

# (PbBa)<sub>x</sub>(Zr,Sn,Ti)O<sub>3</sub> 反铁电/弛豫型铁电相界陶瓷的相变与介电、热释电性质

刘 鹏<sup>1)</sup> 边小兵<sup>1)</sup> 张良莹<sup>2)</sup> 姚 熹<sup>2)B)</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)

<sup>3)</sup> 西安交通大学电子材料研究所, 西安 710049)

(2001 年 11 月 19 日收到, 2001 年 12 月 20 日收到修改稿)

通过对 (Pb<sub>0.87</sub>Ba<sub>0.1</sub>La<sub>0.02</sub>)<sub>x</sub>(Zr<sub>0.6</sub>Ti<sub>x</sub>Sn<sub>0.4-x</sub>)O<sub>3</sub> (0.04 ≤ x ≤ 0.20) 固溶体的介电和偏压热释电性质的研究发现, 当 Ti 含量 0.04 ≤ x ≤ 0.07 时, 材料是反铁电四方相, 而当 0.09 ≤ x ≤ 0.20 时, 材料向弛豫型铁电体转化. 在温度-Ti 含量相图中, x = 0.09 附近形成了反铁电-铁电-顺电三相共存点 (T<sub>tr</sub>). 该点的相变温度最低. 对于 0.04 ≤ x ≤ 0.07 的反铁电四方相, 低温下呈现介电弛豫特征, 并可被外电场诱导为亚稳铁电态, 温度升高时, 亚稳铁电 → 反铁电相变, 反铁电 → 顺电相变引起两个热释电流峰, 偏置电场下峰位和峰强均发生移动, 在温度-电场相图中也形成了铁电-反铁电-顺电三相点. 从复杂化合物纳米相分离的观点和晶格动力学出发, 讨论了相变与电学性能随 Ti 含量 (x) 和外电场 (E) 变化的物理机理.

关键词: 反铁电/弛豫型铁电相界, 介电性能, 偏压热释电性质, 铁电-反铁电-顺电三相点

PACC: 7700, 7780, 7770

## 1. 引 言

一般而言, 铁电材料的准同型相界 (morphotropic phase boundary, MPB) 处是出现强铁电压电性的组成区域. 因此, 无论理论上还是实用上, 固溶体的 MPB 一直是人们的研究热点; 对于铁电 (FE) / 反铁电 (AFE) 相界, 则是利用外电场下 AFE → FE 结构相变产生的大应变变量用作大位移执行器, 或压力下 FE → AFE 相变产生的大电流用于引燃引爆<sup>[1,2]</sup>.

Pb(Zr,Sn,Ti)O<sub>3</sub> 是一个典型的反铁电体, 早在 20 世纪 60 年代就确定了这一系统的基本物相关系<sup>[3]</sup>. 在 Zr, Ti, Sn 三元相图中, Ti 约 10at % 有一个三方铁电 (FE<sub>R</sub>) / 四方反铁电 (AFE<sub>T</sub>) 相界. 由于这一系统的化学组成和相组成非常复杂, 鉴于当时的研究条件, 无论是材料宏观电学性能的测定, 还是结构的表征都不完善, 尤其对材料发生相变时的临界现象的研究就更少. 20 世纪 90 年代以来, 随着材料宏观性能表征技术和微结构分析技术的发展, 人们

相继对反铁电四方态的畴结构、电场诱导 AFE<sub>T</sub> → FE<sub>R</sub> 相变机理等作了研究<sup>[4,5]</sup>, 依据不同的应用目的, 通过引入 Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup> 离子, 实现裁剪反铁电陶瓷双电滞回线临界参数的目标<sup>[6-8]</sup>. 本文研究 Ba<sup>2+</sup> 改进 Pb(Zr,Sn,Ti)O<sub>3</sub> 的反铁电/弛豫型铁电 (RFE) 相界附近材料的结构与介电性能, 并利用偏置电场对相变温度和热释电流峰进行调控, 最后得到了温度-组分 (Ti 含量)、温度-电场相图.

## 2. 实 验

试样的化学组成为 (Pb<sub>0.87</sub>Ba<sub>0.1</sub>La<sub>0.02</sub>)<sub>x</sub>(Zr<sub>0.6</sub>Ti<sub>x</sub>Sn<sub>0.4-x</sub>)O<sub>3</sub> (0.04 ≤ x ≤ 0.2), 按以上化学式配制, 使用高纯 (> 99%) 粉末状 ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, BaCO<sub>3</sub> 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℃ 下 2 h 合成物相, 粉碎、造粒、压制成直径为 12 mm 的圆片, 空气中约 1250℃ 下 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, 0.7 mm

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

厚的陶瓷片施加 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 100kHz,温度从 -100 到 180℃连续升温,升温速率为 3 ℃/min.采用 Byeroundy 方法测量试样发生 FE→AFE,AFE→PE,FE→PE 相变时的热电流,用一组干电池来提供偏置电场,微电流由 HP4140B 微电流计(PA/Meter/DC Voltage)测定,所有数据均由计算机采集.

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. AFE<sub>r</sub>/RFE 相界材料的介电性能

不同 Ti 含量  $x$  的 (Pb<sub>0.87</sub>Ba<sub>0.1</sub>La<sub>0.02</sub>)(Zr<sub>0.6</sub>Ti<sub>x</sub>Sn<sub>0.4-x</sub>)O<sub>3</sub> (0.04 ≤  $x$  ≤ 0.09) 陶瓷的粉末 X 射线衍射 (XRD) 谱示于图 1.  $x = 0.04, 0.05, 0.06, 0.07$  是反铁电四方相,具有强场  $P$ -外电场  $E$  双电滞回线<sup>[6]</sup>. 当  $x \geq 0.09$  后, XRD 谱是三方相(伪立方相),强场  $P$ - $E$  双电滞回线证明材料进入铁电三方相区<sup>[9]</sup>. 这些试样的介电温度谱示于图 2. 图 2(a) 中  $x \leq 0.07$  反铁电试样的介电常量  $\epsilon$  在低温段呈现轻度频率色散现象. 图 2 内插图损耗角正切  $\tan\delta$  则高达 3% (1kHz), 并有明显的频率色散现象. AFE→PE 相变  $\epsilon$  呈现扩散相变特征,但没有频率色散. 当  $x \geq 0.09$  后, 图 2(b) 中 FE→PE 相变有明显的介电频率色散特征, Ti 含量越大, 频率色散越显著, 即极化弛豫越强烈.

(PbBa<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ti<sub>0.98</sub>Sn<sub>0.02</sub>)O<sub>3</sub> 是一复合钙钛矿化合物, A 位可同时被 Pb<sup>2+</sup> 和 Ba<sup>2+</sup> 占位, B 位可同时被 Zr<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Sn<sup>4+</sup> 三个离子占位, 化学组分在纳米尺度上是非均匀的, 从而形成了不同组分的成分富集区. 对于图 2(a)  $x \leq 0.07$  的反铁电四方相材料, “PbTiO<sub>3</sub>” 是铁电极性微区(或微畴), 极性微区“镶嵌”在反铁电基体内, 与基体间有电和弹性的相互作用. 在弱的交流电场下, 极性微区的“呼吸”运动引起了反铁电材料低温段弱的极化弛豫现象<sup>[10]</sup>, 当温度升高时, 这些极性微区向反向极化的反铁电态逐渐转变, 表现了弥散相变的特征. 随 Ti 含量增大, 图 2(b) 中的材料进入铁电相区, 晶格对称性也从四方相(轴比  $c/a < 1$ ) 转变为三方相. 但是, 由于铁电材料内还存在 “BaZrO<sub>3</sub>”、“BaSnO<sub>3</sub>” 顺电相微区, 它们会破坏铁电长程序, 使得铁电宏畴转变为铁电微畴, 常规铁电体演化为弛豫型铁电体. Ti 含量越大, 组分进入铁电相

区越深, 试样的极化弛豫特征越明显. 而在  $x = 0.07$ — $0.09$  组分范围内, 形成了一个 AFE<sub>r</sub>/RFE 新相界.

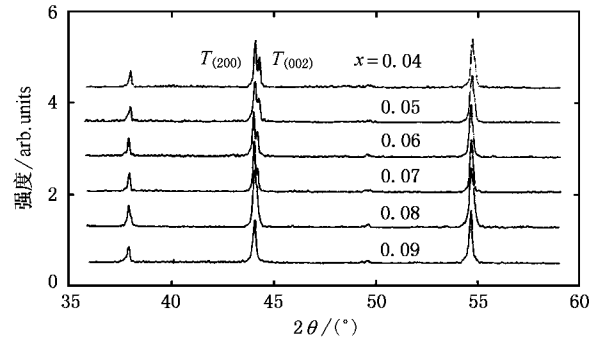


图 1 不同 Ti 含量 (Pb<sub>0.87</sub>Ba<sub>0.1</sub>La<sub>0.02</sub>)(Zr<sub>0.6</sub>Ti<sub>x</sub>Sn<sub>0.4-x</sub>)O<sub>3</sub> (0.04 ≤  $x$  ≤ 0.09) 陶瓷粉末 XRD 谱

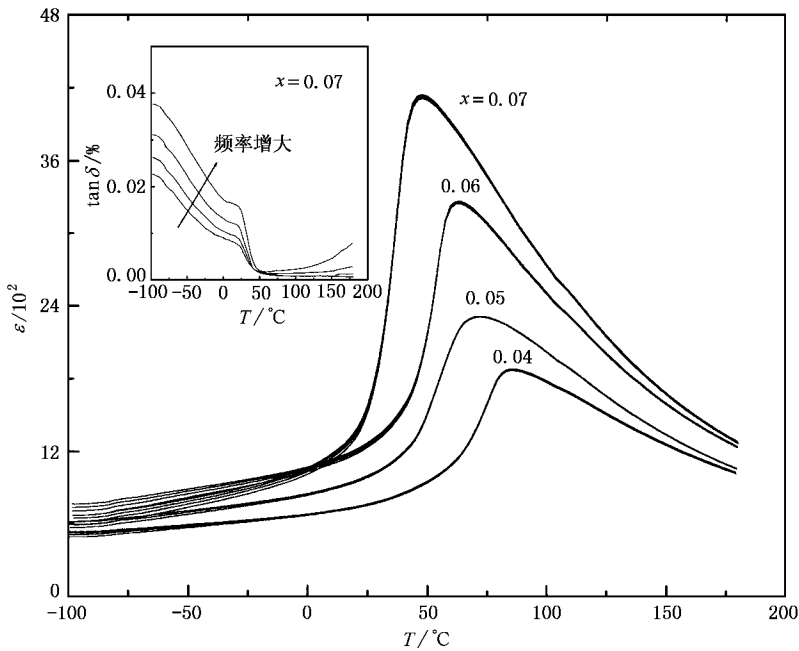
#### 3.2. 偏压下 FE→AFE, AFE( FE)→PE 相变热释电流谱

铁电体是极性晶体, 极化处理的铁电陶瓷在温度升高时将产生热释电流, 在有偏置电场  $E_b$  存在时,

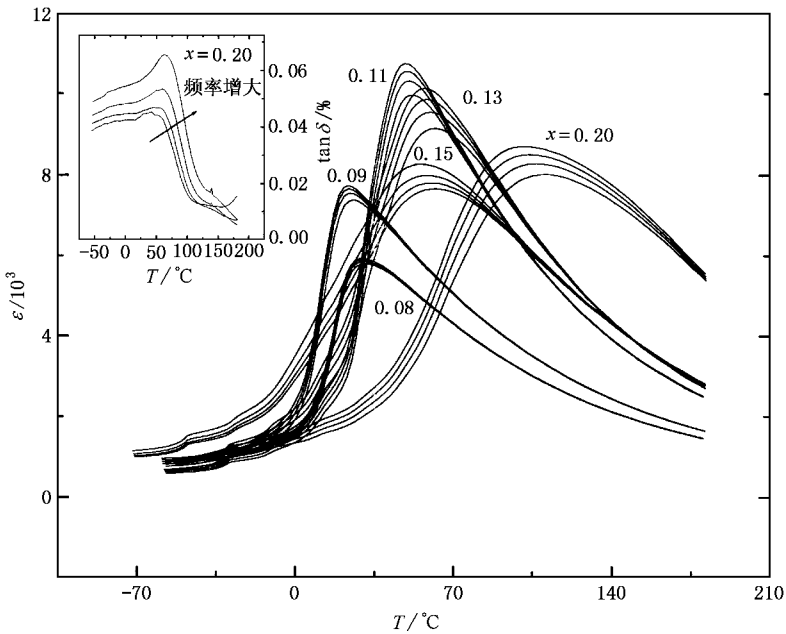
$$I = \left( \frac{dP_r}{dt} \right) + E_b \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_E, \quad (1)$$

式中  $P_r$  是剩余极化强度,  $\epsilon$  是介电常量<sup>[11]</sup>. 对于铁电体, FE→PE 或 FE→AFE 一级相变发生时,  $P_r$  突变将引起热释电流峰; 对于反铁电体, 相邻子晶格反向极化, 对外不显极性,  $P_r = 0$ , 因此, 只有在偏置电场 ( $E_b$ ) 存在的情况下, AFE→PE 相变才有热释电流峰出现(1)式等号右端第二项).

为了研究偏置电场对有关相变温度的影响, 测量了不同直流偏压下的热释电流谱. 强场电滞回线表明<sup>[10]</sup>, 图 2(a) 的反铁电试样在低温段可被诱导为铁电态, 去掉外电场后, 反铁电态不能回复, 而是保持铁电态, 称为诱导铁电 (FE<sub>ind</sub>). 选择图 2(a) 中  $x = 0.07$  的反铁电试样. 在 -40℃ 下施加 3 kV/mm 的电场将其诱导为铁电态, 并保持 10 min 充分极化, 然后短路 30min 释放表面注入电荷. 图 3 给出不同直流偏压下的相变热释电流谱 (1) 当  $E_b = 0$  时, 在  $T_{FA} = -14$ ℃ 处有一个很强的放电电流峰, 它是极化 FE<sub>ind</sub> 在热激活下向反铁电转变引起的, 另外, 在 40℃ 附近还有一个很小的反向电流峰, 是 AFE→PE 相变时  $\epsilon$  变化而引起的 (1) 式中的  $E_b$  可能来源于没有完全释放的极化场 (2) 当  $0 < E_b \leq 1$  kV/mm 时, FE<sub>ind</sub>



(a)  $x = 0.04, 0.05, 0.06, 0.07$



(b)  $x = 0.08, 0.09, 0.11, 0.13, 0.15, 0.20$

图 2 不同 Ti 含量  $(\text{Pb}_{0.87}\text{Ba}_{0.1}\text{La}_{0.02}\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_x\text{Sn}_{0.4-x})\text{O}_3$  在不同频率下的介电温度谱 频率  $f = 0.1, 1, 10, 100\text{kHz}$

→AFE 相变电流峰半高宽约为  $40^\circ\text{C}$ , 该峰随偏置电场  $E_b$  的增大以  $(d T_{\text{FE} \rightarrow \text{AFE}} / d E_b)$  约  $40^\circ\text{C} \cdot \text{kV}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$  的幅度向高温方向移动, 是一类理想的电场可调节热释电材料<sup>[12]</sup>. AFE→PE 相变电流峰值随  $E_b$  而迅速增大, 峰位几乎不变 (3) 当  $E_b \geq 1.25 \text{ kV/mm}$  后,

在整个测量温区内不存在反铁电态, 只出现一个 FE→PE 相变峰, FE→PE 相变温度随  $E_b$  的增大而升高, 同时电流峰变得尖锐, 但是当  $E_b > 2.5 \text{ kV/mm}$  后, FE→PE 相变热释电流峰又变得扩散, 这与强场下的漏电流有关.

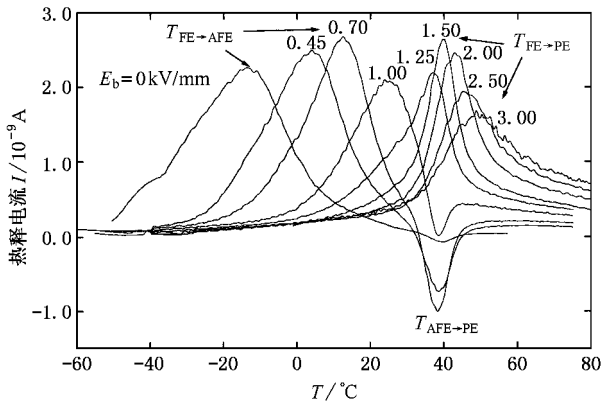


图3 不同直流偏压下( $\text{Pb}_{0.87}\text{Ba}_{0.1}\text{La}_{0.02}\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.07}\text{Sn}_{0.33}$ ) $\text{O}_3$ 的相变热释电流谱  $\text{FE}_{\text{in}} \rightarrow \text{AFE}$ 、 $\text{AFE} \rightarrow \text{PE}$ 相变( $0 \leq E_b \leq 1$  kV/mm)和  $\text{FE} \rightarrow \text{PE}$ 相变( $E_b \geq 1.25$  kV/mm)

### 3.3. 温度-Ti含量、温度-电场相图

根据对( $\text{Pb}_{0.87}\text{Ba}_{0.1}\text{La}_{0.02}$ )( $\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_x\text{Sn}_{0.4-x}$ ) $\text{O}_3$  ( $0.04 \leq x \leq 0.20$ )的相结构、场诱相变、介电性能的研究,得到图4的温度-Ti含量相关系图.图4可分为4个相区(I)为亚稳铁电相区( $x < 0.09$ )强场诱导前为反铁电四方相区)(II)为反铁电四方相区;(III)为一弛豫铁电相区( $x > 0.09$ )(IV)为顺电相区.在 $x < 0.9$ 的反铁电相区一侧, $\text{AFE} \rightarrow \text{PE}$ 相变温度 $T_c$ 随Ti含量的增大而降低,而当 $x > 0.09$ 后, $\text{FE} \rightarrow \text{PE}$ 相变温度 $T_c$ 随Ti含量的增大而升高, $T_c$ 随Ti含量 $x$ 形成了一条“U”形曲线,在 $x = 0.09$ 附近曲线有最小值, $T_{\text{tr}}$ 约为 $30^\circ\text{C}$ ,对应于反铁电四方-铁电-顺电三相点.图5给出由上述热释电流谱测试得到的温度-电场相图,在这一相图中,存在(I)亚稳铁电相(II)四方相反铁电相和(III)顺电相. $\text{AFE} \rightarrow \text{FE}_{\text{R}}$ 转变临界电场 $E_{\text{f}} = 1.25$  kV/mm下,也存在一个铁电-反铁电-顺电三相点.因此,Ti含量 $x$ 和外电场 $E$ 对铁电相均起到了稳定作用,而在某一临界组分和临界电场下又都存在一个铁电-反铁电-顺电三相点.下面从晶格动力学出发,探讨这些现象的物理机理.

晶格动力学认为,在铁电相变中,铁电软模频率可表示为<sup>[13]</sup>

$$\omega_{\text{SF}} = \frac{1}{\mu} [(\text{SRF}) - (\text{LRF}) + \gamma T], \quad (2)$$

式中 $\mu$ 是约化质量,SRF是短程作用力,LRF是长程作用力, $\gamma T$ 是非谐作用的简谐近似,方括号表示铁电软模的有效力常数.铁电相变由来自晶格中布

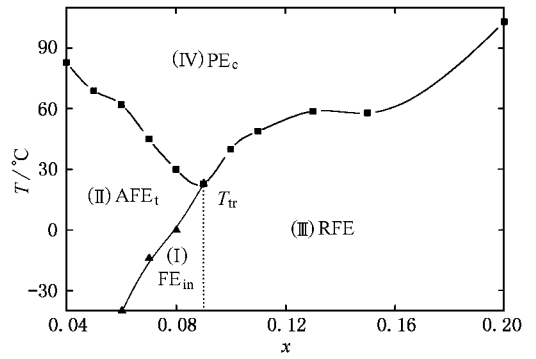


图4 ( $\text{Pb}_{0.87}\text{Ba}_{0.1}\text{La}_{0.02}\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_x\text{Sn}_{0.4-x}$ ) $\text{O}_3$ 的温度-Ti含量 $x$ 相图

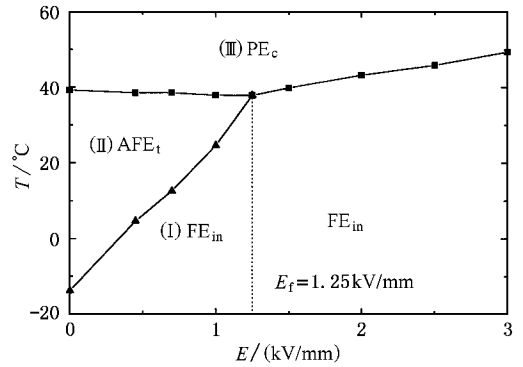


图5 ( $\text{Pb}_{0.87}\text{Ba}_{0.1}\text{La}_{0.02}\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.07}\text{Sn}_{0.33}$ ) $\text{O}_3$ 的温度- $T$ -电场 $E$ 相图

里渊区中心铁电软模的长程作用力所驱动,实验上可通过外场(电场,压力,温度)来调节长程作用力,以抵消短程作用力,使有效力常数下降,铁电软模频率降低,最终在某一临界温度下变为零,产生长程合作有序,形成铁电畴,导致结构相变的发生,即铁电相变发生.

在反铁电相变中,相邻子晶格的偶极矩反向耦合<sup>[14]</sup>短程作用力占主导地位,并对反铁电相的子晶格起稳定作用,反铁电的软模频率为

$$\omega_{\text{SA}} = \frac{1}{\mu} [(\text{LRF}) - (\text{SRF}) + \gamma T], \quad (3)$$

反铁电相变由来自晶格中布里渊边界反铁电软模的短程作用力所驱动,实验上可通过调节短程作用力来抵消长程库仑作用力使有效力常数下降,反铁电软模频率降低,最终在某一临界温度下反铁电软模频率为零,产生反铁电序,形成由反向畴界组成的反铁电态<sup>[15]</sup>.

在外场(应力场、电场)作用下, $\text{FE}/\text{AFE}$ 态之间

可以相互转变的实质就是这种短程作用力和长程作用力之间相互竞争的结果,而外场的对称性决定了这两态间的转变方向.等静压力具有球对称性,能有效减小材料中离子之间的相对距离 $r$ ,由于正负离子间的短程作用力正比于 $r^{-n}$ ( $n=10$ ),而长程库仑作用力正比于 $r^{-m}$ ( $m=3$ )<sup>[6]</sup>,等静压力使短程作用力增大的速度比长程库仑作用力快得多,因此,在等静压下材料由体积较大的铁电态向原子排列紧密的反铁电态转变<sup>[17]</sup>;外电场和单轴应力场为非对称力,例如:电场具有极轴对称性,单轴压力也有轴对称性,在这些场的作用下,因产生一个较强的剪切应力分量趋向于增强长程作用力,促进反铁电向铁电态的转变<sup>[5]</sup>.

在图4中 $x < 0.09$ 一侧,材料是反铁电四方相,且轴比 $c/a < 1$ .由于反铁电基体内存在“ $\text{PbTiO}_3$ ”极性微区,而 $\text{PbTiO}_3$ 四方相的晶格畸变很大, $c/a$ 约为 $1.06 (> 1)$ ,极性微区与基体间将存在强的晶格失配,形成非对称性局域应力场,诱发反铁电态失稳<sup>[18]</sup>;另一方面,极性微区周围存在强的局域电场,也会诱发 $\text{AFE} \rightarrow \text{FE}$ 转变.因此,极性微区与基体间的电和弹性相互作用导致反铁电体内相邻子晶格间的耦合强度减弱(3)式的短程作用力减小,宏观上电场诱导 $\text{AFE} \rightarrow \text{FE}$ 相变临界电场随Ti含量 $x$ 的增大( $\leq 0.07$ )而减小<sup>[6]</sup>,图4中 $\text{FE}_{\text{in}} \rightarrow \text{AFE}$ 相变温度升高, $\text{AFE} \rightarrow \text{PE}$ 相变温度 $T_c$ 降低;在 $x > 0.09$ 的铁电相一侧,由于 $\text{PbTiO}_3$ 的 $T_c$ 高达 $490^\circ\text{C}$ , $T_c$ 又随Ti含量 $x$ 增大而升高.在 $x = 0.09$ 的相界组分,形成了铁电三方-反铁电四方-立方三相点 $T_{\text{tr}}$ ,该点的相变温度最低.

图5中由于偏置电场使(2)式的长程作用力增

强,稳定了铁电相, $\text{FE}_{\text{in}} \rightarrow \text{AFE}$ 相变温度升高;而当 $E_b > 1.25 \text{ kV/mm}$ 后,反铁电态消失, $\text{FE}_{\text{in}} \rightarrow \text{PE}$ 相变温度随外电场的增大而升高,而在 $E_b = 1.25 \text{ kV/mm}$ 的临界电场下,铁电-反铁电-顺电三相点的相变温度最低.

## 4. 结 论

研究了不同Ti含量( $\text{Pb}_{0.87}\text{Ba}_{0.1}\text{La}_{0.02}$ )( $\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_x\text{Sn}_{0.4-x}$ ) $\text{O}_3$ ( $0.04 \leq x \leq 0.20$ ) $\text{AFE/FE}$ 相界陶瓷的相变特征,以及介电、偏置电场下的热释电性质,得到如下结论:

1. XRD谱和不同频率下的介电温度谱表明,当Ti含量 $0.04 \leq x \leq 0.07$ 时,材料是四方相反铁电体,而当 $x \geq 0.08$ 后材料向弛豫型铁电体演化,在 $x = 0.07-0.09$ 形成了一个 $\text{AFE}_1/\text{RFE}$ 新型相界.

2. 对于 $0.04 \leq x \leq 0.07$ 的反铁电陶瓷,低温段存在介电频率色散现象,强场下可被诱导为亚稳铁电态,升温时 $\text{FE}_{\text{in}} \rightarrow \text{AFE}$ 相变产生一个很强的热释电流峰,偏置电场下该峰以 $40^\circ\text{C} \cdot \text{kV}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ 的幅度向高温段移动,是一类好的电场可调节热释电材料.

3. 温度-Ti含量相图中, $\text{AFE}(\text{FE}) \rightarrow \text{PE}$ 相变温度( $T_c$ )随Ti含量形成了一个奇异的“U”形曲线,曲线的顶点对应于Ti含量 $x = 0.09$ ,是铁电-反铁电-顺电三相共存相点( $T_{\text{tr}}$ );温度-电场相图中也观察到了铁电-反铁电-顺电三相点现象;从晶格动力学和多元复杂化合物存在纳米量级相分离的观点出发,对相变温度随Ti含量和外电场的变化可以作出满意的解释.

[1] Liu P *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1727 (in Chinese) [刘 鹏等 1998 物理学报 **47** 1727]

[2] Cheng Z M, Lian J Y and Wang Y L 1990 *Ferroelectrics* **101** 225

[3] Berlincourt D 1968 *IEE Transaction on Sonic and Ultrasonics* **Su-3** 116

[4] Speck S *et al* 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 2261

[5] Liu P *et al* 1998 *Chin. Sci. Bull.* **43** 2563 (in Chinese) [刘 鹏等 1998 科学通报 **43** 2563]

[6] Liu P *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1852 (in Chinese) [刘 鹏等 2000 物理学报 **49** 1852]

[7] Liu P and Yao X 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1621 [刘 鹏、姚 熹 2002 物理学报 **51** 1621]

[8] Park S E *et al* 1997 *J. Am. Ceram. Soc.* **80** 407

[9] Liu P 1999 *PhD Thesis* Xi'an Jiaotong University (in Chinese) [刘 鹏 1999 博士学位论文 西安交通大学]

[10] Liu P *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2300 (in Chinese) [刘 鹏等 2000 物理学报 **49** 2300]

[11] Jun Y H, Kim T Y and Jang H M 1997 *Ferroelectrics* **193** 263

[12] Yang T Q *et al* 2000 *Chin. Sci. Bull.* **45** 1447 (in Chinese) [杨同青等 2000 科学通报 **45** 1447]

[13] Cochran W 1960 *Adv. Phys.* **9** 387

[14] Kittel C 1951 *Phys. Rev.* **82** 729

[15] Chang Y J, Lian J Y and Wang Y L 1985 *Appl. Phys.* **A 36** 221

- [ 16 ] Samara G A and Peercy P S 1981 in *Solid State Physics* vol 36 ed by H Ehrenreich , F Seitz and D Turnbull ( New York : Academic ) 2001 物理学报 50 1787 ]  
 [ 18 ] Uwe H and Sakudo T 1976 *Phys . Rev . B* 13 271
- [ 17 ] Xu Z *et al* 2001 *Acta Phys . Sin .* 50 1787 ( in Chinese ) 徐 卓等

## The phase transformation , dielectric and pyroelectric properties of ( PbBa<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>Sn<sub>0.4-x</sub>Ti<sub>x</sub> )O<sub>3</sub> solid solutions with compositions near AFE/RFE phase boundary

Liu Peng<sup>1)†</sup> Bian Xiao-Bing<sup>1)</sup> Zhang Liang-Ying<sup>2)</sup> Yao Xi<sup>2)B)</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 )

<sup>3)</sup> Electronic Materials Research Laboratory , Xi 'an Jiaotong University , Xi 'an 710049 , China )

( Received 19 November 2001 ; revised manuscript received 20 December 2001 )

### Abstract

Ba-modified lead zircono-stanno-titanate ( Pb<sub>0.87</sub>La<sub>0.02</sub>Ba<sub>0.1</sub> ) ( Zr<sub>0.6</sub>Sn<sub>0.4-x</sub> , Ti<sub>x</sub> )O<sub>3</sub> ( 0.04 ≤ x ≤ 0.20 ) solid solutions were investigated by measurements of dielectric spectroscopy and pyroelectric current . It is found that specimens with 0.04 ≤ x ≤ 0.07 are in antiferroelectric tetragonal phase ( AFE<sub>t</sub> ) , but specimens with 0.09 ≤ x ≤ 0.20 are ferroelectric relaxors ( RFE ) . Therefore , there is a new AFE/RFE phase boundary . In the temperature-Ti content ( x ) phase diagram , FE-AFE-PE ( paraelectric phase ) triple-phase point with the lowest phase transition temperature has been observed for the composition of x = 0.09 . For AFE<sub>t</sub> ceramics ( x ≤ 0.07 ) , a particular diffuse phase transition and polar relaxor behaviour is observed at low temperatures , within which AFE<sub>t</sub> could be induced to a metastable ferroelectric state ( FE<sub>in</sub> ) by applying an external electric field . FE<sub>in</sub> was transformed to AFE<sub>t</sub> and PE states separately with the increase of temperature , resulting in two pyroelectric peaks . Furthermore , FE-AFE-PE triple-phase point has been observed in the phase diagram of temperature-electric bias field ( E ) . Finally , the experimental results have been well explained on lattice dynamics , considering nano-size phase separation in complex compounds .

**Keywords** : antiferroelectric/ferroelectric relaxor phase boundary , dielectric properties , pyroelectric current under DC bias , ferroelectric-antiferroelectric-paraelectric triple-phase point

**PACC** : 7700 , 7780 , 7770

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