

# La 调节 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ 反铁电陶瓷的相变 与电学性质\*

刘 鹏<sup>1)†</sup> 姚 熹<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062)

<sup>2)</sup> 同济大学功能材料研究所, 上海 200092)

(2001 年 10 月 18 日收到, 2001 年 12 月 2 日收到修改稿)

利用 X 射线衍射、弱场介电温度谱、强场极化强度研究了不同 La 含量 ( $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_{2x/3}\text{Zr}_{0.6}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$  ( $0.00 \leq x \leq 0.12$ )) PLZSnT 陶瓷的相变与电学特性. 实验发现, 随 La 含量增大, 室温下材料由铁电三方相 ( $x = 0.00$ ) 转变为反铁电四方相 ( $0.03 \leq x \leq 0.09$ ) 和立方相 ( $x = 0.12$ ). 介电测试表明, La 含量增大, 反铁电→顺电相变温度降低, 峰值介电常量减小. 在  $x = 0.06$  的 PLZSnT 三元相图中, 反铁电四方相区扩大到 Ti 含量约为 18 at%, 该系统反铁电陶瓷具有“窄、斜”型双电滞回线和“三电滞回线”; 在高 Zr、高 Sn 区, 反铁电→顺电相变呈现弥散相变和介电频率色散特征, 即反铁电极化弛豫现象. 从  $\text{ABO}_3$  钙钛矿结构的容忍因子 ( $t$ ) 和反铁电相的结构特征出发, 讨论了 La 对  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$  相变与电学性质的影响机理.

关键词: 场诱相变, 弛豫型反铁电体, 介电性能, La 调节  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$

PACC: 7700, 7740, 7780

## 1. 引 言

对于  $\text{ABO}_3$  型钙钛矿结构铁电 (FE) 反铁电 (AFE) 材料, FE/AFE 相的稳定性可用容忍因子  $t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$  来描述, 其中  $R_A, R_B$  分别为 A 位、B 位阳离子半径,  $R_O$  为氧离子半径. 一般情况下, 当  $t > 1$  为稳定 FE 相,  $t < 1$  为稳定 AFE 相<sup>[1]</sup>. 对于  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ , AFE<sub>0</sub> (正交相)/FE<sub>R</sub> (三方相) 相界位于  $\text{Zr}/\text{Ti} = 95/5$ , 相应  $t$  约为 0.908<sup>[2,3]</sup>. 因此, 半径不同的阳离子在 A 位或 B 位置换时将影响到 AFE/FE 的相对稳定性.  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PZST) 是由部分  $\text{Sn}^{4+}$  (6 配位, 0.69 nm) 置换  $\text{Zr}^{4+}$  (6 配位, 0.72 nm) 得到的, 微量  $\text{La}^{3+}$  调节 ( $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$  系统的 AFE 相区被扩大到了 Ti 含量约为 10 at%, 在该三元相图中, 电场诱导 AFE→FE 相变临界场可通过改变 Ti/Sn 比来调节, 但是反铁电双电滞回线的回滞  $\Delta E$  无法控制<sup>[4]</sup>. 我们在 A 位引入大离子  $\text{Ba}^{2+}$  (12 配位,

0.16 nm) 置换  $\text{Pb}^{2+}$  (0.149 nm) 后稳定了 FE 相, AFE 相区缩小, 降低了 AFE→顺电 (PE) 相变温度, 从而获得“窄、陡”型反铁电双电滞回线 (回滞  $\Delta E$  “窄”、场诱 AFE→FE 转变“陡”), 该材料可用作具有开关特征的大位移执行器件<sup>[5]</sup>. 本文采用小离子  $\text{La}^{3+}$  (0.132 nm) 置换  $\text{Pb}^{2+}$  来稳定 AFE 相, 研究 La 对 PZST 陶瓷结构、介电性能、场诱相变性能的影响, 并在高 La 含量改性的 PLZSnT 中发展出一类具有“窄、斜”型  $P-E$  双电滞回线的弛豫型反铁电体.

## 2. 实 验

先研究不同 La 含量 ( $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_{2x/3}\text{Zr}_{0.6}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$  (PLZSnT) ( $0.00 \leq x \leq 0.12$ )) 的相结构和电学性能, 再选择一定的 La ( $x = 0.06$ ) 含量, 研究不同 Zr/Sn/Ti 比 FE/AFE 相界陶瓷的电学性质. (1) Sn 含量一定, 改变 Ti 含量  $z$ , 确定 FE/AFE 相界组分, 化学式为 ( $\text{Pb}_{0.94}\text{La}_{0.04}\text{Zr}_{0.7-z}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_z\text{O}_3$  ( $0.15 \leq z \leq 0.21$ )) (2) 沿 FE/AFE 相界 (Ti 含量  $z = 0.18$ ), 改变 Sn 含量  $y$ , 化学式为 ( $\text{Pb}_{0.94}\text{La}_{0.04}\text{Zr}_{0.82-y}\text{Sn}_y\text{Ti}_{0.18}\text{O}_3$  ( $0.20 \leq y$

\* 通讯联系人. E-mail: liupeng68@hotmail.com

$\leq 0.50$ ). 按以上化学式配制, 使用高纯 ( $> 99\%$ ) 粉末状  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $La_2O_3$ ,  $SnO_2$ ,  $Pb_3O_4$  为原料, 标准电子陶瓷工艺制备试样. 在乙醇溶剂中混磨 6 h 后烘干, 空气中  $900^\circ\text{C}$  下 2 h 合成物相, 粉碎、造粒、压制直径为 12 mm 的圆片, 再在  $1200\text{--}1250^\circ\text{C}$  下空气中 2 h 烧结成瓷. 相结构检测用 Rigaku D/max-2400 阳极转靶 X 射线衍射仪, 陶瓷片施加 Ag 电极, 烘干后作电学性能测试. 介电常量和介电损耗用 HP4274A 和 LCR 介电温度谱测试系统, 频率从 100 Hz 到 100 kHz, 温度从  $-100$  到  $180^\circ\text{C}$ , 升温速率为  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ . 电滞回线测量系统用改进的 Sawyer-Tower 电路, 高压由 Trek Model609A 提供, 测试频率为 0.37 Hz, 所有数据均由计算机采集.

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. La 对 PZST 反铁电陶瓷相结构与相变温度的影响

图 1 给出不同 La 含量 PLZSnT ( $x = 0.00, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$ ) 试样的 X 射线衍射 (XRD) 谱. 所有试样的衍射峰均为钙钛矿单相结构, 没有杂相出现. 对于不掺 La ( $x = 0.00$ ) 的试样, 图 1 谱线 a 中 (111) 和 (-111) 峰分开, 而 (200) 为一单峰, 室温下为三方相; 当 La 含量增大到  $x = 0.03$  时, 图 1 谱线 b 中 (200) 和 (002) 两峰明显分开, 而 (111) 为一单峰, 表明材料的相结构转变为四方相, 进一步当 La 含量增大到  $x = 0.06$  和  $0.09$  时 (图 1 谱线 c 和 d), 试样仍然为四方相, 但 (200) 和 (002) 两峰逐渐靠近, 四方相的晶格畸变减小; 当  $x = 0.12$  时, 图 1 谱线 e 接近立方相 (C). 因此, 随 La 含量增大, 室温下材料由铁电三方相 ( $FE_R$ ,  $x = 0.00$ ) 转变为反铁电四方相 ( $AFE_t$ ,  $0.03 \leq x \leq 0.09$ ) 和近立方相 ( $x = 0.12$ ). 这一序列相结构变化也由强场电滞回线和弱场介电温度谱所证明.

室温下强场电滞回线示于图 2, La 含量  $x = 0.00, 0.03$  两个试样分别具有铁电单电滞和反铁电双电滞回线. 对于其余高 La 含量的试样, 外电场强度增大到试样被击穿前 ( $> 7\text{kV}/\text{mm}$ ) 也没有观察到回线, 表明这些试样在室温下是非常稳定的 AFE 相.

不同 La 含量 PLZSnT 陶瓷的介电温度谱示于图 3. 当  $x = 0.00$  时, 图 3(a) 中  $130^\circ\text{C}$  处介电常量的“台阶”对应于  $FE \rightarrow AFE$  相转变, 而  $T_c$  约  $166^\circ\text{C}$  的峰是

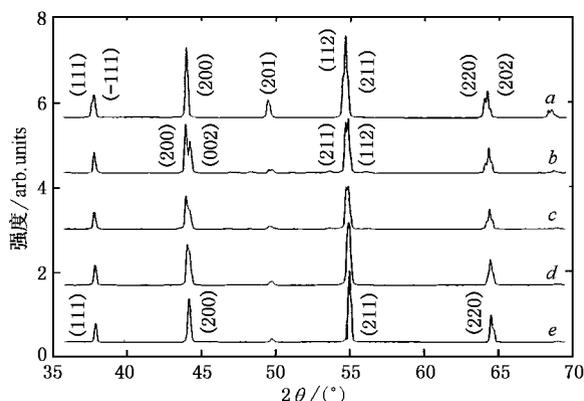


图 1 不同 La 含量 PLZSnT 陶瓷粉末 XRD 谱 ( $x = 0.00$  (谱线 a),  $0.03$  (谱线 b),  $0.06$  (谱线 c),  $0.09$  (谱线 d),  $0.12$  (谱线 e))

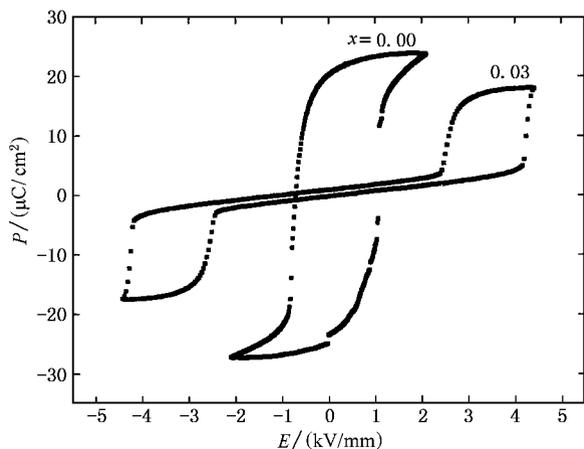


图 2 室温下 PLZSnT ( $x = 0.00, 0.03$ ) 陶瓷的强场  $P$  与外电场  $E$  的回线

$AFE_t \rightarrow PE$  相变引起的. 当  $x = 0.03$  时,  $AFE_t \rightarrow PE$  相变温度也在  $166^\circ\text{C}$ ; La 含量进一步增大到  $0.06, 0.09$  时 (图 3(c) 和 (d)), 峰值介电常量降低, 扩展相变的特征更加明显,  $T_c$  分别移动到  $150$  和  $125^\circ\text{C}$ . 因此, La 含量在  $0.00 \leq x \leq 0.09$  内, 平均每 1 at% La 使  $AFE \rightarrow PE$  相变温度下降约  $5^\circ\text{C}$ , 远小于 La 使  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  的  $FE_R \rightarrow PE$  相变温度的下降幅度 (1 at% La 约下降  $37^\circ\text{C}$ )<sup>[6]</sup>. 类似结果在 La 调节的  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  ( $Zr/Ti = 95/5$ ) 反铁电陶瓷中也得到证明<sup>[7]</sup>.

依据  $ABO_3$  型钙钛矿结构铁电体的内电场结构模型<sup>[8]</sup>, 钙钛矿结构可看作由  $BO_6$  八面体在空间三个方向上连结而成, 其中 A 位处于连结体的空隙内. 居里相变温度  $T_c = \gamma C$ , 其中  $C = NP^2/3\epsilon_0\kappa$ ,  $P$  是单个偶极子对极化强度的贡献,  $N$  是单位体积内的偶极子数目,  $\gamma$  代表偶极子之间的耦合强度,  $\epsilon_0, \kappa$

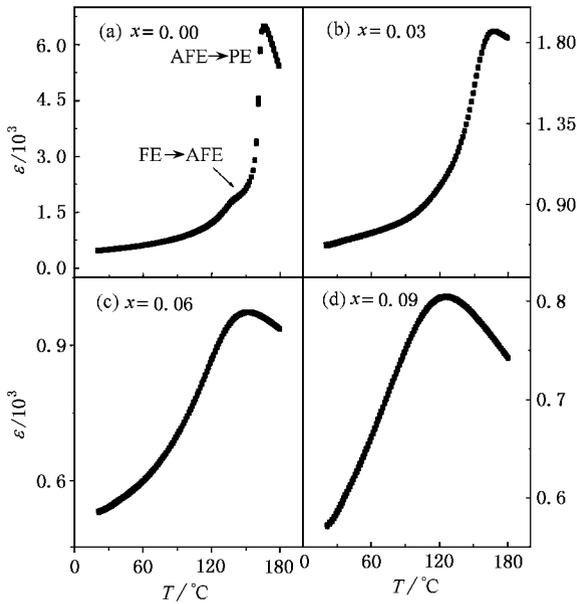


图 3 PLZSnT 陶瓷的介电温度谱 频率  $f = 0.1, 1, 10, 100$  kHz

是常数.因此,  $T_C$  与单元偶极子和它们之间的耦合强度  $\gamma$  相关联.当用  $\text{La}^{3+}$  部分置换  $\text{Pb}^{2+}$  时,一方面减弱了  $\text{Pb}^{2+}$  位移对极化强度的贡献,另一方面,  $\text{La}^{3+}$  以及 Pb 空位绝大部分占据 A 位,有效地抑制了  $\text{BO}_6$  氧八面体间的耦合,减弱材料的铁电性,一定 La 含量下  $(\text{PbLa}_x \text{Zr}_{1-x} \text{Ti})\text{O}_3$  陶瓷的铁电长程序被破坏,铁电宏畴向微畴发展,常规铁电体向弛豫型铁电体演化,相变温度大幅度降低.从铁电性的起源来考察,铁电性起源于布里渊中心横向光学模的软化,它有赖于长程库仑相互作用力,长程作用力易受外来杂质(如 La 或空位)的干扰,并失去平衡,导致铁电相稳定性下降.与铁电性不同,反铁电性起源于横向光学模在布里渊区边界的凝结,它与相邻子晶格间的耦合密切相关.子晶格间的耦合是一种短程作用力<sup>[9]</sup>,不易被空位、缺陷等杂质所扰动,因此,杂质 La 对  $\text{AFE}_1 \rightarrow \text{PE}$  相变温度的影响相对很小.

### 3.2. 电场诱导 $\text{AFE} \rightarrow \text{FE}$ 弥散相变和 $P-E$ “三电滞回线”

上面研究了不同 La 含量 PLZSnT 反铁电陶瓷的结构与电学性质,下面研究  $x = 0.06$  这一确定 La 含量下 Zr, Sn, Ti 三元相图中 FE/AFE 相界陶瓷的场诱  $\text{AFE} \rightarrow \text{FE}$  相变特性.图 4 给出 Sn 含量一定,不同 Ti 含量  $(\text{Pb}_{0.94} \text{La}_{0.04} \text{Zr}_{0.7-z} \text{Ti}_z \text{Sn}_{0.3})\text{O}_3$  ( $0.15 \leq z \leq 0.19$ ) 陶瓷的粉末 XRD 谱,从图 4 谱线 a 和 b 可见,  $z =$

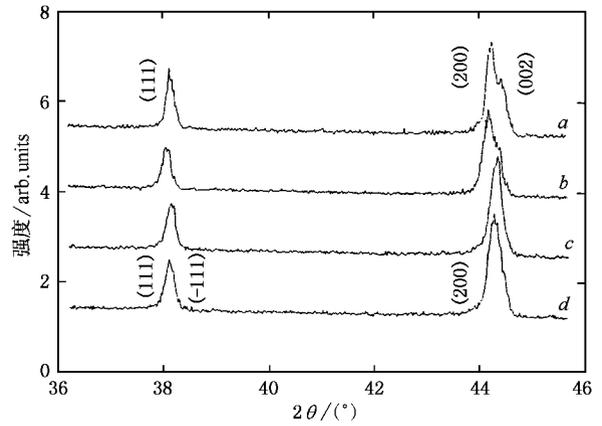


图 4 不同 Ti 含量  $(\text{Pb}_{0.94} \text{La}_{0.04} \text{Zr}_{0.7-z} \text{Ti}_z \text{Sn}_{0.3})\text{O}_3$  陶瓷粉末 XRD 谱  $z = 0.15$ (谱线 a);  $0.17$ (谱线 b);  $0.18$ (谱线 c);  $0.19$ (谱线 d)

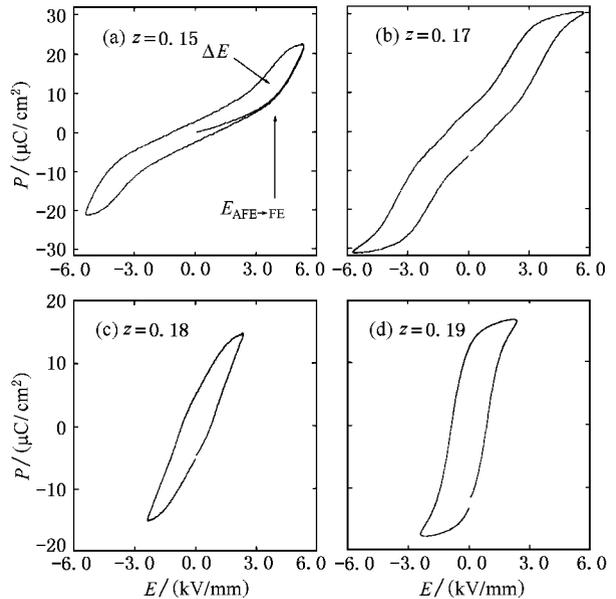


图 5 不同 Ti 含量  $(\text{Pb}_{0.94} \text{La}_{0.04} \text{Zr}_{0.7-z} \text{Ti}_z \text{Sn}_{0.3})\text{O}_3$  陶瓷的极化强度  $P$  与外电场  $E$  的回线

$0.15, 0.17$  时两个试样的  $(200)$  和  $(002)$  衍射峰分开,表明为四方相,当  $z$  增大到  $0.19$  时,图 4 谱线 d 中  $(002)$  峰消失,材料已成为三方相.因此,这一高 La 含量系统的  $\text{FE}_R/\text{AFE}_1$  相界的 Ti 含量约为 18 at%.图 5 给出极化强度随外电场的变化,对于 Ti 含量  $z = 0.15, 0.17$  两个试样,图 5(a)和(b)出现了双电滞回线,随 Ti 含量增大到  $z = 0.18, 0.19$  时,图 5(c)和(d)是铁电回线.对比图 5 与图 2 低 La 含量 ( $x = 0.03$ ) 的双电滞回线后发现,图 5 的双电滞回线具有“窄、斜”的特征,即电场诱导  $\text{AFE} \rightarrow \text{FE}$  相变不是

发生在一个固定的临界场  $E_{AFE \rightarrow FE}$ , 而是发生在一个电场区间, 相变对电场具有弥散性. 迄今为止, 人们对温度所诱导的弥散相变已作过很多研究, 但是对电场、压力所诱导的弥散相变几乎没有研究. 我们认为, 与温度所诱导的弥散相变相似, 电场诱导  $AFE \rightarrow FE$  弥散相变也反映了多元复杂化合物反铁电陶瓷内部的结构无序, 或者化学组分的纳米尺度非均匀性. 最近, 我们在介电压力谱实验中也观察到  $(LaPb)(Zr, Sn, Ti)O_3$  陶瓷具有等静压力诱导  $FE \rightarrow AFE$  弥散相变的特征<sup>[10]</sup>.

图 6 给出 Ti 含量一定(约为 0.18), 沿  $AFE/FE$  相界不同 Sn 含量  $(Pb_{0.94}La_{0.04} \chi Zr_{0.82-y}Sn_yTi_{0.18})O_3$  的强场电滞回线. 从图 6 可见, 随 Sn 含量  $y$  增大, 电滞回线依次为:  $y = 0.2$  的  $P-E$  单电滞回线(图 6(a));  $y = 0.35$  的反铁电双电滞回线(图 6(b)); 当  $y$  增大到 0.45 和 0.5 时, 图 6(c)和(d)出现了奇异的“三电滞回线”, 而它们的初始回线(即施加外电场第一周期所测的回线)是反铁电双电滞回线. 这种“三电滞回线”相当于单电滞回线与双电滞回线的叠加, 它可能起源于相界材料内  $FE/AFE$  的两相共存, 或者反铁电态在外电场下的多次相变<sup>[11]</sup>; 另外, 图 6 中随 Sn 含量增大, 饱和极化强度由  $y = 0.2$  试样的  $30 \mu C/cm^2$  减小到了  $y = 0.5$  试样的  $17 \mu C/cm^2$ , 而回线回滞  $\Delta E$  也在减小, 这与高 Sn 试样的相变温度降低(见下节), 室温下热激活能增大有关<sup>[4]</sup>.

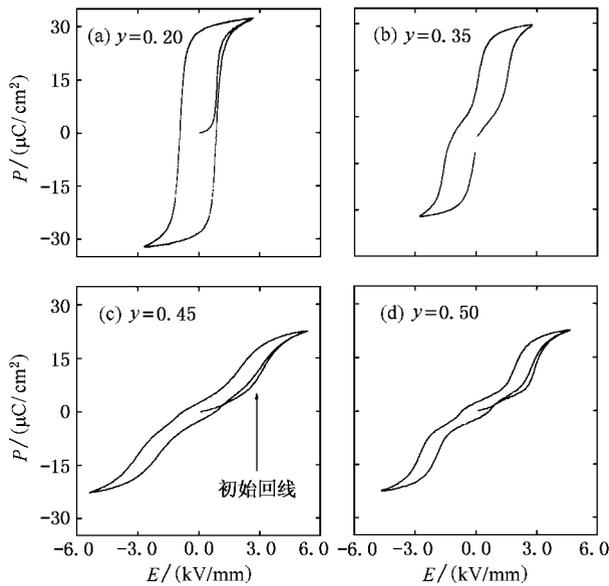


图 6 不同 Sn 含量  $(Pb_{0.94}La_{0.04} \chi Zr_{0.82-y}Sn_yTi_{0.18})O_3$  陶瓷的极化强度  $P$  与外电场  $E$  的回线

### 3.3. $FE/AFE \rightarrow PE$ 弥散相变与极化弛豫

图 7 给出不同 Ti 含量  $(Pb_{0.94}La_{0.04} \chi Zr_{0.7-z}Sn_{0.3}Ti_z)O_3$  ( $0.15 \leq z \leq 0.21$ ) 陶瓷的介电温度谱. 当  $z = 0.15$  和 0.17 时,  $AFE \rightarrow PE$  转变呈现强烈的弥散相变特征, 但没有介电频率色散现象, 峰值介电常量  $\epsilon_{max}$  约为 1000; 当 Ti 含量  $z$  增大到 0.18 时,  $\epsilon_{max}$  突然增大到 4000 (1 kHz), 同时有明显的介电频率色散特征, 表明该组分是弛豫型铁电体; 当 Ti 含量进一步增大到  $z = 0.19$  和 0.21 时,  $\epsilon_{max}$  下降, 介电频率色散现象减弱, 材料又向常规铁电体演化. 因此, 在  $FE/AFE$  相界附近, 随 Ti 含量增大, 材料依次经历反铁电 ( $z \leq 0.17$ )  $\rightarrow$  弛豫型铁电 ( $0.18 \leq z \leq 0.21$ )  $\rightarrow$  常规铁电 ( $z > 0.21$ ) 转变. 这一演化过程与图 5 强场电滞回线一致.

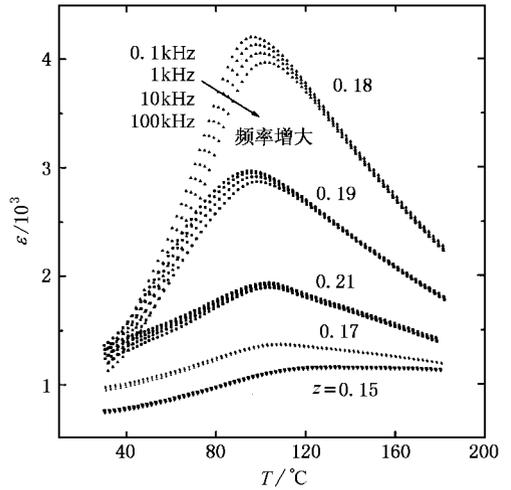


图 7 不同 Ti 含量  $(Pb_{0.94}La_{0.04} \chi Zr_{0.7-z}Sn_{0.3}Ti_z)O_3$  陶瓷的介电温度谱, 频率  $f$  值同图 3

图 8 给出 Ti 含量一定, 不同 Sn 含量  $(Pb_{0.94}La_{0.04} \chi Zr_{0.82-y}Sn_yTi_{0.18})O_3$  陶瓷 ( $0.20 \leq y \leq 0.50$ ) 的介电温度谱.  $y = 0.2$  试样在 50—60°C 附近的介电常量“台阶”变化对应于  $FE \rightarrow AFE$  相变, 相变引起损耗角正切  $\tan \delta$  出现峰值(图 8 内插图). 反铁电态有介电频率色散现象,  $AFE \rightarrow PE$  相变引起介电常量出现峰值, 峰值所对应的相变温度随测试频率增大向高温方向移动, 而  $\tan \delta$  在  $AFE \rightarrow PE$  相变时没有明显的变化. 当 Sn 含量增大到  $y = 0.35, 0.45$  和 0.5 时,  $AFE \rightarrow PE$  相变温度随 Sn 含量增大向低温方向移动, 而峰值介电常量减小, 并呈现弥散相变和介电频率色散特征. 考虑到电子位移极化和离子位移极化的

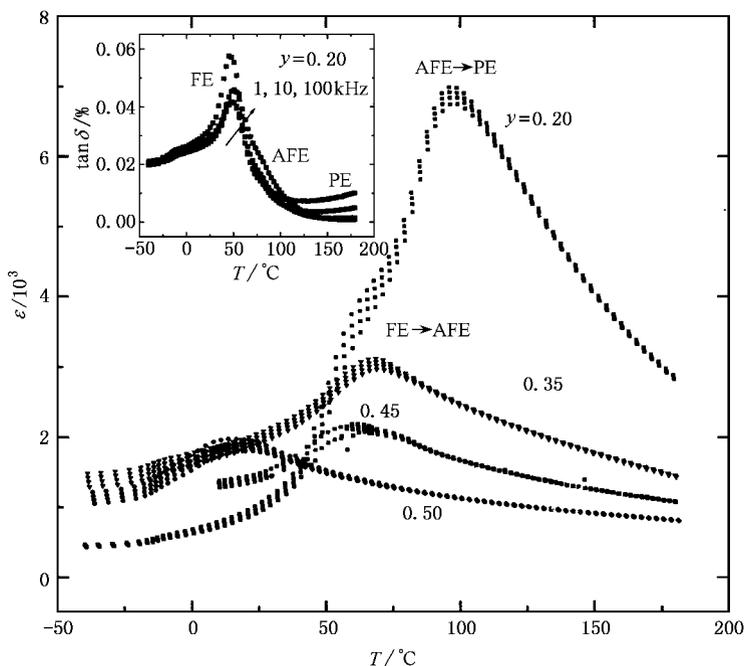


图 8 不同 Sn 含量  $(\text{Pb}_{0.94}\text{La}_{0.04}\text{Zr}_{0.82-y}\text{Sn}_y\text{Ti}_{0.18})\text{O}_3$  陶瓷的介电温度谱 (频率  $f$  值同图 3)

瞬时性,这里观察到的低频( $< 10^6$  Hz)介电弛豫来源于偶极子的取向极化.因此,这些高 Sn 含量的反铁电陶瓷则是一类新材料——弛豫型反铁电体.

依据 Smolenskii 的组分起伏理论<sup>[12]</sup>,对于一个化学组成复杂、在同一晶位上有多种离子共同占位的复合钙钛矿铁电体,其化学组成和晶体结构在纳米线度上通常不均匀,这就使得正常 FE-PE 相变温度(居里温度)扩展为一个相变温区(居里温区),在材料中形成极化形为不同的微区(极性微区或微畴)微区的存在使得材料在弱场中发生极化弛豫,正常铁电体便演化为弛豫型铁电体.弛豫型铁电体将具有强关联的铁电现象与弱关联的弛豫现象联系起来,成为凝聚态物理学和材料科学的研究热点.是否存在弛豫型反铁电体?有理由相信,对于一个化学组成复杂的复合钙钛矿结构的反铁电体,化学组分在纳米线度上也是非均匀的,从而形成了反铁电陶瓷的相变弥散和极化弛豫<sup>[13]</sup>.在这一高 La 含量的  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$  中, B 位可同时被  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  三个离子占位,必然存在纳米线度上的组分非均匀,在材料内部将形成不同组分的成分富集区,其中亚稳定的  $\text{PbSnO}_3$ “杂质”会抑制铁电/反铁电长程序,使畴结构细化<sup>[13]</sup>;另外,  $\text{La}^{3+}$  的引入在 A 位产生了空位,也抑制  $\text{ABO}_3$  结构中  $\text{BO}_6$  氧八面体间的耦合,使

材料的畴结构向纳米量级演化.图 8 中高 Sn 区 AFE  $\rightarrow$  PE 相变弥散与介电频率色散正是这种反铁电极化弛豫的表现.同样,图 5 和图 6 中电场诱导 AFE  $\rightarrow$  FE 弥散相变也与反铁电畴细化有关.由于反铁电极化弛豫是一个新现象,有关机理尚待进一步研究.最近,有人在高 La、高 Zr 的  $(\text{Pb}_{1-3x/2}\text{La}_x)(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  系统中,也发现了反铁电极化弛豫现象,并用 TEM 观察到纳米尺度(3.5nm)的反向极化微畴<sup>[15]</sup>,为弛豫型反铁电体的存在提供了直接证据.

## 4. 结 论

用 XRD、弱场介电温度谱、强场极化强度研究了 La 调节 PLZST 陶瓷的结构、场诱相变与介电性能,得到如下结论:

1. 在  $\text{PLZSnT}$  ( $0.00 \leq x \leq 0.12$ ) 试样中,室温下 La 含量增大时,材料由三方铁电相( $x = 0.00$ )转变为四方反铁电相( $0.03 \leq x \leq 0.09$ )和近立方相( $x = 0.12$ ).由于反铁电态相邻子晶格的短程相互作用,使得 La 对 AFE  $\rightarrow$  PE 相变温度的影响很小.
2. La 稳定了反铁电相  $(\text{Pb}_{0.94}\text{La}_{0.04}\text{Zr}_{0.7-z}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_z)\text{O}_3$  ( $0.15 \leq z \leq 0.21$ ) 系统的 AFE/FE 相界扩大到了 Ti 含量  $z = 0.18$ ,该系统反铁电陶瓷的电场诱导

AFE→FE 转变呈现了弥散相变的特征。“窄、斜”型双电滞回线反映了 PLZSnT 多元复杂化合物反铁电陶瓷内部化学组分的纳米尺度非均匀性。

3. 在  $(\text{Pb}_{0.94}\text{La}_{0.04}\text{Zr}_{0.82-y}\text{Sn}_y\text{Ti}_{0.18})\text{O}_3$  ( $0.20 \leq y \leq 0.50$ ) 的高 Sn 区, AFE→PE 呈现弥散相变和介电频率色散特征, 形成了弛豫型反铁电体。

- [ 1 ] Rao K J and Rao C N R 1978 *Phase Transition in Solids : Approach to the Study of the Chemistry and Physics of Solids* ( New York : McGraw-Hill )
- [ 2 ] Troccaz M , Gonnard P , Fetiveau Y , Eyraud L and Qrance Q 1976 *Ferroelectrics* **14** 679
- [ 3 ] Attached D 1972 *Patent Specification* No. 111453771 ( London )
- [ 4 ] Liu P , Yang T Q , Wang Z H , Xu Z , Zhang L Y and Yao X 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1727 ( in Chinese ) [ 刘 鹏、杨同青、王志宏、徐 卓、张良莹、姚 熏 1998 物理学报 **47** 1727 ]
- [ 5 ] Liu P , Yang T Q , Xu Z , Zhang L Y and Yao X 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1852 ( in Chinese ) [ 刘 鹏、杨同青、徐 卓、张良莹、姚 熏 2000 物理学报 **49** 1852 ]
- [ 6 ] Yao X 1991 *The Preview of Finite-Powder Functional Ceramics* ( Xi ' an : Xi ' an Jiaotong University Press ) ( in Chinese ) [ 姚 熏 1991 精细功能陶瓷动态与展望 ( 西安 : 西安交通大学出版社 ) ]
- [ 7 ] Dai X H and Viland D 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 3701
- [ 8 ] Thomas N W 1989 *Acta Crystall.* B **45** 337
- [ 9 ] Yang P and Payne D A 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 4001
- [ 10 ] Xu Z *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1787 ( in Chinese ) [ 徐 卓等 2001 物理学报 **50** 1787 ]
- [ 11 ] Liu P , Yang T Q , Xu Z , Zhang L Y and Yao X 1998 *Chin. Sci. Bull.* **43** 961
- [ 12 ] Smolenskii G A , Isupov V A , Agranovskaya A I and Popov S N 1961 *Sov. Phys. Sol. Stat.* **2** 2584
- [ 13 ] Liu P , Yang T Q , Zhang L Y and Yao X 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2300 ( in Chinese ) [ 刘 鹏、杨同青、张良莹、姚 熏 2000 物理学报 **49** 2300 ]
- [ 14 ] Vieland D , Forst D and Xu Z 1995 *J. Am. Ceram. Soc.* **78** 2101
- [ 15 ] Xu Z , Dai X H and Li J F 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 1628

# Phase transformation and electrical properties of La-modified $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ antiferroelectric ceramics

Liu Peng<sup>1)†</sup> Yao Xi<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> School of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China

<sup>2)</sup> Functional Materials Research Institute, Tongji University, Shanghai 200092, China

( Received 18 October 2001 ; revised manuscript received 2 December 2001 )

## Abstract

Phase transformation and electrical properties of lanthanum-modified lead zircono-stanno-titanate ( $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_{2x/3}\text{Zr}_{0.6}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$  ( $0.00 \leq x \leq 0.12$ , PLZSnT) ceramics with a composition near antiferroelectric/ferroelectric (AFE/FE) phase boundary were investigated by dielectric spectroscopy, Sawyer-Tower polarization technique, and X-ray diffraction. It was found that, as lanthanum content increases, the ferroelectric rhombohedral phase ( $x = 0.00$ ,  $\text{FE}_r$ ) transforms to antiferroelectric tetragonal ( $0.03 \leq x \leq 0.09$ ), and cubic phase ( $x = 0.12$ , PE). In the phase diagram of the PLZSnT system with  $x = 0.06$ ,  $\text{AFE}_t$  region has been extended to 18 at% Ti. A diffused  $\text{AFE} \rightarrow \text{PE}$  phase transition with dielectric frequency dispersion, is observed in PLZSnT specimens with high Zr and high Sn contents, which is proved to be an antiferroelectric relaxor. A kind of "slant, narrow" double hysteresis loops, and a peculiar "triple hysteresis loops" were observed in the specimens with a composition near AFE/FE phases boundary due to the coexistence of FE and AFE phases. Effects of lanthanum modification on the phase transformation and electrical properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$  AFE ceramics were discussed based upon the tolerance factor and lattice structure of AFE phase.

**Keywords** : electric field-induced phase transition, antiferroelectric polar, relaxation dielectric properties, La-modified  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$

**PACC** : 7700, 7740, 7780

<sup>†</sup> Author to whom correspondence should be addressed. E-mail: liupeng68@hotmail.com