \sigma_n + \sigma_j \sigma_q + \sigma_k \sigma_m \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \sigma_k \sigma_l + \sigma_l \sigma_n + \sigma_l \sigma_q + \sigma_m \sigma_l + \sigma_n \sigma_q) \\
 & + \frac{1}{4} J_3 (\sigma_i \sigma_n + \sigma_i \sigma_m + \sigma_k \sigma_q + \sigma_l \sigma_l). \quad (4)
 \end{aligned}$$

这里 J_1, J_2, J_3 分别代表 B 位离子之间的最近邻, 次近邻, 第三近邻相互作用参数; $\sigma_i = 1$, $\sigma_{-i} = -1$.

系统自由能为

$$\begin{aligned}
 F &= E - TS + N\mu x \\
 &= N \sum_{ijklmntq} W_{ijklmntq} \cdot E_{ijklmntq} \\
 &\quad - Nk_B TS + \mu N x. \quad (5)
 \end{aligned}$$

极小化 F 得迭代方程为

$$\begin{aligned}
 W_{ijklmntq} &= \exp(-E_{ijklmntq}/k_B T) \cdot \exp(-\mu a_{ijklmntq}/k_B T) \\
 &\quad \cdot (P_i P_j P_k P_l P_m P_n P_t P_q)^{1/4} \cdot (X_{il} X_{il} X_{iq} X_{ik} X_{jr} X_{kn} X_{kl} X_{lm} X_{mq} X_{mn} X_{nt} X_{lq})^{-1/4} \\
 &\quad \cdot (S_{ijk} S_{ilm} S_{imn} S_{iknt} S_{lkmn} S_{mnq})^{1/2} / \sum_{ijklmntq} W_{ijklmntq}, \quad (6)
 \end{aligned}$$

式中化学势 $\mu = \mu_{B^2} - \mu_{B^1}$; $a_{ijklmntq}$ 等于其中参数 i, j, k, l, m, n, t, q 取 1 的个数.

由方程(1),(2),(4)和(6)在不同温度、化学势和相互作用参数下, 利用迭代方法可计算出 B^1 和 B^2 离子在集团中的分布.

三、结 果

1. 三种有序结构的基态能量

在 $T = 0$ 的情况下考察三种有序结构的基态能量. 参照图 1(a), (b), (c), 由方程(4)计算得三种有序结构基态能量分别为

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2} \langle 111 \rangle \quad E_{\langle 111 \rangle} &= -3J_1 + 3J_2 - J_3; \\
 \frac{1}{2} \langle 110 \rangle \quad E_{\langle 110 \rangle} &= -J_1 - J_2 + J_3; \\
 \frac{1}{2} \langle 100 \rangle \quad E_{\langle 100 \rangle} &= J_1 - J_2 - J_3. \quad (7)
 \end{aligned}$$

在相互作用参数空间中分析三种有序结构的基态能可知, 各自较稳定出现的区域, 见图 2.

分析图 2 发现, $x = 0.5$ 时, 若只考虑最近邻相互作用, 则只出现 $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$ 型有序, 其余两种不出现; 若加入次近邻相互作用, 即 $u \neq 0$,

且 $u > 1/2$, 则可出现 $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ 型有序, 反之则不行; 再进一步加入第三近邻相互作用, 即 $v \neq 0$, 且 $u > 1$, $v > 1$, 则有可能出现 $\frac{1}{2} \langle 100 \rangle$ 型有序. 从基态能量的分析发现, 相

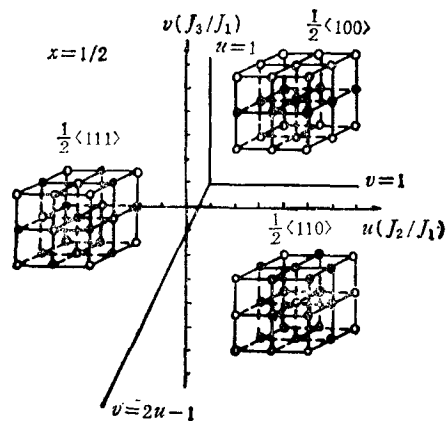


图 2 $T = 0$ 时三种有序结构在参数空间中的稳定区域

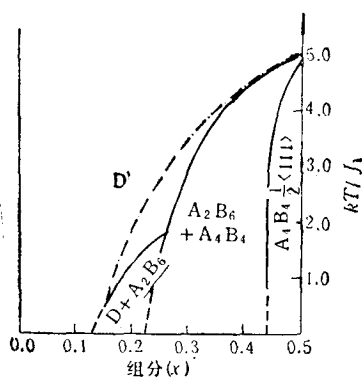
对而言, $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ 有序结构的出现易, $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ 次之, 而 $\frac{1}{2}\langle 100 \rangle$ 则较困难, 因为要满足第三近邻相互作用强于近邻相互作用的条件是不易的。

2. 温度效应

当 $T > 0$ 时, 三种有序结构的系统自由能还受熵影响。由于三种有序结构的组态熵不同, 当温度升高时, 其自由能的变化也不同。在参数空间的几个点上计算其相图。

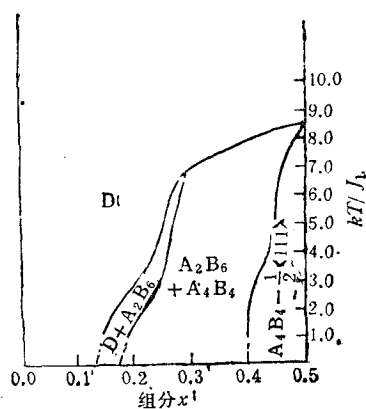
1) $u = 0, v = 0$, 即不考虑次近邻和第三近邻相互作用, 计算出相图 (见图 3(a))。

从图 3(a) 可知, 当 $x \rightarrow 0.5$ 时, 只出现 $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ 型有序结构, 有序消失的温度 $kT/J = 5.0$ 。(u, v) 为 (0,0) 点接近 (1,1) 三区交点, 如果选择 (u, v) 远离 (1,1) 点, 会发现有序消失的温度也随之提高 (见图 3(b))。

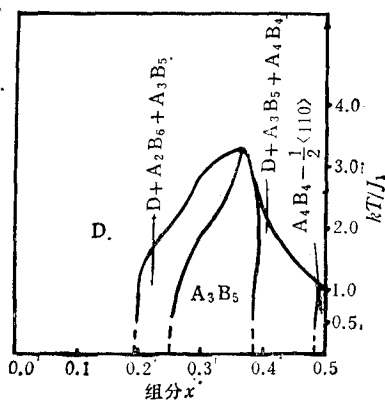


(a) $u = v = 0$ 虚线代表低温外推; 点划线表示对概率模型的结果; D 为无序相; A_2B_6 为 $\frac{1}{4}$ 底心型有序结构; A_4B_4 为

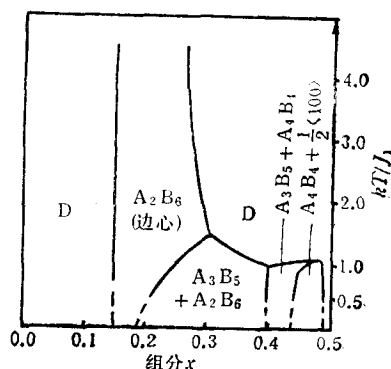
$\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ 型有序结构



(b) $u = 1.0, v = 0$



(c) $u = 1.0, v = 0$ 其中 A_3B_5 为 $3/8$ 型有序结构



(d) $u = v = 1.5$

图 3 各种参数取值下的相图

2) $u = 1.0, v = 0$, 即考虑次近邻相互作用, 忽略第三近邻相互作用, 计算出相图(见图 3(c)). 由图 3(c) 知, 在很接近 $x = 0.5$ 处, 才出现 $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ 型有序结构, 并且有序消失的温度 $kT/J = 1.0$.

3) $u = 1.5, v = 1.5$, 即次近邻和第三近邻相互作用都考虑, 计算出相图(见图 3(d)), 此图显示, 在 $4.4 < x < 4.9$ 区域, 且 $kT/J \leq 1.0$ 时, $\frac{1}{2}\langle 100 \rangle$ 有序结构出现.

四、讨 论

分析相图发现, $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ 和 $\frac{1}{2}\langle 100 \rangle$ 有序结构稳定的温度相对 $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ 有序结构来讲, 确实要低得多. 直接从 kT/J 值比较为 5 倍关系, 即, 若 $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ 有序结构稳定于 1500K, 则 $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ 有序结构可稳定于 300K. 然而, 考虑到 J 与 T 的关系^[9]后, 结果会有一些修正.

复合钙钛矿 $A(B^1, B^2)O_3$ 材料中, 由于多种组元的存在, 低温下造成不同区域中的相互作用耦合情况不同是很可能的, 这就导致了在同一样品中可同时观察到多种有序结构. 当 B^1 与 B^2 的组份比偏离 1 较远时, 还会出现其它种类的有序相, 见图 3 所示, 以及其它一些亚稳相. 由于陶瓷系统本身的复杂性, 低温相的动力学过程又非常缓慢, 所以, 低温相变还有待更深入地研究.

五、结 论

低温下的 $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ 和 $\frac{1}{2}\langle 100 \rangle$ 有序态出现是由于长程相互作用增强的结果; 这两种有序态的稳定温度较 $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ 有序结构的低得多.

- [1] M. P. Harmer, A. Bhalla, and L. E. Cross, *et al.*, *Mat. Letters*, **2** (1984), 278.
- [2] N. Setter and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.*, **51** (1980), 4356; *J. Mater. Sci.*, **15** (1980), 2478.
- [3] J. Chen, H. M. Chan and M. P. Harmer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1989), 593.
- [4] C. A. Randall *et al.*, *J. Mater. Sci.*, **21** (1986), 4456.
- [5] C. A. Randall *et al.*, *Phys. Rev.*, **B40** (1989), 413.
- [6] K. Grace *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (1988), 454.
- [7] 王强、顾秉林、张孝文, 物理学报, **39**(1990), 325.
- [8] J. M. Sanchez, *et al.*, *Phys. Rev.*, **B17** (1978), 2926.
- [9] Xiao-Wen Zhang, Bing-lin Gu and Qiang Wang, Proceeding of Chinese Materials Research Society international Conference, Beijing, June, (1990).

STABILITY OF THREE KINDS OF ORDERED STRUCTURES IN A $(B_{0.5}^1 B_{0.5}^2)O_3$ FERROELECTRICS

WANG QIANG

Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

GU BING-LIN

Department of Modern Applied Physics, Tsinghua University, Beijing, 100084

ZHANG XIAO-WEN

Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

(Received 27 March 1990)

ABSTRACT

In $A(B_{0.5}^1 B_{0.5}^2)O_3$ perovskite-like ferroelectrics, besides the stable $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$ -type ordered structure, two new kinds of ordered structures, $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ and $\frac{1}{2} \langle 100 \rangle$ super lattices, have been observed at room temperature and -150°C respectively. In this paper, the longrange interactions are introduced into the eight-point cluster variation method to analyse the stabilities of the three kinds of ordered structures. The results are in good agreement with experimental observations.

PACC: 8130H; 6470K; 8120L

更 正

本刊第39卷第7期1083页图1左上图顶端的两个空圆之间应有直线相连,图中的空圆B应为黑圆;右上图中的空圆B也应为黑圆。