

特约专栏

压电材料的相场模拟

柯小琴, 任晓兵, 王云志

(西安交通大学 前沿科学技术研究院, 陕西 西安 710054)

摘要: 压电材料是一种能够在机械能和电能之间互相转换的材料, 在制动器、传感器等器件上应用广泛。高性能压电材料通常出现在铁电固溶体相图的准同型相界附近, 因此研究准同型相界附近出现高压电性能的机理对于开发新的压电材料至关重要。主要综述了利用相场模拟的手段, 研究准同型相界附近压电材料的微观结构以及高压电性能机理的进展。在微观结构方面, 通过相场模拟得到了准同型相界附近与实验类似的阶梯式纳米畴结构, 并且发现这些纳米畴是最近实验发现的单斜相, 该单斜相可以由长程静电能和弹性能所稳定。在压电性能方面, 通过相场模拟发现, 准同型相界附近的高压电性能主要来自于极化旋转而非畴壁移动的贡献。

关键词: 压电材料; 准同型相界; 相场动力学; 计算机模拟

中图分类号: TB139.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2016)06-0429-05

Progress in Phase Field Simulations of Piezoelectric Materials

KE Xiaoqin, REN Xiaobing, WANG Yunzhi

(Frontier Institute of Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710054, China)

Abstract: Piezoelectric materials can convert mechanical energy to electric energy and vice versa, and they are widely used in transducers and actuators. The best piezoelectricity normally appears at the so called morphotropic phase boundary (MPB) in the phase diagram of ferroelectric solid solutions. Thus understanding the mechanism of good piezoelectric properties at the MPB can guide designing new piezoelectric materials. This review summarized the progress in simulating the microstructure of piezoelectric materials at the MPB as well as the mechanism of good piezoelectric property there through phase field simulations. On the microstructure, we obtained hierarchical nanodomain structure as observed by experiments of phase field simulation and our work showed that these nanodomains are the newly discovered monoclinic phase and this new phase is stabilized by long range electrostatic energy and elastic energy. On the piezoelectric property, we showed that the good piezoelectric property appearing at the MPB mainly comes from the contributions from polarization rotation rather than domain wall movement by phase field simulation.

Key words: piezoelectric materials; morphotropic phase boundary; phase field kinetics; computer simulations

1 前言

压电材料是一种能够将机械能转化成电能或者反过来将电能转换成机械能的材料。由于这种特殊转换功能, 压电材料作为一种功能材料被广泛的应用于制动器, 传感器等器件中^[1]。在众多的压电材料中, 铁电材料尤其是准同型相界附近的铁电材料由于其优越的压电性能而备受关注。在已被报道的准同型相界材料中, 陶瓷材料 d_{33} 系数最高能达到 700 pC/N 量级^[2] 而 [001] 方向极化的单晶材料的 d_{33} 系数甚至达到了 2 500 pC/N^[3],

是普通石英压电晶体的上千倍。

准同型相界压电材料首先在 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 中发现, 近年来随着国际上对于含铅压电材料应用的限制, 越来越多的研究者致力于开发新型无铅压电材料^[4-5]。理解准同型相界处具有高压电性能的机理对于设计新型无铅压电材料具有指导意义。

近年来有很多关于准同型相界处高压电性能的理论研究, 比较被认可的主要有两种理论: 一种是极化旋转理论, 另一种是自适应相理论。极化旋转理论是基于 20 世纪末在准同型相界附近新发现的单斜相^[6-9]。不同于传统的铁电四方相、正交相以及三角相, 单斜相的极化矢量可以在一个平面内旋转而不是像四方、正交及三角相一样只能固定在单一的方向。基于第一性原理计算^[10] 以及高精度实验^[11] 等方法, 一部分研究者提出了极化旋转理论, 认为准同型相界附近存在高压电性能,

收稿日期: 2016-05-22

基金项目: 科技部“973”计划项目(2012CB619402)

第一作者: 柯小琴, 女, 1984 年生, 讲师, 硕士生导师, Email: kexiaoqin@mail.xjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.06.05

主要是因为准同型相界附近存在单斜相,在外场作用下单斜相的极化矢量可以很容易的在一个平面里旋转,这种极化旋转产生的应变导致了准同型相界附近的大压电效应。极化旋转理论不仅能够解释准同型相界附近的高压电性能,也能够解释准同型相界附近几乎没有迟滞的电滞回线等一部分实验现象^[12]。另一个理论,自适应相理论是基于与铁电相变同为无扩散相变的马氏体相变中出现的自适应相^[13],提出在准同型相界附近根本没有新的单斜相而只有传统的四方相和三角相,之所以在准同型相界附近看似检测到了单斜相,其原因是在准同型相界附近极化各向异性非常小,因此可以推测的畴壁能极低,从而导致准同型相界处铁电畴的尺寸非常小,达到纳米级。由于X射线衍射仪等检测手段无法精确检测到纳米畴的相结构(四方相和三角相),只检测到了准同型相界附近微米级平均结构(单斜相),所以看起来准同型相界附近出现了单斜相^[14]。根据自适应相理论,准同型相界附近之所以有高压电性能,正是因为这种纳米畴结构,外电场容易使纳米畴的畴壁移动,畴壁移动所导致的应变使得准同型相界附近出现高压电性能^[15]。与极化旋转理论一样,自适应相理论不仅能够解释准同型相界附近的高压电性能,还能够解释其它一些实验现象,比如为什么在准同型相界附近会观测到纳米畴^[16-19]。

尽管两种理论都可以解释一部分实验现象,但是其不能够解释所有实验现象。比如极化旋转理论不能解释为什么在准同型相界附近观测到了畴中畴的纳米畴结构,而自适应相理论则不能解释畴壁移动参与压电响

应,但是为什么零滞后的应变-电场回线会在准同型相界附近出现。

因此,运用模拟手段对准同型相界处的畴结构以及压电性能进行探索是非常必要的,以帮助理解准同型相界处高压电性能的真正机理。本文将主要介绍作者课题组在这方面的的工作。

2 准同型相界处压电材料的畴结构

准同型相界处的畴结构近年来被广泛的观测,研究人员发现,准同型相界处的畴结构为“畴中畴”纳米畴结构,然而纳米畴是什么相却很难被准确测定,作者课题组通过相场模拟得到了准同型相界附近的畴结构,并确定了纳米畴的相为单斜相,这些单斜相可以由多畴结构中存在的静电能和弹性能所稳定。

2.1 “畴中畴”纳米单斜畴结构

“畴中畴”纳米畴结构已经在PZT, PMN-PT等体系中被多次观测到。然而纳米畴是什么相却不容易被准确测量,因此出现了许多不一样的实验结论。

作者课题组采用相场模拟方法模拟了准同型相界附近压电材料的畴结构,成功复现了这种畴中畴纳米畴结构^[20]。如图1a~1e所示,准同型相界成分随着温度下降首先得到了典型的四方相畴结构。随着温度下降,在四方相的大畴的畴界附近开始长出纳米畴,随着温度进一步下降,准同型相界附近纳米畴遍布整个大畴。图1f给出了图1a所示虚线上的极化矢量随着温度的变化过程,从图中可以看到,高温相为四方相(0度或 ± 90 度),低温相为三角相(± 45 度),而准同型相界附近

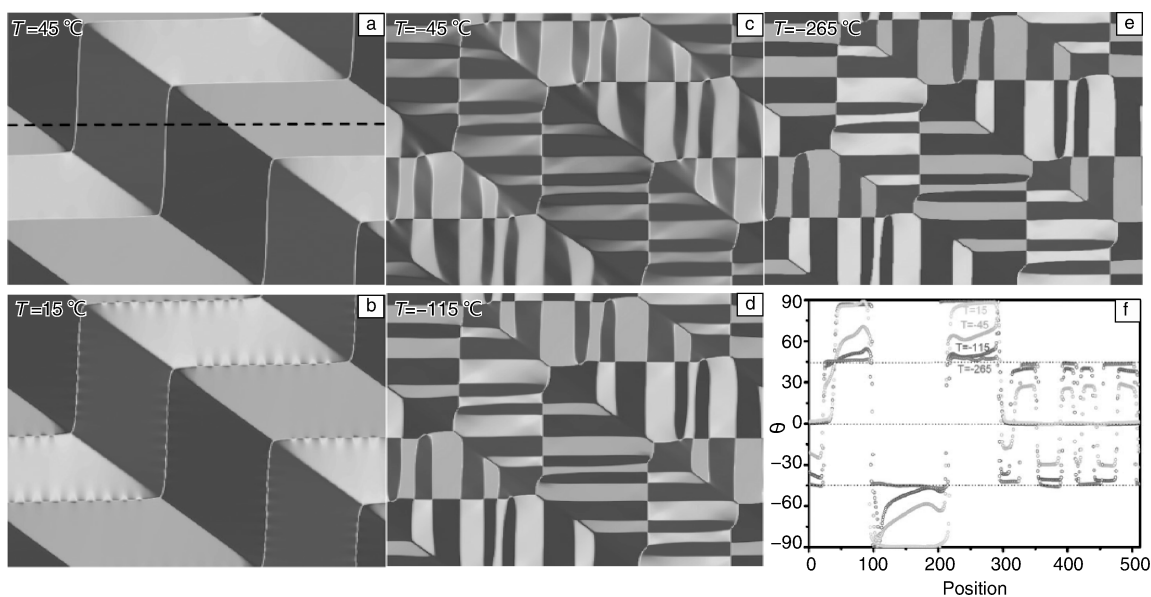


图1 铁电准同型相界处成分随着温度下降畴结构的变化(a)~(e),图(f)为图(a)中虚线上的极化矢量随温度变化过程^[20]

Fig. 1 Evolution of domain structure of an MPB composition with temperature decreasing transformation (a)~(e), (f) the dependence of polarization vector of dashed line in (a) on temperature^[20]

的纳米畴则为单斜相(任意角度)。图2给出了相场模拟得到的相图,可以看出,在四方相区间(T)和三角相区间(R)之间,有一段单斜相区间(M)以及两个两相混合区(T+M和R+M)。

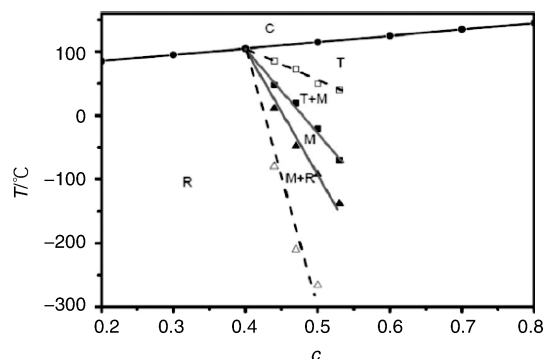


图2 相场模拟得到的铁电准同型相界的相图^[20]

Fig. 2 Phase diagram of the MPB system by phase field simulations^[20]

2.2 单斜纳米畴的稳定机制

上述模拟结果中的“畴中畴”纳米畴结构与实验观察到的准同型相界附近结构很接近,也与自适应相理论相吻合。根据自适应相理论,由于在准同型相界附近极化各向异性很小,因此畴壁能也很小^[14]。根据畴的尺寸与畴壁能之间的关系, $\lambda_0 = \beta \sqrt{\frac{\gamma}{\mu \epsilon_0^2} D}$ (λ_0 为畴的尺寸, β 为一个无量纲常数, γ 为界面能密度, μ 为剪切模量, ϵ_0 为孪晶化应变, D 为多畴平板的厚度), 准同型相界附近畴的尺寸将会非常小, 接近纳米级。然而, 与自适应相理论不同, 作者团队所进行试验中的纳米畴为单斜相而非自适应相理论预测的四方相或三角相。

自从实验发现单斜相以来, 单斜相出现的原因一直在被研究。从朗道理论的角度来看, 传统的6阶朗道自由能尽管很好的描述了传统的铁电相(四方, 正交和三角), 却不能描述单斜相, 因为在6阶朗道自由能作用下, 单斜相不可能是最稳定相。当6阶朗道自由能被扩展到8阶朗道自由能之后, 单斜相才可能变为稳定相^[21]。

在相场模拟中, 作者课题组使用传统的6阶朗道自由能, 那么为什么最后得到的纳米畴却是单斜相呢?

在相场模拟中, 我们处理一个多畴的铁电晶体时, 除了朗道自由能的化学能之外, 还要考虑多畴结构中存在的界面能, 弹性能以及静电能等能量。既然朗道自由能不能稳定单斜相, 一定是其他的能量项稳定了单斜相。

图3给出了把图1c中的纳米单斜畴结构人为地转换为朗道自由能稳定的三角相之后, 让其自然演化为纳米单斜畴结构过程中的各项能量的变化。可以看到, 由单斜相转为三角相之后的弛豫过程中, 化学能在增大,

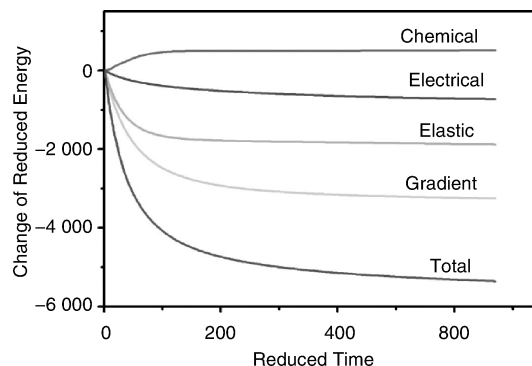


图3 将图1c中畴的相由单斜人为改变为三角后, 体系弛豫回单斜纳米畴结构过程中的能量变化^[20]

Fig. 3 Variation of different energy terms with time during the relaxation of an artificial R nanodomain structure made from that in Fig. 1c back to an M nanodomain structure^[20]

但是静电能和弹性能却都在减小。这就说明, 尽管纳米单斜相从化学能(朗道自由能)的角度来说并不稳定, 但是体系中存在的静电能和弹性能却能够稳定单斜相, 而在纳米三角相结构转化为纳米单斜相结构的过程中总能量在减小。出现这种被弹性能和静电能稳定的单斜相, 也与准同型相界处自发各向异性小有关。如果各向异性很大, 那么化学能会占主导作用, 使得单斜相不可能出现。

3 准同型相界处压电材料的压电性能

Park等人发现, 准同型相界附近[001]极化后的铁电单晶具有很高的压电系数, d_{33} 大于2000 pC/N, 是同样成分陶瓷的3~4倍^[3]。这种现象在PMN-PT和PZN-PT体系中均有发现。作者课题组的相场模拟工作试图对准同型相界附近[001]极化单晶进行畴结构和压电性能的测试^[22]。

3.1 [001]极化后单晶的畴结构

作者课题组选用了与图2相同的体系, 但是对于所得的材料先在[001]方向进行了极化, 极化后所得不同成分的畴结构如图4所示。可以看到, 在成分c比较小的时候, 样品呈现出两种三角畴交互的结构, 而在MPB附近成分, 样品呈现4种单斜纳米畴交替的结构, 当c远离MPB时, 样品呈现单畴结构且畴为四方相。MPB附近的纳米畴结构与实验中观测到的极化后单晶样品的畴结构非常相近^[23]。

3.2 [001]极化后单晶的压电性能

在对单晶样品进行[001]极化处理后, 作者课题组再对样品进行压电性能测试。图5a给出了不同成分的极化样品的应变-电场曲线。可以看到c=0.2和0.3时, 样品的应变-电场曲线几乎没有滞后, c=0.4和0.5时, 样品的应变-电场曲线在低电场时几乎没有滞

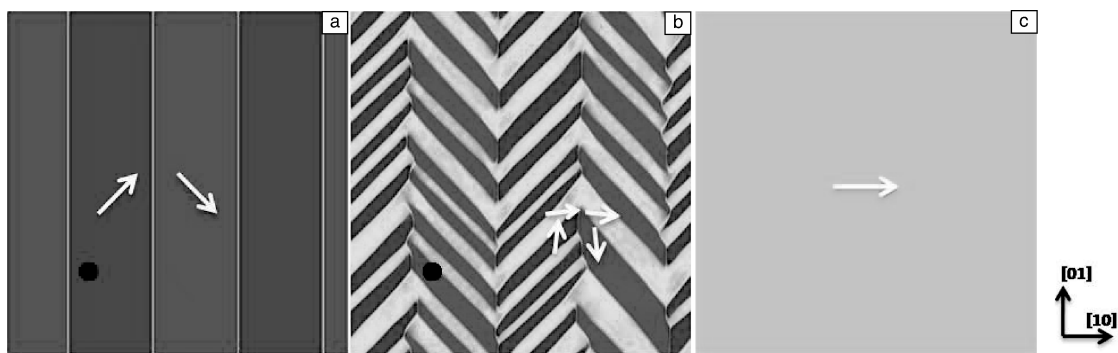


图 4 [001]极化后单晶的畴结构: (a) $c=0.2\sim0.5$, 2 种 R 畴交互结构 (2R), (b) $c=0.55\sim0.6$, 4 种单斜畴结构 (4M), (c) $c=0.7\sim0.9$, 四方单畴结构 (1T)。 (a)~(c) 中的箭头代表每种畴中的极化矢量的方向^[22]

Fig. 4 The initial domain structure of [10]-poled sample with different compositions: (a) $c=0.2\sim0.5$, two alternating rhombohedral structure (2R); (b) $c=0.55\sim0.6$, four monoclinic domain structure (4M); (c) $c=0.7\sim0.9$, single tetragonal domain structure (1T). The arrows in (a)~(c) denote the polarization vector direction for each kind of domain^[22]

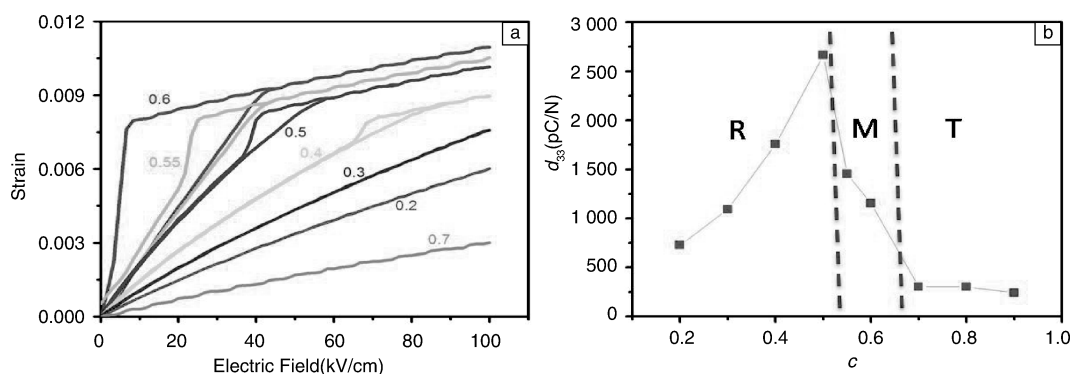


图 5 [001]极化后样品的应变-电场曲线(a), [001]极化后样品的 d_{33} 随成分变化的趋势(b)^[22]

Fig. 5 The strain-electric field loops of [001]-oriented samples (a) and the change of d_{33} with composition (b)^[22]

后, 在高电场时出现滞后。 $c=0.55$ 和 0.6 时, 样品的应变-电场曲线出现比较大的滞后。而当 $c=0.7$ 或者更大时, 样品的应变-电场曲线又变成了没有滞后型。应变-电场曲线的上述特征与实验中 PMN-PT 或者 PZN-PT 体系的[001]极化后样品非常一致^[3]。图 5b 给出了从应变-电场曲线电场为零附近处的斜率计算得到的 d_{33} 。可以看到, d_{33} 在 R 相区间的 MPB 附近最大, 在 M 相区间也呈现出较大值, 而在 T 相区间则表现为比较低的值。 d_{33} 随着成分变化的趋势与实验中 PMN-PT 体系和 PZN-PT 体系也非常相近^[24]。

3.3 [001]极化后单晶高压电性能的机制

上述模拟结果成功再现了[001]极化单晶的畴结构和压电性能, 但是究竟是畴壁移动机制还是极化旋转机制为[001]极化单晶高压电性能的机理还不清楚。

图 6 给出了图 4a 和 4b 中的圆点上的极化矢量随着电场的增加发生的变化。可以看出, 对于图 4a 中的 R 畴来说, 随着电场增加, 极化矢量逐渐旋转到电场方向, 对于图 4b 中的 M 畴来说, 随着电场增加, 首先极化矢量逐渐旋转, 而后发生了畴壁移动直到极化矢量的

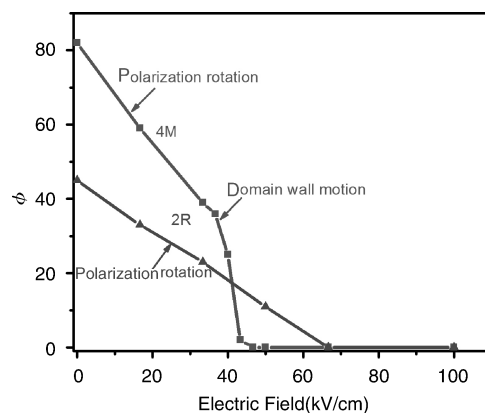


图 6 图 4a 和 4b 中黑点所在位置的极化矢量方向随电场增加所发生的变化^[22]

Fig. 6 The change of the polarization direction on the black dots in 4a and 4b with the increase of electric field^[22]

方向与电场方向一致。这就说明, 对于 R 结构来说, 极化旋转是其高压电性能的唯一机制。而对于 M 结构来说, 极化旋转和畴壁移动都参与了压电响应。

图 7 给出 $c=0.55$ 样品在电场很小的时候畴结构和极化矢量方向的变化。图 7a 为电场为零的极化后样品



图7 $c=0.55$ 样品在加了小电场 3 kV/cm 之后的畴结构变化和极化矢量旋转角度：(a) 电场为零时的畴结构，(b) 加了小电场之后的畴结构，(c) 加了小电场之后的极化矢量旋转角度^[22]

Fig. 7 The change of domain structure and polarization vector direction under a small field 3 kV/cm for poled samples with composition $c=0.55$: (a) the initial domain structure of $[10]$ -poled sample with $c=0.55$ before applying external electric field, (b) the domain structure after applying a small electric field 3 kV/cm and (c) the polarization vector direction change after the small electric field^[22]

的畴结构，图7b和7c分别为增加了一个小电场 3 kV/cm 之后的畴结构和极化矢量的旋转角度图。对比图7a和7b可以看到，样品的畴结构几乎没有发生变化，也就是说畴壁几乎没有发生移动，而通过图7c可以看到，极化旋转遍布整个样品。由此可见，对于M结构的样品来说，尽管极化旋转和畴壁移动都参与了其压电响应，但是极化旋转仍然是其主要机制。

4 结 语

相场模拟方法成功模拟了准同型相界处压电材料的畴结构以及压电性能。作者课题组的实验模拟结果显示，准同型相界附近的畴中畴纳米畴的相为单斜相，而该单斜相虽然不被6阶朗道自由能所稳定，但是却能被长程弹性能和静电能所稳定，因此在准同型相界低极化各向异性的条件下，长程弹性能和静电能够稳定单斜相；同时，通过对极化后样品的压电性能测试和分析显示，尽管畴壁移动也可以参与准同型相界处的压电响应，但是极化旋转是准同型相界处样品的高压电系数的主要机制。

参考文献 References

- [1] Jaffe B, Cook W R, Jaffe H. *Piezoelectric Ceramics*[J]. (Academic, 1971).
- [2] Joe Kelly, Mark Leonard, Chutima Tantigate, et al. *JAm Ceram Soc*[J], 1997, (80): 957-964.
- [3] Park S E E, Shrout T R. *Journal of Applied Physics*[J], 1997, 82: 1 804-1 811.
- [4] Saito Yasuyoshi Saito Y, Hisaaki Takao, Toshihiko Tani, et al. *Nature (London)*[J], 2004, 432: 84.
- [5] Liu W, Ren X. *Physical Review Letters*[J], 2009, 103: 257 602.
- [6] Noheda B, Cox D E, Shirane G, et al. *Applied Physical Letters* [J], 1999, 74: 2 059.

- [7] Noheda B, Cox D E, Shirane G, et al. *Physical Review B*[J], 2000, 63: 014 103.
- [8] Noheda B, Cox D E, Shirane G, et al. *Physical Review B*[J], 2002, 66: 054 104.
- [9] Ye Z G, Noheda B, Dong M, et al. *Physical Review B*[J], 2001, 64: 184 114.
- [10] Fu H, Cohen R E. *Nature*[J], 2000, 403: 281.
- [11] Guo R, Cross L E, Park S E, et al. *Physical Review Letters*[J], 2000, 84: 5 423.
- [12] Davis M. *Journal of Electroceramics*[J], 2007, 19: 23.
- [13] Khachatryan A G, Shapiro S M, Semenovskaya. *Physical Review B*[J], 1991, 43: 10 832.
- [14] Jin Y M, Wang Y U, Khachatryan A G, et al. *Physical Review Letters*[J], 2003, 91: 197 601.
- [15] Khachatryan A G. *Philosophical Magazine*[J], 2010, 90: 37-60.
- [16] Schöna K A, Schmitt L A, Knapp M, et al. *Physical Review B* [J], 2007, 75: 184 117.
- [17] Schmitt L A, Schöna K A, Theissmann R, et al. *Journal of Applied Physics*[J], 2007, 101: 074 107.
- [18] Gao J, Xue D, Wang Y, et al. *Applied Physical Letters*[J], 2011, 99: 092 901.
- [19] Gorfman S, Keeble D S, Glazer A M, et al. *Physical Review B* [J], 2011, 84: 020 102.
- [20] Ke X Q, Wang D, Wang, et al. *Physical Review B*[J], 2013, 88: 214 105.
- [21] David Vanderbilt, Morrel H Cohen. *Physical Review B*[J], 2001, 63: 094 108.
- [22] Ke X Q, Wang D, Wang Y. *Applied Physics Letters*[J], 2016, 108: 012 904.
- [23] Koichi Morozumi, Jiro Kato, Yukiko Kawakubo, et al. *Japanese Journal of Applied Physics*[J], 2006, 45: 6 365-6 372.
- [24] Zhang Shujun, Li Fei. *Journal of Applied Physics*[J], 2012, 111: 031 301.

(编辑 盖少飞)