

$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -0.3 PbTiO_3 单晶紫外可见近红外光学性质

诸佳俊^{1,2}, 张金中^{1,2}, 许桂生³, 张小龙¹, 余温雷⁴, 胡志高^{1*}, 褚君浩^{1,2}

(1. 华东师范大学 极化材料与器件教育部重点实验室, 上海 200241;

2. 中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083;

3. 中国科学院上海硅酸盐研究所 人工晶体工程中心, 上海 200050;

4. 温州医科大学 生物医学工程学系, 浙江 温州 325035)

摘要:通过温度依赖的透射和反射光谱研究了在准同型相界附近的 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -0.3 PbTiO_3 (PMN-0.3PT) 单晶光学性质. 这种禁带宽度随温度范围不同变化规律不同现象, 揭示了 PMN-PT 单晶温度依赖的复杂相结构. 禁带宽度 E_g 在 303 K 是 3.25 eV, 临界点 E_a 是 3.93 eV, 临界点 E_b 是 4.65 eV, 它们随着温度的上升而下降, 在 453 K 禁带宽度 E_g 是 3.05 eV, 临界点 E_a 是 3.57 eV, 临界点 E_b 是 4.56 eV. 这三个跃迁能量 E_g, E_a, E_b 分别对应从 O 2p 到 Ti d, Ni d, Pb 6p 轨道跃迁. 它们随温度上升而下降的变化规律可以用晶格热膨胀和电子声子相互作用理论来解释. 通过 Tauc-Lorentz 色散模型拟合得到了 303 K 到 453 K 温度范围的 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -0.3 PbTiO_3 单晶光学常数及其随温度的变化规律, 发现折射率 n 随着温度的升高而升高.

关键词:铁电单晶; 透射光谱; 反射光谱; 禁带宽度; 光学常数

中图分类号: TN204 **文献标识码:** A

UV-Vis-NIR optical properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -0.3 PbTiO_3 single crystal

ZHU Jia-Jun^{1,2}, ZHANG Jin-Zhong^{1,2}, XU Gui-Sheng³, ZHANG Xiao-Long¹,

YU Wen-Lei⁴, HU Zhi-Gao^{1*}, CHU Jun-Hao^{1,2}

(1. Key Laboratory of Polar Materials and Devices, Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai 200241, China;

2. National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

3. R&D Center of Synthetic Crystals, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

4. Department of Biomedical Engineering, Wenzhou Medical University, Wenzhou 325035, China)

Abstract: The optical properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -0.3 PbTiO_3 single crystal near morphotropic phase boundary were investigated by temperature dependent transmittance and reflectance spectra. The temperature dependent absorption edges show blueshifts below 300 K while they show redshifts above 300 K. At 303 K, optical band gap E_g is 3.25 eV, critical point energies E_a and E_b are 3.93 and 4.65 eV, respectively. With increasing temperature, E_g, E_a and E_b decrease and they are 3.05, 3.57, 4.56 eV at 453 K, respectively. Three critical point energies E_g, E_a and E_b are corresponding to O 2p to Ti d, and Pb 6p, respectively. Such narrowing trends with increasing temperature can be explained by thermal expansion of the lattice and electron-phonon interaction. Based on Tauc-Lorentz dispersion models, the dielectric functions from 3.1 to 6.5 eV have been extracted from 303 to 453 K. It was found that the refractive index n increases with increasing temperature.

收稿日期: 2014-07-03, 修回日期: 2015-05-25

Received date: 2014-07-03, revised date: 2015-05-25

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (2011CB922200, 2013CB922300), 国家自然科学基金 (11374097, 61376129), 上海市科学技术委员会项目 (13JC1402100, 13JC1404200), 上海高校特聘教授 (东方学者) 项目, 上海市科技英才扬帆计划 (15YF1413900), 中国博士后科学基金 (2014M56035)

Foundation items: Supported by Major State Basic Research Development Program of China (2011CB922200, 2013CB922300), National Natural Science Foundation of China (11374097, 61376129), Projects of Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (13JC1402100, 13JC1404200), the Program for Professor of Special Appointment (Eastern Scholar) at Shanghai Institutions of Higher Learning, Sail Plan Program for Shanghai Science and Technology Excellent Youth (15YF1413900), and China Postdoctoral Science Foundation (2014M560357)

作者简介 (Biography): 诸佳俊 (1986-), 男, 博士后, 主要从事凝聚态光谱学研究. E-mail: zhujiajunshanghai@qq.com

* 通讯作者 (Corresponding author): E-mail: zghu@ee.ecnu.edu.cn

Key words: ferroelectric, single crystal, transmittance and reflectance spectra, optical band gap, optical constant

PACS: 77.84.Jk, 78.20.Ci, 71.20.Ps

引言

弛豫铁电体有着杰出的铁电性和压电性,可以用于传感器、非挥发性随机存取存储器、电光调制器、焦热电传感器、微电子机械系统中^[1]。 ABO_3 钙钛矿型含铅铁电体中的铁电性主要受铅元素立体化学活动影响。然而, B 位离子主要影响准同型相界和极化翻转,导致了无序效应和弛豫铁电体的铁电性。离子尺寸效应, A 位离子、B 位离子和氧原子杂化,对钙钛矿结构极化不稳定起了主导作用。固溶体 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$ 有着复杂的 ABO_3 钙钛矿结构, B 位离子占据相同的晶格位置。固溶体 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$ 有着复杂的能量分布。固溶体 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) 有着比 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT) 陶瓷更高的压电响应,特别是在准同型相界附近压电响应最高^[2]。当 PT 组分接近 0.33 时, PMN-PT 会有一个从三方相到四方相的相变。在 Burns 温度 620 K 以下, PMN 的折射率偏离线性,这和静态或缓慢移动的极化纳米域形成有关。

近来我们报道了室温以下基于 PMN-PT 类单晶的禁带宽度随温度变化规律^[3]。然而,室温以上光学常数和电子能带结构并未被完全澄清。将实验数据和合适的色散模型比较,通过透射光谱可以用来分析禁带宽度、光学常数、吸收特性、带尾态行为。类似的,反射光谱技术可以用来研究禁带宽度以上的电子跃迁能量。由于强吸收透射光谱技术无法在禁带宽度以上探测到信号^[4-5]。得到光学常数的方法有很多种,其中一种方法是通过利用测得的光谱为基准,不断拟合优化参数模型,从而得到光学常数。本文通过结合透射和反射光谱研究了 PMN-PT 单晶在紫外光谱区的带间跃迁,并对电子能带结构随温度变化规律做了分析。

1 实验

采用一种改进的 Bridgman 法进行 PMN-PT 单晶生长,制备了 PMN-0.3PT 单晶^[5]。该方法主要在以下方面作了改进。(1) 采用晶种有效控制自发成核,通过几何淘汰方式扩大单晶尺寸;(2) 以 PbO 、 MgO 、 Nb_2O_5 及 TiO_2 为初始原料,将它们预合成为 PMN-PT 粉体,以提高晶体成分均匀性;(3) 直接采用 PMN-PT 熔体,不添加过量的 PbO 作熔剂,使得在

铂金坩埚下降过程中,晶体的结晶温度及固液界面的形状与位置几乎不变;(4) 设法抑制 PbO 的挥发及铂金坩埚的泄漏。样品是(001)切向,经过双面抛光使得表面光滑。之后将样品置于纯乙醇中进行超声波水浴清洗数遍。晶体大小为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.37\text{ mm}$ 。用双光路紫外可见近红外光谱仪(PerkinElmer UV/VIS Lambda 950)测试了正入射透射光谱和反射光谱,反射角 8 度,波长范围是 2650-190 nm,对应的光子能量范围是 0.5 ~ 6.5 eV,步长 2 nm。样品置于布鲁克 A511 加热台和 Janis SHI-4-1 光学冷台,温度范围是 8 K 到 453 K,精度 $\pm 1\text{ K}$ 。

2 结果与讨论

图 1 是 PMN-0.3PT 单晶在不同温度下的紫外可见近红外反射和透射光谱。透射率随着光子能量上升而下降,并在 3.05 eV 以上降为零,揭示了光学吸收边。晶体材料的吸收边是物质的本征吸收边,当被吸收的辐射能量大约等于晶体材料的禁带宽度时,在一个很小的能量范围内吸收迅速地增加,这是由于电子从价带到导带所引起的强吸收区。这个过程激发了价带电子跃迁至导带。光学损耗主要来自于禁带宽度和畴壁散射。越靠近禁带宽度,畴壁散射效应越强。晶格动力学理论揭示了由于 B 位阳离子 d 轨道和氧阴离子 $2p$ 轨道组成的八面体对较低导带和较高价带起作用,因此其光学性质和静态介电行为主要受 BO_6 氧八面体影响。 ABO_3 钙钛矿电子能带结构和 BO_6 氧八面体以及 B 位原子浓度密切相关。B 位离子比 A 位离子对能级影响更大。对于 PMN-PT 单晶, Mg^{2+} 、 Nb^{5+} 、 Ti^{4+} 离子随机占据了氧八面体 B 位,导致了无序性和随机场。 ABO_3 钙钛矿晶体结构是立方晶系, O^{2-} 和半径较大的 Pb^{2+} 共同组成立方紧密堆积(面心结构), Mg^{2+} 、 Nb^{5+} 、 Ti^{4+} 填充在位于体心的八面体间隙中。氧八面体通过共顶点连接组成三维网络,根据 Pauling 的配位多面体连接规则,这种结构要比共棱、共面连接更加稳定。这是因为共顶连接使氧八面体网络之间空隙要比共棱、共面连接方式大,可以填入更大尺寸离子。即使产生大量晶体缺陷,或者各组成离子尺寸不同,仍然能保持其结构稳定,有利于氧及缺陷扩散迁移。弛豫体中 Ti^{4+} 离子替代复杂的 $(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}$ 离子导致纳米极化畴发展成宏观极化畴。纳米域、畴结构、B 位阳

离子结构有序无序性对于晶体光学常数起着重要影响。

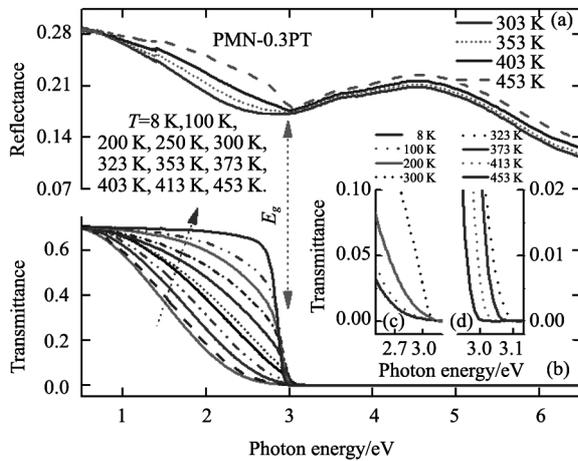


图1 (a) PMN-0.3PT 单晶反射光谱, 温度范围是 303 ~ 453 K, (b) 透射光谱, 温度范围是 8 ~ 453 K, (c) 在禁带宽度附近, 透射光谱 8 ~ 300 K 反常变化规律, (d) 在禁带宽度附近, 透射光谱在室温以上恢复了正常的变化规律

Fig. 1 (a) Reflectance, (b) transmittance spectra of PMN-0.3PT crystal from 8 K to 453 K, (c) abnormal temperature dependence of transmittance spectra below 300 K, and (d) normal one above 300 K

从图1(a)和图1(b)可见,在303 K时,3.25 eV以上透射率是零,反射率在3.93 eV和4.65 eV达到极值. PMN-PT 薄膜也有这种特征报道^[6]. 随着温度升高,跃迁结构向低能移动并展宽. 按照实验数据和电子能带结构计算,PT 临界点能量在3.78 eV、4 eV、4.93 eV,分别对应 $X_{5v} \rightarrow X_{3c}$ 、 $X_{4v} \rightarrow X_{1c}$ 、 $X_{5v} \rightarrow X_{1c}$ 跃迁^[7]. PZT 临界点有个反向交叉现象,这是由于 X_{1c} 和 X_{3c} 能带耦合引起合金无序造成的. 合金无序造成的电位波动在变质带间造成耦合^[8]. 图1(c)和1(d)显示了 PMN-0.3PT 在室温以下和室温以上透射光谱在禁带宽度附近随温度不同的变化规律. 图1(c)发现在300 K以下 PMN-0.3PT 单晶的透射光谱有着反常规律,即在300 K以下随着温度的上升吸收边往高能方向移动. 在8 K时禁带宽度 E_g 是3.06 eV,随着温度的升高禁带宽度变大,在300 K时禁带宽度 E_g 是3.25 eV. 而在300 K以上,图1(d)揭示了吸收边随温度的上升又呈现出正常的规律,即在300 K以上随着温度上升吸收边向低能方向移动. 相应的禁带宽度 E_g 随着温度的升高变小,在453 K时禁带宽度 E_g 是3.05 eV. 这种禁带宽度随温度范围不同变化规律不同现象,揭示了 PMN-PT 单晶温度依赖的复杂相结构. 小于300 K时,准同型相界附近 PMN-PT 有着多相共存的现象^[8]. 这

种多相共存一般认为是三方相或者四方相和中间相的共存. 在准同型相界处相结构是三方相还是四方相由 PT 组分的高低来决定的,组分高于0.33时是四方相,组分低于0.33时是三方相. 中间相一般认为是单斜相或者正交相. 也有观点认为中间相是单斜相和正交相共存^[8]. 作为无序不均匀材料,PMN-PT 最无序结构在准同型相界,此处相变是由相关偏离中心原子造成. 300 K以下由于应力弛豫效应共存多相结构随温度变化不稳定. 由于是多相共存,相比比例变化导致随着温度的升高尽管各个相的禁带宽度都在变小,但是较大禁带宽度的三方相比比例增大导致总的禁带宽度变大. 而在300 K以上,由于只存在单一的相,晶格热膨胀和电子声子相互作用导致的电子能带结构重整占据首要因素,为此随着温度的升高禁带宽度变小,原子振动增强,导致了更大的原子间距. 声子和自由电子相互作用也在一定程度上影响了能带.

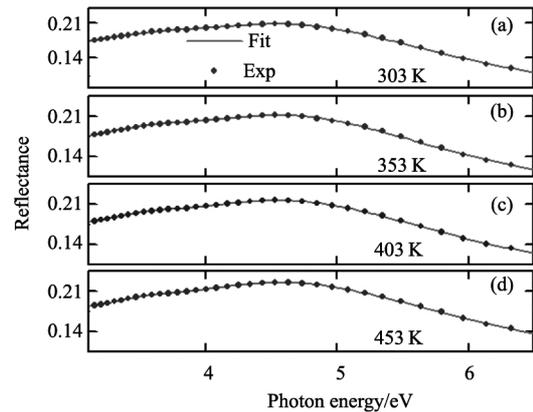


图2 PMN-0.3PT 单晶反射实验光谱和拟合光谱, 温度范围是 303 K、353 K、403 K、453 K

Fig. 2 The experimental and calculated reflectance spectra of PMN-0.3PT crystal at 303 K, 353 K, 403 K, 453 K, respectively

透射光谱温度效应最明显的是从可见光谱区域开始,对应于价带的电子态密度. 第一性原理计算揭示了 PMN 导带主要是靠近禁带宽度 Nb 4d 轨道,在5 eV以上则主要是 Pb 6p 轨道,对应于本实验中确定的 PMN-0.3PT 单晶临界点跃迁 $E_b = 4.65$ eV^[9]. 导带边缘电子态密度主要来自于 Nb d 态, Pb p 态和 Mg d 态起了次要作用. Pb p 轨道特征分布于 O p 能带,而在价带 Mg d 轨道特征则不明显. 大量 Nb d 态集中于 O p 能带,揭示了由于 Nb 杂化造成 O 2p 能带分裂成一个氧的 p_σ 和两个氧的 p_π . Nb-O 杂化是 e_g-p_σ , Pb p-O p 杂化不是氧晶格场中最强的相互作用

用. PT 最低价带由两个轨道组成: 一个是在高能端 Pb 5*d* 轨道, 另一个是低能端 O 2*s* 轨道. 简单 ABO₃ 钙钛矿型氧化物较高价带由 O 2*p* 轨道混合 B 位原子 *d* 价电子组成. 导带由 Ti 3*d* 轨道 *t*_{2*g*} 和 *e*_g 能带组成, 在此之上是 Pb 6*p* 能带. 尽管 B 位替代物不同, 但是对于很多含铅 ABO₃ 钙钛矿型铁电体来说, 较高价带变化不大, 然而导带变化却是很显著的^[10]. 通过和 PMN、PT、PSTH、PZST 比较, *E*_g、*E*_a、*E*_b 分别对应从价带顶 O 2*p* 到导带底 Ti *d*、Nb *d*、Pb *p*.

为了从反射光谱中提取光学常数, 本文使用了介电常数模型对反射光谱进行拟合建模. 本文使用的介电常数模型是在铁电材料中被广泛使用的 Tauc-Lorentz (TL) 色散模型. TL 色散模型是由 Tauc 联合态密度和标准量子力学确定, 我们用 TL 模型来获得 PMN-0.3PT 光学常数. TL 模型可以写成:

$$\varepsilon_1(E) = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\delta \varepsilon_2(E')}{\delta'^2 - E^2} d\delta' \quad (1)$$

$$\varepsilon_2(E) = \sum_{j=1}^2 \frac{A_j E_{pj} \Gamma_j (E - E_{ij})^2}{(E^2 - E_{pj}^2)^2 + \Gamma_j^2 E^2} \frac{1}{E} (E > E_{ij}) \quad (2)$$

式中 ε_∞ 是高频介电常数, P 是柯西积分部分, E 是入射光子能量, A_j 、 E_{pj} 、 Γ_j 、 E_{ij} 分别是第 j 个振子的强度、峰位能量、展宽、Tauc 能量. 以上 TL 模型在整个光子能量范围遵守 Kramers-Krönig 变化, 并且已经用于半导体和介电材料. 在接近正入射角, 介电函数和反射率 R 有关, 用 Fresnel 公式表示: $R = |(\sqrt{\varepsilon(E)} - 1) / (\sqrt{\varepsilon(E)} + 1)|^2$. 光学常数 n 和 k 分别由 $n = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}$ 和 $k = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}$

决定. 拟合得到的反射率和实验反射光谱列在图 2 中, 拟合参数列于表 1. 在表 1 中, E_{p1} 是第一个振子的峰位能量, 对应于临界点 E_a ; E_{p2} 是第二个振子的峰位能量, 对应于临界点 E_b .

图 3 是从 TL 模型中得到的光学常数 n 、 k . 光谱结构可以用转移电荷跃迁或者带间跃迁描述. 转移电荷主要发生在铁电顺电相变时 Pb 6*p*、Ti 3*d*、O 2*p* 轨道之间. Pb-O 接合主要影响 TiO₆ 氧八面体中 O 2*p*-Ti 3*d* 杂化. 此外, 表 1 中所有的 $\Gamma_1 < \Gamma_2$, 说明第一个振子展宽要比第二个振子展宽小. 通过考虑在价带和导带间直接跃来计算 PMN-0.3PT 单晶禁带宽度温度依赖行为. 直接跃起是个没有声子参与的一级过程. 吸收系数 α 和光子能量可以通过 Tauc 关系表示: $ahv \propto (hv - E_g)^{1/2}$, 式中 v 是频率, h 是普朗克

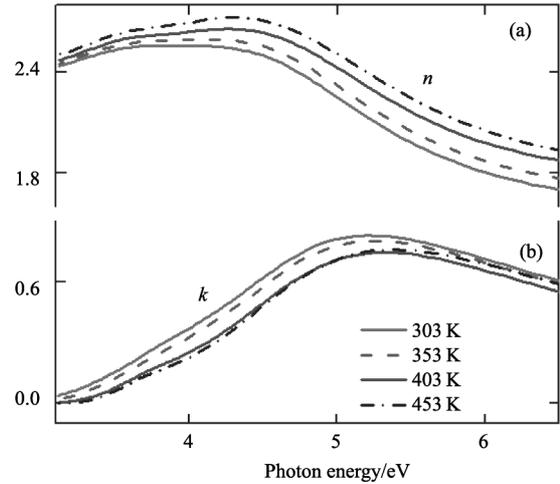


图 3 PMN-0.3PT 单晶折射率 n 和消光系数 k , 温度范围是 303 K、353 K、403 K、453 K

Fig. 3 Refractive index n and extinction coefficient k of PMN-0.3PT crystal at 303 K, 353 K, 403 K, 453 K, respectively

常数, E_g 是允许直接带隙. 因此 $(ahv)^2$ 和 hv 之间的直线可以给出禁带宽度, 方法是通过延长 $(ahv)^2 = 0$ 的线性部分. 在 303 K, PMN-0.3PT 禁带宽度是 3.25 eV. 在 $A(B_1B_2)O_3$ 型钙钛矿铁电体中, 基本能级由共同的 $(B_1B_2)O_6$ 氧八面体结构决定. 表 1 列出了温度依赖的临界点跃迁能量. 随着温度升高, 第一个振子展宽变小, 第二个振子展宽变大. 这种变化可能和 PMN-0.3PT 在准同型相界处复杂结构有关.

表 1 不同温度下弛豫铁电体 PMN-0.3PT 临界点 E_a 带间跃迁、临界点 E_b 带间跃迁位置参数

Table 1 Parameter values of the Tauc-Lorentz dispersion model for PMN-0.3PT crystal are obtained by simulating the near-infrared-ultraviolet reflectance spectra at 303, 353, 403, 453 K, respectively

温度 (K)	ε_∞	TL1				TL2			
		A_1	E_{p1}	Γ_1	E_{i1}	A_2	E_{p2}	Γ_2	E_{i2}
303	3.27	32	3.93	1.74	2.74	98	4.65	1.79	3.81
353	3.45	35	3.85	1.67	2.86	97	4.63	1.83	3.77
403	3.87	20	3.60	0.94	3.03	81	4.57	2.21	3.42
453	3.99	25	3.57	0.81	3.15	93	4.56	2.27	3.47

在准同型相界附近 PMN-PT 单晶结构是非常复杂的. 对于 PMN-PT 固溶体, 四方相、三方相、多种低温下存在的结构均有报道. 同步辐射 x 射线粉末衍射实验揭示了正交相或者 M_C 型单斜相可以和三方相或者四方相共存, 并且它们之间比例关系随着温度升高而改变.^[11] 温度依赖的介电、压电、粉末中子衍射实验指出在 PT 组分较低的准同型相界存在 M_B

型单斜相. 室温时短程有序的 M_B 型单斜相随着温度降低变成长程有序.^[12] 正交相和两种单斜相被认为是三方相和四方相之间的中间相. 这种中间相甚至在很宽的 PT 组分范围 0.3 ~ 0.47 都能观察到.^[13] 两种三方相之间是一级相变, 并伴随着很明显的热滞后. 类似的三方相和单斜相之间竞争机制在 PZT 材料中也有所报道.^[14] PMN-PT 系统复杂的准同型相界结构和不同相能量平衡有关, 并有着比 PZT 更精细的变化.

3 结论

通过透射光谱和反射光谱研究了 PMN-0.3PT 单晶温度依赖的光学性质和电子能带结构. 通过 Tauc-Lorentz 色散模型拟合得到了光学常数及其随温度的变化规律, 发现折射率 n 随着温度的升高而升高. 发现了三个带间跃迁 E_g 、 E_a 、 E_b 分别对应从 O 2p 到 Ti d、Ni d、Pb 6p 轨道跃迁. 在室温以上的温度范围, 它们随着温度的上升而下降. 这可以用晶格热膨胀和电子声子相互作用导致的能带重整化理论来解释.

References

- [1] Ye Z G. High-performance piezoelectric single crystals of complex perovskite solid solutions [J]. *MRS Bull.*, 2009, **34**: 277-283.
- [2] Park S E, Shrout T R. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals [J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**: 1804.
- [3] Zhu J J, Li W W, Xu G S, *et al.* A phenomenological model of electronic band structure in ferroelectric $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ single crystals around the morphotropic phase boundary determined by temperature-dependent transmittance spectra [J]. *Acta Mater.* 2011, **59**: 6684-6690.
- [4] Zhu J J, Zhang J Z, Xu G S, *et al.* Electronic transitions and dielectric functions of relaxor ferroelectric $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ single crystals: Temperature dependent spectroscopic study [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, **104**: 132903.
- [5] Zhu J J, Li W W, Xu G S, *et al.* Abnormal temperature dependence of interband electronic transitions in relaxor-based ferroelectric $(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_{3-x}PbTiO_3$ ($x = 0.24$ and 0.31) single crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**: 091913.
- [6] Tian Y, Tang Y X, Zhou D, *et al.* Microstructures and optical properties of relaxor ferroelectric $0.74Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $0.26PbTiO_3$ thin films [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (田玥, 唐艳学, 周丹, 等. 弛豫铁电 $0.74Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $0.26PbTiO_3$ 薄膜的微结构和光学性能. *红外与毫米波学报*), 2012, **31**(4): 289-294.
- [7] Kang T D, Lee H, Xing G, *et al.* Dielectric functions and critical points of $PbTiO_3$, $PbZrO_3$, and $PbZr_{0.57}Ti_{0.43}O_3$ grown on $SrTiO_3$ substrate [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**: 022918.
- [8] Robertson J, Warren W L, Tuttle B A. Band states and shallow hole traps in $Pb(Zr,Ti)O_3$ ferroelectrics, [J]. *J. Appl. Phys.*, 1995, **77**: 3975.
- [9] Zhu J J, Jiang K, Xu G S, *et al.* Temperature-dependent Raman scattering and multiple phase coexistence in relaxor ferroelectric $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ single crystals [J]. *J. Appl. Phys.*, 2013, **114**: 153508.
- [10] Siewattana M, Singh D J. Electronic structure and lattice distortions in $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ -studied with density functional theory using the linearized augmented plane-wave method [J]. *Phys. Rev. B*, 2006, **73**: 224105.
- [11] Kitamura M, Singh D J. Electronic structure calculations of perovskite-type oxides using the self-consistent-charge extended Hückel tight-binding method [J]. *Ferroelectrics*, 1998, **210**(1): 13-29.
- [12] Noheda B, Cox D E, Shirane G, *et al.* Phase diagram of the ferroelectric relaxor $(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $xPbTiO_3$ [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, **66**: 054104.
- [13] Singh A K, Pandey D, Zaharko O. Powder neutron diffraction study of phase transitions in and a phase diagram of $(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $xPbTiO_3$ [J]. *Phys. Rev. B*, 2006, **74**: 024101.
- [14] Shuvaeva V A, Glazer A M, Zekria D. The macroscopic symmetry of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}Ti_xO_3$ in the morphotropic phase boundary region ($x = 0.25$ - 0.5) [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2005, **17**: 5709.
- [15] Phelan D, Long X, Xie Y, *et al.* Single crystal study of competing rhombohedral and monoclinic order in lead zirconate titanate [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **105**: 207601.