

铁电唯象理论在压电单晶工程 化畴研究中的应用

郭益平, 罗豪甦, 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 201800)

摘要: 本文运用朗道—德文希尔自由能函数计算了钙钛矿型固溶体压电单晶在自发极化方向的压电常数 d_{33} 及工程化畴方向的压电常数 d'_{33} 。研究表明, 工程化畴方向具有比自发极化方向更优越的压电性能, 当晶体的成分越靠近准同型相界的时候其压电常数越大, 准同型相界附近成分晶体的压电反常主要是由于垂直于自发极化方向的介电常数的非稳性引起的。

关键词: 朗道—德文希尔自由能理论; 工程化畴; 压电

中图分类号: TM22

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2003)01-0001-07

Application of Ferroelectric Phenomenological Theory in Engineered Domain Configurations of Piezoelectric Single Crystal

GUO Yi-ping, LUO Hao-su, YIN Zhi-wen

(State key Laboratory of High-quality Ceramics and Super Micro-structures, Shanghai

Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

(Received 13 August 2002; accepted 14 September 2002)

Abstract: The piezoelectric constants d'_{33} under three types of engineered domain configurations in perovskite-type piezoelectric single crystals were calculated in terms of the Landau-Devonshire-type free-energy function. It was found that the piezoelectric constant under the engineered domain configuration is much better than that of along the direction of the spontaneous polarization, and also increasing on approaching the morphotropic phase boundary. The anomaly in the piezoelectric constant under the engineered domain configuration for crystals near the morphotropic phase boundary should attribute to the instability of the dielectric constant perpendicular to the spontaneous polarization.

Key words: Landau-Devonshire-type free-energy theory; engineered domain configurations; piezoelectricity

1 引言

具有钙钛矿结构的铅基弛豫基铁电单晶 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) 和 $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$ (PZN-PT) 在准同型相界附近靠近三方相的成分表现出远高于传统的 PZT 系陶瓷的压电性能与应变。它们的压电常数 d_{33} 超过 $2000\text{pC}/\text{N}$, 机电耦合系数 k_{33} 达到 94%, 电场诱导的应变最大可达到 $1.7\%^{[1-4]}$ 。因此在医用超声成像、工业无损探伤、声纳等高技术方面有非常诱人的应用前景。但有一点需要特别指出, 对

收稿日期: 2002-08-13; 修订日期: 2002-09-14

基金项目: 国家自然科学基金重大资助项目(59995520), 国家自然科学基金面上项目(59872048)

作者简介: 郭益平(1973-), 男, 浙江省人, 博士研究生。

于三方结构的单晶, 其具有最佳压电性能的方向并非是其自发极化方向 $[111]_{\text{cub}}$, 而是非自发极化方向 $[001]_{\text{cub}}$ ^[1-4]。图 1a 为三方 $3m$ 单晶在 $[001]_{\text{cub}}$ 方向加电场极化后的电畴结构, 电畴围绕电场方向成四次对称, 在电场方向的极化矢量分量相等, 因此在电场作用下由于等价的畴壁能使各个畴壁很难移动, 该种畴组态具有很高的稳定性, 并被称为工程化畴 (Engineered domain configuration), 即指在单晶中通过结晶学方向来获得特殊的畴组态。对于压电性能来说, 这种畴组态一般具有下面三个特征: (1) 几乎无滞后的电场-应变曲线; (2) 非自发极化方向具有比自发极化方向高得多的压电常数; (3) 施加强电场可使晶体的宏观对称性发生变化。最近的研究结果表明, 对于 PMN-PT 和 PZN-PT 单晶, 当在三方相的非自发极化方向 $[011]_{\text{cub}}$ 或者四方相的非自发极化方向 $[111]_{\text{cub}}$ 和 $[011]_{\text{cub}}$ 施加电场极化后同样具有非常优越的压电性能^[5-9]。图 1b 和图 2a、b 分别为三方结构晶体在 $[101]_{\text{cub}}$ 方向及四方结构晶体在 $[111]_{\text{cub}}$ 和 $[101]_{\text{cub}}$ 方向施加电场极化后的工程化畴组态。为了解释在工程化畴方向增强的压电效应, 有必要运用理论模型对压电常数进行计算。

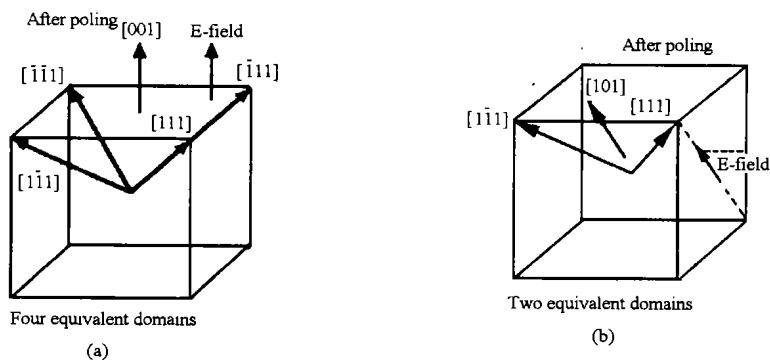


图 1 在 $[001]_{\text{cub}}$ 和 $[101]_{\text{cub}}$ 方向施加电场极化时三方 $3m$ 晶体的工程化畴组态

Fig. 1 Schematic engineered domain configuration for $[001]_{\text{cub}}$ or $[101]_{\text{cub}}$ poled rhombohedral $3m$ crystals

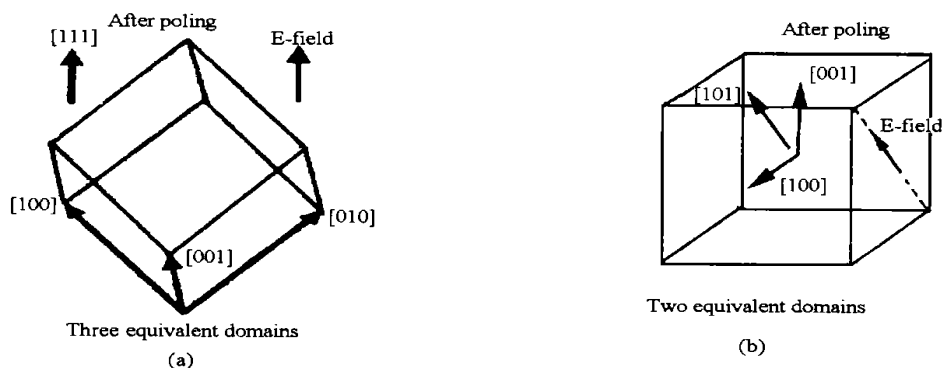


图 2 在 $[111]_{\text{cub}}$ 和 $[101]_{\text{cub}}$ 方向施加电场极化时四方 $4mm$ 晶体的工程化畴组态

Fig. 2 Schematic engineered domain configuration for $[111]_{\text{cub}}$ or $[101]_{\text{cub}}$ poled tetragonal $4mm$ crystals

本文运用朗道-德文希尔自由能函数计算了钙钛矿型固溶体压电单晶在三类工程化畴方向的压电常数, 第一类: 四方相的 $[111]_{\text{cub}}$ 方向; 第二类: 三方相的 $[001]_{\text{cub}}$ 方向; 第三类: 三方相或四方相的 $[011]_{\text{cub}}$ 方向, 从理论上对所观察到的实验现象进行了定性的解释。

2 朗道-德文希尔自由能函数

朗道-德文希尔自由能理论在解释钙钛矿体系的相变时获得了巨大的成功, 特别是在 PZT 陶瓷中的应

用^[10-17], 但是由于 PZT 单晶很难获得, 因此朗道—德文希尔自由能理论在工程化畴理论方面的应用研究较少。由于钙钛矿型固溶体压电单晶的原型相具有 $m3m$ 点群的对称性, 在等温条件及小信号电场 ($E \approx 0$) 作用下, 朗道—德文希尔自由能函数按电位移相和应力相展开可以表示成以下的形式^[18-19]。

$$\begin{aligned} \Delta G_1 = & \frac{\alpha}{2}(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + \frac{\beta_1}{2}(P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) + \frac{\beta_2}{2}(P_1^2 P_2^2 + P_2^2 P_3^2 + P_3^2 P_1^2) \\ & - \frac{S_{11}^0}{2}(X_1^2 + X_2^2 + X_3^2) - S_{12}^0(X_1 X_2 + X_2 X_3 + X_3 X_1) - \frac{S_{44}^0}{2}(X_4^2 + X_5^2 + X_6^2) \\ & - Q_{11}(X_1 P_1^2 + X_2 P_2^2 + X_3 P_3^2) - Q_{12}[X_1(P_2^2 + P_3^2) + X_2(P_3^2 + P_1^2) + X_3(P_1^2 + P_2^2)] \\ & + Q_{44}(X_4 P_2 P_3 + X_5 P_3 P_1 + X_6 P_1 P_2) \end{aligned} \quad (1)$$

其中 α 的值与温度有关, $\alpha = a(T - T_0)$, β_1 和 β_2 为常数, S_{ij}^0 为顺电相中的弹性顺度, Q_{ij} 为电致伸缩系数。通过对自由能求二阶导数可得下式:

介电刚度 (仅适用于小信号电场):

$$\frac{\partial^2 \Delta G_1}{\partial P_i \partial P_j} = \chi_{ij} \quad (\text{假定 } E = 0) \quad (2)$$

压电常数:

$$\frac{\partial^2 \Delta G_1}{\partial P_i \partial X_j} = -g_{ij} \quad (3)$$

3 第一类工程化畴

对于四方相, 其自发极化方向为 $[001]_{\text{cub}}$ 方向, 尽管当在 $[001]_{\text{cub}}$ 方向施加小电场时, 晶体将肯定处于多畴态, 为了方便起见, 我们假设当在 $[001]_{\text{cub}}$ 方向施加小电场的时候, $P_1 = P_2 = 0, P_3 = P$ 关系仍然成立。

在立方坐标系中可得到压电常数:

$$\begin{aligned} g_{33} = 2Q_{11}P, \quad g_{31} = g_{32} = 2Q_{12}P \\ g_{15} = g_{24} = Q_{44}P, \quad g_{11} = g_{12} = g_{13} = g_{14} = g_{16} = 0, \\ g_{21} = g_{22} = g_{23} = g_{25} = g_{26} = g_{34} = g_{35} = g_{36} = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

$$d_{33} = \epsilon_{31}^{(T)} g_{13} + \epsilon_{32}^{(T)} g_{23} + \epsilon_{33}^{(T)} g_{33} = 2Q_{11} \epsilon_{33}^{(T)} P = \frac{2Q_{11}P}{\alpha + 3\beta_1 P^2} = \frac{Q_{11}}{\sqrt{\alpha\beta_1}} \quad (5)$$

$$\text{其中: } \alpha + \beta_1 P^2 = 0 \quad (\text{零应力条件下, 由 } \frac{\partial \Delta G_1}{\partial P} \text{ 获得}) \quad (6)$$

当沿着立方坐标系的 $[111]_{\text{cub}}$ 方向施加大小为 $\sqrt{3}e$ 的电场时, 对于四方相样品存在如下关系: $e_1 = e_2 = e_3 = e$, 这种组态被称为四方相工程化畴的组态 (图 2a), 在这里我们叫做第一种类型的工程化畴。为了计算工程化畴方向的压电常数, 必须进行坐标变换。

采用三方坐标系 (Z 轴对应为自发极化方向 $[111]$), 并采用以下的操作矩阵:

$$\begin{pmatrix} i' \\ j' \\ k' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{-2}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} i \\ j \\ k \end{pmatrix} \quad (7)$$

因此可以获得新坐标系中的介电常数和压电常数为:

$$\epsilon'_{31} = 0$$

$$\epsilon'_{32} = \frac{2}{3\sqrt{2}}(\epsilon_{11}^{(T)} - \epsilon_{33}^{(T)}) = \frac{\sqrt{2}}{3} \frac{\beta_2 - 3\beta_1}{2\alpha(\beta_2 - \beta_1)} \quad (8)$$

$$\epsilon'_{33} = \frac{1}{3}(2\epsilon_{11}^{(T)} + \epsilon_{33}^{(T)}) = \frac{-\beta_2 - 3\beta_1}{6\alpha(\beta_2 - \beta_1)}$$

$$g'_{23} = \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{3}}[-Q_{11} - 2Q_{12} + Q_{44}]P \quad (9)$$

$$g'_{33} = \frac{2}{3\sqrt{3}}[Q_{11} + 2Q_{12} + Q_{44}]P$$

$$d'_{33} = \epsilon'_{31}g'_{13} + \epsilon'_{32}g'_{23} + \epsilon'_{33}g'_{33} \quad (10)$$

$$= \frac{4}{9\sqrt{3}}(\epsilon_{11}^{(T)} - \epsilon_{33}^{(T)})(-Q_{11} - 2Q_{12} + Q_{44})P + \frac{2}{9\sqrt{3}}(2\epsilon_{11}^{(T)} + \epsilon_{33}^{(T)})(Q_{11} + 2Q_{12} + 2Q_{44})P$$

$$= \frac{1}{3\sqrt{3\alpha\beta_1}} \left[Q_{11} + 2Q_{12} + \frac{4Q_{44}}{(\beta_2/\beta_1) - 1} \right] \quad (11)$$

$$d'_{33} \setminus d_{33} = \frac{1}{3\sqrt{3}Q_{11}} \left[Q_{11} + 2Q_{12} + \frac{4Q_{44}}{(\beta_2/\beta_1) - 1} \right]$$

在零应力条件下, 由(2)式及 $P_1 = P_2 = 0, P_3 = P$ 关系式可以得到:

$$\epsilon_{33}^{(T)} = \frac{-1}{2\alpha}, \quad \epsilon_{11}^{(T)} = \alpha \left[\frac{1}{1 - \beta_2/\beta_1} \right] \quad (12)$$

所以当晶体的成分偏离准同型相界成分不远时($\beta_1 = \beta_2$ 为准同型相界^[18, 19])存在: $\epsilon_{11}^{(T)} \gg \epsilon_{33}^{(T)}$ 于是(10)式也可近似写为:

$$d'_{33} \approx \frac{4}{3\sqrt{3}}\epsilon_{11}^{(T)}Q_{44}P \quad (13)$$

以上计算结果说明了当晶体的成分越靠近准同型相界成分时, 其畴工程化方向的 d'_{33} 值将越大, 且它与自发极化方向的 d_{33} 值的差值也越大, 而对于准同型相界的成分, 其工程化畴方向的压电常数存在发散的现象。另外还可以发现, 靠近准同型相界成分的晶体的在工程化畴方向的压电反常主要是由于垂直于自发极化方向的介电常数的非稳性引起的。

4 第二类工程化畴

首先计算三方相自发极化方向 $[111]_{\text{cub}}$ 方向的压电常数 d_{33} , 尽管当在 $[111]_{\text{cub}}$ 方向施加小电场时, 晶体将肯定处于多畴态, 为了方便起见, 我们假设当在 $[111]_{\text{cub}}$ 方向施加小电场的时候, $P_1 = P_2 = P_3 = P$ 关系仍然成立。采用(7)式的坐标操作矩阵, 可以获得三方坐标系中的介电常数和压电常数为:

$$g_{33} = \frac{2P}{\sqrt{3}}(Q_{11} + 2Q_{12} + 2Q_{44}) \quad (14)$$

$$\epsilon_{33}^{(R)} = \frac{1}{\alpha + 3(\beta_1 + 2\beta_2)P^2} \quad (15)$$

$$d_{33} = \epsilon_{31}^{(R)}g_{13} + \epsilon_{32}^{(R)}g_{23} + \epsilon_{33}^{(R)}g_{33} = \frac{2P}{\sqrt{3}}\epsilon_{33}^{(R)}(Q_{11} + 2Q_{12} + 2Q_{44}) \quad (16)$$

$$= \frac{2P}{\sqrt{3}}(Q_{11} + 2Q_{12} + 2Q_{44}) = \frac{Q_{11} + 2Q_{12} + 2Q_{44}}{\alpha + 3(\beta_1 + 2\beta_2)P^2} = \frac{Q_{11} + 2Q_{12} + 2Q_{44}}{\sqrt{-3\alpha(\beta_1 + 2\beta_2)}}$$

其中, $\alpha + (\beta_1 + 2\beta_2)P^2 = 0$ (零应力条件下, 由 $\frac{\partial \Delta G_1}{\partial P} = 0$ 获得) (17)

当沿着立方坐标系的 $[001]_{\text{cub}}$ 方向施加大小为 e 的电场时, 对于三方相样品存在如下关系: $e_1 = e_2 = 0$, $e_3 = e$, 这种组态被称为三方相工程化畴的组态 (图 1a), 在这里我们叫做第二种类型的工程化畴。

在立方坐标系中的介电常数和压电常数为:

$$g'_{13} = 2Q_{12}P, \quad g'_{23} = 2Q_{12}P, \quad g'_{33} = 2Q_{11}P \quad (18)$$

$$\epsilon'_{33} = \frac{1}{3}(2\epsilon_{11}^{(R)} + \epsilon_{33}^{(R)}) = \frac{-(\beta_1 + \beta_2)}{2\alpha(\beta_1 - \beta_2)}$$

$$\epsilon'_{31} = \epsilon'_{32} = \frac{1}{3}(\epsilon_{33}^{(R)} - \epsilon_{11}^{(R)}) = \frac{\beta_2}{2\alpha(\beta_1 - \beta_2)} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} d'_{33} &= \epsilon'_{31}g'_{13} + \epsilon'_{32}g'_{23} + \epsilon'_{33}g'_{33} = \frac{4}{3}(\epsilon_{33}^{(R)} - \epsilon_{11}^{(R)})Q_{12}P + \frac{2}{3}(2\epsilon_{11}^{(R)} + \epsilon_{33}^{(R)})Q_{11}P \\ &= \frac{1}{\sqrt{-\alpha(\beta_1 + 2\beta_2)}} \left[-(Q_{11} + 2Q_{12}) + \frac{2(Q_{11} - Q_{12})}{1 - \left[\frac{\beta_2}{\beta_1} \right]} \right] \end{aligned} \quad (20)$$

$$d'_{33} \setminus d_{33} = \frac{\sqrt{3}}{Q_{11} + 2Q_{12} + 2Q_{44}} \left[-(Q_{11} - 2Q_{12}) + \frac{2(Q_{11} - Q_{12})}{1 - \left[\frac{\beta_2}{\beta_1} \right]} \right] \quad (21)$$

零应力条件下, 由 (2) 式及 $P_1 = P_2 = P_3 = P$ 关系式可以得到:

$$\epsilon_{33}^{(R)} = \frac{-1}{2\alpha}, \quad \epsilon_{11}^{(R)} = \frac{-\left(1 + 2\beta_2 \left[\frac{\beta_1}{\beta_2} \right]\right)}{2\alpha \left(1 - \left[\frac{\beta_2}{\beta_1} \right]\right)} \quad (22)$$

所以当晶体的成分偏离准同型相界成分不远时存在: $\epsilon_{11}^{(R)} \gg \epsilon_{33}^{(R)}$

于是 (20) 式也可近似写为:

$$d'_{33} \approx \frac{4}{3} \epsilon_{11}^{(R)} (Q_{11} - Q_{12})P \quad (23)$$

以上计算结果所得到的结论与第一类工程化畴方向的计算结果所得到的结论是完全一致的。

利用现有的 PMN-PT 67/33 单晶在 $[001]$ 方向的压电常数 $g_{ij}^{[19]}$ ($g_{33} = 38.8 \times 10^{-3} \text{Vm/N}$, $g_{31} = -18.4 \times 10^{-3} \text{Vm/N}$, $g_{15} = 10.3 \times 10^{-3} \text{Vm/N}$) 和在 $[111]$ 方向的剩余极化 $P_r^{(R)}$ ($\sim 0.39 \text{C/m}^2$)^[20], 可以得到 $Q_{11} = 0.04970 \text{m}^4/\text{C}^2$, $Q_{12} = -0.0239 \text{m}^4/\text{C}^2$, $Q_{44} = 0.0236 \text{m}^4/\text{C}^2$, 通过公式 (16) 计算可以得到工程化畴 $[111]$ 方向的压电常数 $d_{33} \sim 158 \text{pC/N}$ ($\epsilon_{33}^{(R)}/\epsilon_0 = 900$), 与实验测量值 ($d_{33} \sim 130 \text{pC/N}$) 非常符合。

5 第三类工程化畴

当沿着立方坐标系的 $[011]_{\text{cub}}$ 方向施加大小为 $\sqrt{2}e$ 的电场时, 对于三方相或四方相样品存在如下的关系: $e_1 = 0$, $e_2 = e_3 = e$, 这种组态被称为第三种类型的工程化畴组态。若沿着三方相或四方相的 $[011]$ 方向加电场时, 晶体处于单畴正交态, 则相当于正交相的自发极化方向。为计算自发极化方向的压电常数, 必须进行坐标变换, 采用正交坐标系 (Z 轴为 $[011]$ 方向), 并采用以下的操作矩阵:

$$\begin{pmatrix} i' \\ j' \\ k' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} i \\ j \\ k \end{pmatrix} \quad (24)$$

立方坐标系中的压电常数 g_{ij} :

$$\begin{aligned} g'_{22} &= g'_{33} = 2Q_{11}P \\ g'_{21} &= g'_{31} = g'_{32} = g'_{23} = 2Q_{12}P \\ g'_{15} &= g'_{16} = g'_{24} = g'_{34} = Q_{44}P \end{aligned} \quad (25)$$

正交坐标系中的压电常数 g_{ij} :

$$\begin{aligned} g_{13} &= 0 \quad g_{23} = 0 \quad g_{33} = \sqrt{2}(Q_{11} + Q_{12} + Q_{44})P \\ d_{33} &= \sqrt{2}(Q_{11} + Q_{12} + Q_{44})\epsilon_{33}^{(o)}P \\ d_{32} &= \sqrt{2}(Q_{11} + Q_{12} + Q_{44})\epsilon_{33}^{(o)}P \\ d_{31} &= 2\sqrt{2}Q_{12}\epsilon_{33}^{(o)}P \end{aligned} \quad (26)$$

若沿着三方相或四方相的 $[011]_{\text{cub}}$ 方向加电场时,晶体处于多畴态(图1b,图2b)。假设只存在两种取向态的畴,如三方: $[111]_{\text{cub}}$ 和 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{\text{cub}}$,四方: $[010]_{\text{cub}}$ 和 $[001]_{\text{cub}}$ 。

对于三方相,采用正交坐标系,可计算得到介电常数和压电常数为:

$$g'_{33} = \sqrt{2}P(Q_{11} + Q_{12} + Q_{44}) \quad g'_{23} = 0 \quad g'_{13} = 2Q_{12}P \quad (28)$$

$$d'_{33} = \sqrt{2}(Q_{11} + Q_{12} + Q_{44})P\epsilon_{33}^{(o)} + 2Q_{12}P\epsilon_{31}^{(o)} \quad (29)$$

$$\epsilon_{33}^{(o)} = \frac{1}{3}(\epsilon_{11}^{(R)} + 2\epsilon_{33}^{(R)}) \quad \epsilon_{32}^{(o)} = \frac{-\sqrt{2}}{3}(\epsilon_{33}^{(R)} - \epsilon_{11}^{(R)}) \quad (30)$$

$$\begin{aligned} d'_{33} &= \sqrt{2}/3[(Q_{11} + Q_{44})(\epsilon_{11}^{(R)} + 2\epsilon_{33}^{(R)}) + Q_{12}(4\epsilon_{33}^{(R)} - \epsilon_{11}^{(R)})]P \\ &= \frac{\sqrt{2}}{2\sqrt{-\alpha(\beta_1 + 2\beta_2)}} \left[Q_{12} + \frac{Q_{11} + Q_{44} - Q_{12}}{\beta_2\sqrt{\beta_1 - 1}} \right] \\ &= \sqrt{2}/3(Q_{11} + Q_{44} - Q_{12})\epsilon_{11}^{(R)}P \end{aligned} \quad (31)$$

以上计算结果同样表明当晶体的成分越靠近准同型相界成分时,其压电常数越大。但是同样可以发现,对于准同型相界成分晶体,其工程化畴方向压电常数是发散的。另外靠近准同型相界成分的晶体在工程化畴方向的压电反常同样也来自于垂直于自发极化方向的介电常数的变化。

利用沿着三方相 $[011]_{\text{cub}}$ 方向施加电场获得单畴正交态时的PMN-PT单晶的压电常数 d_{ij} ($d_{33}=250$ pm/V, $d_{31}=-220$ pm/V, $d_{32}=40$ pm/V)^[8]、正交相 $[011]_{\text{cub}}$ 方向的剩余极化 $P_r^{(o)}$ (~ 0.39 C/m²)和 $\epsilon_{33}^{(R)}/\epsilon_0$ (~ 880),可以得到 $Q_{11}=0.060$ m⁴/C², $Q_{12}=-0.024$ m⁴/C², $Q_{44}=0.025$ m⁴/C²,通过公式(31)和 $P_r^{(R)}$ (~ 0.39 C/m²)可以计算得到沿着三方相 $[110]$ 方向施加电场获得多畴正交态时的压电常数 $d_{33} \sim 1770$ pC/N(假定 $\epsilon_{11}^{(R)}/\epsilon_0=10000$),这与实验测量值^[5-7]($d_{33} \sim 1600$ pC/N)相当符合。

对于四方相,同样采用正交坐标系,可计算得到介电常数和压电常数为:

$$\begin{aligned} g'_{33} &= \frac{1}{\sqrt{2}}P(Q_{11} + Q_{12} + Q_{44}) \\ g'_{23} &= \frac{1}{\sqrt{2}}P(Q_{44} - Q_{11} - Q_{12}) \\ g'_{13} &= 0 \end{aligned} \quad (32)$$

$$\epsilon'_{33} = \frac{1}{2}(\epsilon_{11}^{(T)} + \epsilon_{33}^{(T)}) \quad \epsilon'_{32} = \frac{1}{2}(\epsilon_{11}^{(T)} - \epsilon_{33}^{(T)}) \quad \epsilon'_{31} = 0 \quad (33)$$

$$d'_{33} = \frac{1}{2\sqrt{2}}P(\epsilon_{11}^{(T)} - \epsilon_{33}^{(T)})(Q_{44} - Q_{11} - Q_{12}) + \frac{1}{2\sqrt{2}}P(\epsilon_{11}^{(T)} + \epsilon_{33}^{(T)})(Q_{11} + Q_{12} + Q_{44})$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2\sqrt{2}\alpha\beta_1} \left[- (Q_{11} + Q_{12}) + \frac{2Q_{44}}{1 - \beta_2\sqrt{\beta_1}} \right] \\
 &= \left[1\sqrt{2} \right] Q_{44} \epsilon_{11}^{(T)} P
 \end{aligned} \tag{34}$$

以上计算结果所得到的结论与三方相 $[011]_{\text{cub}}$ 工程化畴方向的计算结果所得到的结论是完全一致的。

6 结 论

钙钛矿型固溶体压电单晶材料在工程化畴方向具有比自发极化方向优越的压电性能。晶体的成分越靠近准同型相界成分时, 其压电常数越大; 准同型相界附近成分晶体在畴工程方向的压电反常主要是由于垂直于自发极化方向的介电常数的非稳性引起的。当包含电位移和应力组元的朗道-德文希尔自由能函数只取到四阶时, 准同型相界成分晶体在工程化畴方向的压电常数是发散的。

参 考 文 献

- [1] Service R E. Shape-changing Crystals Get Shifter[J] . *Science*, 1997, **275**: 1878.
- [2] Kuwata J, Uchino K, Nomura S. Phase Transition in the $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ System[J] . *Ferroelectrics*, 1981, **37**: 579.
- [3] Park S E, Shrout T R. Characteristics of Relaxor-based Piezoelectric Single Crystals for Ultrasonic Transducers[J] . *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. & Freq. Control.*, 1997, **44**: 1140.
- [4] Kuwata J, Uchino K, Nomura S. Dielectric and Piezoelectric Properties of $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.09\text{PbTiO}_3$ Single Crystal[J] . *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1982, **21**: 1298.
- [5] Guo Y P, Luo H S, He T H, Xu H Q, Yin Z W. Domain Configuration and Ferroelectric Related Properties of the $(110)_{\text{cub}}$ Cuts of Relaxor-based $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Single Crystal[J] . *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, **43**: 1451.
- [6] Guo Y P, Luo H S, Xu H Q, et al. Ultrahigh Piezoelectric Response in $\langle 110 \rangle$ -oriented Polydomain $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Single Crystal[J] . To be published in *Appl. Phys. A*.
- [7] Guo Y P, Luo H S, Xu H Q, et al. Field-induced Orthorhombic Phase in Relaxor-based Ferroelectric Single Crystals $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ [J] . To be published in *Ferroelectrics*.
- [8] Lu Y, Jeong D Y, Cheng Z Y, Viehland D. Phase Transitional Behavior and Piezoelectric Properties of the Orthorhombic Phase of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ [J] . *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**: 3109.
- [9] 曹虎. 四方相铁电单晶 PMNT 铁电性能的研究[D] . 中国科学院上海硅酸盐研究所硕士论文, 2002.
- [10] Haun M J, Fuman E, Jang S J, Cross L E. Thermodynamic Theory of the Lead Zirconate-titanate Solid Solution System. Part I : Phenomenology[J] . *Ferroelectrics*, 1989, **99**: 13.
- [11] Haun M J, Fuman E, McKinstry H A, Cross L E. Thermodynamic Theory of the Lead Zirconate-titanate Solid Solution System, Part II : Tricritical Behavior[J] . *Ferroelectrics*, 1989, **99**: 27.
- [12] Haun M J, Zhuang Z Q, Fuman E, Jang S J, Cross L E. Thermodynamic Theory of the Lead Zirconate-titanate Solid Solution System, Part III: Curie Constant and Sixth-order Polarization Interaction Dielectric Stiffness Coefficients[J] . *Ferroelectrics*, 1989, **99**: 45.
- [13] Haun M J, Fuman E, Halemane T R, Cross L E. Thermodynamic Theory of the Lead Zirconate-titanate Solid Solution System, Part IV: Tilting of the Oxygen Octahedra[J] . *Ferroelectrics*, 1989, **99**: 55.
- [14] Haun M J, Fuman E, Jang S J, Cross L E. Thermodynamic Theory of the Lead Zirconate-titanate Solid Solution System, Part V: Theoretical Calculations[J] . *Ferroelectrics*, 1989, **99**: 63.
- [15] Amin A, Haun M J, Badger B, McKinstry H A, Cross L E. A Phenomenological Gibbs Function for the Single Cell Region of the $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ Solid Solution System[J] . *Ferroelectrics*, 1985, **65**: 107.
- [16] Vanderbilt D, Cohen M H. Monoclinic and Triclinic Phase in Higher-order Devonshire Theory[J] . *Phys. Rev. B*, 2001, **63**: 094108.
- [17] Fujita K, Ishibashi Y. Role of the High Order Anisotropic Terms in Successive Structural Phase Transition: The Method of Determination of Phenomenological Parameters[J] . *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**: 254.
- [18] Fujita K, Ishibashi Y. Phase Diagrams in Successive Phase Transitions in Ferroelectrics with Perovskite-type Structure: Cases of the First Order Transitions from the Cubic Phase[J] . *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**: 5214.
- [19] Zhang R, Jiang B, Cao W W. Elastic, Piezoelectric and Dielectric Properties of Multidomain $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Single Crystals[J] . *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**: 3471.
- [20] Viehland D. Symmetry-adaptive Ferroelectric Mesostates in Oriented $\text{Pb}(\text{Bi}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Crystals[J] . *J. Appl. Phys.*, 2000, **88**: 4794.