

# ( $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}$ )( $\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.35-x}\text{Ti}_x$ ) $\text{O}_3$ 反铁 电陶瓷的热膨胀性质

刘 鹏<sup>1)</sup> 徐 卓<sup>2)</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> 西安交通大学电子材料研究所, 西安 710049)

(2002 年 12 月 3 日收到, 2003 年 1 月 16 日收到修改稿)

在  $-100\sim 200^\circ\text{C}$  温度范围内, 测量了 ( $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}$ )( $\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.35-x}\text{Ti}_x$ ) $\text{O}_3$  (PZST,  $0.1 \leq x \leq 0.14$ ) 反铁电陶瓷的热膨胀性质. 实验结果表明, 组分在  $0.1 \leq x \leq 0.12$  的试样室温下为反铁电 ( $\text{AFE}_t$ ) 四方相, 热膨胀系数 ( $\alpha$ ) 在低温段发生“弯曲”, 而变温  $x$  射线衍射谱 (XRD) 显示材料保持四方相结构; 当 Ti 含量在  $0.125 \leq x \leq 0.14$  时, 室温下是铁电三方相 ( $\text{FE}_R$ ), 温度升高时  $\text{FE}_R \rightarrow \text{AFE}_t$ , 相变体积收缩,  $\text{AFE}_t \rightarrow$  立方顺电 ( $\text{PE}_c$ ) 相变体积增大. 变温 XRD 谱证明了材料相结构随温度的转变过程. 用多元复杂化合物存在纳米线度组分非均匀的观点解释了热膨胀性质随 Ti 含量演化的物理机理, 并得到了该系统的温度-Ti ( $x$ ) 含量相图.

关键词: 热膨胀性质, 铁电/反铁电相界, 反铁电陶瓷, PZST

PACC: 7770, 7780, 6430

## 1. 引 言

$\text{P}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$  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>[1]</sup>. 在 Zr, Ti, Sn 三元相图中, Ti  $\sim 10\text{at}\%$  有一个三方铁电 ( $\text{FE}_R$ )/四方反铁电 ( $\text{AFE}_t$ ) 相界. 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, 无论是对材料宏观电学性能的测定, 还是结构的表征都是不完善的, 尤其对材料发生相变时的临界现象研究得就更少. 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  $\text{AFE}_t$  态的电畴结构、电场诱导  $\text{AFE}_t \rightarrow \text{FE}_R$  相变机理等作了研究<sup>[2,3]</sup>; 依据不同的应用目的, 通过引入  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  离子实现裁剪反铁电陶瓷双电滞回线临界参数的目标<sup>[4-7]</sup>; 另外, 还发现了一些新现象, 如反铁电态的低温相变扩散与极化弛豫<sup>[8]</sup>. 本文研究组分位于  $\text{FE}_R/\text{AFE}_t$  相界附近 ( $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}$ ) ( $\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.35-x}\text{Ti}_x$ ) $\text{O}_3$  (PZST,  $0.1 \leq x \leq 0.15$ ) 材料的热膨胀性质, 考察 Ti 含量对  $\text{FE}_R$ - $\text{AFE}_t$ ,  $\text{AFE}_t$ -顺电 ( $\text{PE}$ ) 相变的影响, 借助变温 XRD 确定出该系统的温度-Ti 含量相图.

## 2. 实 验

研究试样的化学组成为 ( $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}$ ) ( $\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.35-x}\text{Ti}_x$ ) $\text{O}_3$  (PZST,  $0.1 \leq x \leq 0.15$ ), 位于 PZST 系相图中三方铁电 ( $\text{FE}_R$ )/四方反铁电 ( $\text{AFE}_t$ ) 相界附近的  $\text{AFE}_t$  一侧, 采用标准电子陶瓷工艺制备试样<sup>[5]</sup>; 用 Rigaku D/max-2400 阳极转靶  $x$  射线衍射仪 (XRD),  $\text{CuK}\alpha$  衍射线. 自制的样品架可在室温到  $180^\circ\text{C}$  之间连续升温, 测量陶瓷粉末的相结构随温度的变化. 温度控制精度为  $\pm 3^\circ\text{C}$ . 用 Netzsch DIL402C 型 (德国) 热膨胀仪测量陶瓷的线膨胀 (thermal mechanical analysis, TMA), 测量精度为 20nm. 测量温度范围在  $-196\sim 500^\circ\text{C}$ , 温度可控精度为  $\pm 1^\circ\text{C}$ . 此设备可作升、降温连续测量, 升温速率  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . 测量用长 12mm 的矩形试样.

### 2.1. 热膨胀性质

图 1 给出了不同 Ti 含量 ( $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}$ ) ( $\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.35-x}\text{Ti}_x$ ) $\text{O}_3$  的 TMA 测试结果. 在图 1(a)(b)(c) 中,  $x = 0.1, 0.11, 0.12$  三个试样的线膨胀率 ( $\Delta L/L$ ) 在  $\text{AFE}_t \rightarrow$  顺电 ( $\text{PE}_c$ ) 相变 (居里转变  $T_c$ ) 时发生突变, 线膨胀系数 ( $\alpha$ ) 出现一峰, 在低温段,  $\Delta L/L$  没有明显变

化,但是  $\alpha$  却发生“弯曲”;“弯曲”点所对应的温度分别为  $T^* = 28^\circ\text{C}$ ,  $78^\circ\text{C}$ ,  $91^\circ\text{C}$ , 即  $T^*$  随 Ti 含量  $x$  的增大而升高. 当 Ti 含量增大到  $x = 0.125$  时, 图 1(d) 材料发生了两次相转变: 铁电-反铁电 ( $\text{FE}_R \rightarrow \text{AFE}_t$ ) 相变, 相变温度  $T_{\text{FA}}$ ; 反铁电-顺电 ( $\text{AFE}_t \rightarrow \text{PE}_c$ ) 相变, 相变温度为  $T_c$ . 这两个相转变都有显著的体积突变. 图 1(e) 中标示了  $x = 0.13$  试样  $\text{FE}_R \rightarrow \text{AFE}_t$  相变引起的线膨胀率  $\Delta L/L = -0.5 \times 10^{-3}$ , 体收缩率  $\Delta V/V = -3\Delta L/L = 1.5 \times 10^{-3}$ ;  $\text{AFE}_t \rightarrow \text{PE}_c$  相变线膨胀率  $\Delta L/L$

$L = 0.2 \times 10^{-3}$ , 体膨胀率  $\Delta V/V = 0.6 \times 10^{-3}$ .  $\text{FE}_R$ ,  $\text{AFE}_t$ ,  $\text{PE}_c$  三个物相之间的体积关系是  $V_{\text{FE}} > V_{\text{PE}} > V_{\text{AFE}}$ . 升、降温  $\text{FE}_R$  与  $\text{AFE}_t$  相之间转变的热滞后  $\Delta T = 30^\circ\text{C}$ , 而  $\text{AFE}_t$  与  $\text{PE}_c$  之间转变的热滞后仅为  $5^\circ\text{C}$ . 因此, 对于  $x = 0.125, 0.13, 0.14$  三个试样,  $\text{FE}_R$  与  $\text{AFE}_t$  之间,  $\text{AFE}_t$  与  $\text{PE}_c$  之间发生的均是一级相变. Ti 含量增大相变温度  $T_{\text{FA}}$  升高, 而  $\text{AFE}_t \rightarrow \text{PE}_c$  相变温度  $T_c$  降低.

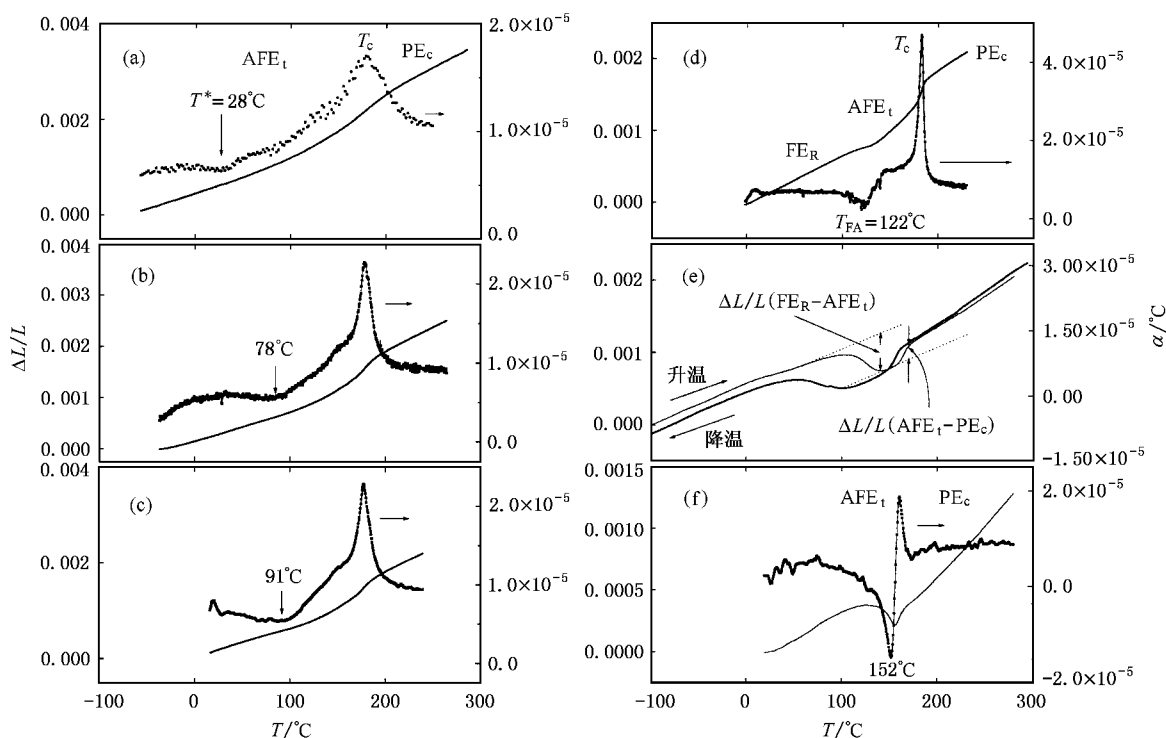


图 1 不同 Ti 含量 ( $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.35-x}\text{Ti}_x$ ) $_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.14$ ) 陶瓷的热膨胀性质 (a)  $x = 0.1$  (b)  $0.11$  (c)  $0.12$  (d)  $0.125$  (e)  $0.13$  (f)  $0.14$

## 2.2. 变温 XRD 谱, 温度-Ti 含量相图

上述热膨胀性质的测量结果表明 ( $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}$ ) ( $\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.35-x}\text{Ti}_x$ ) $_3$  反铁电陶瓷的热膨胀性质与 Ti 含量密切相关: 1) 对 Ti 含量  $x \leq 0.12$ , 低温段的热膨胀系数出现了异常“弯曲”; 2) Ti 含量  $x \geq 0.125$  时, 铁电  $\rightarrow$  反铁电一级相变引起材料体积的收缩. 为了搞清材料热膨胀性质变化的物理起因, 我们测量了不同温度下的 XRD 谱. 图 2 给出了  $x = 0.11$  试样的变温 XRD 衍射谱.  $24^\circ\text{C}$  下 ( $200$ ) ( $002$ ) 两个衍射峰分裂, 而 ( $111$ ) 为一单峰, 表明材料在室温下是反铁电四方相, 当温度升高时 ( $200$ ) ( $002$ ) 两个峰的  $2\theta$

衍射角逐渐靠近, 表明四方相的  $a/c$  轴比逐渐趋近于 1;  $150^\circ\text{C}$  下, 衍射峰的特征接近立方相, 而在  $24-150^\circ\text{C}$  温区内没有第三个物相出现. 这表明, 图 1(b) 中  $T^* = 78^\circ\text{C}$  热膨胀系数  $\alpha$  “弯曲”没有结构相变发生.

$x = 0.13$  试样的 XRD 谱示于图 3,  $100^\circ\text{C}$  以下  $2\theta = 44^\circ$  附近的 ( $200$ ) 峰为一尖锐单峰, 而  $2\theta = 38^\circ$  附近的 ( $111$ ) 峰宽化, 是由 ( $111$ ) 与 ( $-111$ ) 两个衍射峰叠合而成, 材料是铁电三方相; 当温度升高到  $130^\circ\text{C}$  时 ( $200$ ) ( $002$ ) 峰分开, 材料向四方相转变; 随着温度的进一步升高,  $180^\circ\text{C}$  转向顺电立方相 ( $\text{PE}$ ). 因此, 图 1(e)  $125^\circ\text{C}$  和  $167^\circ\text{C}$  附近的体积突变分别起源于  $\text{FE}_R \rightarrow \text{AFE}_t$  和  $\text{AFE}_t \rightarrow \text{PE}_c$  相变.

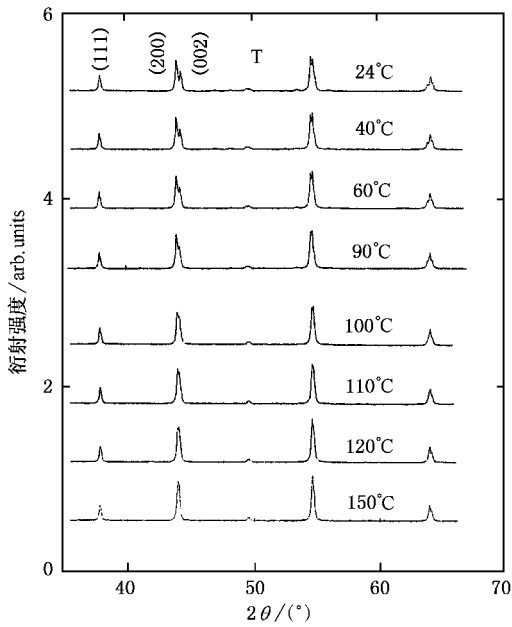


图2 不同温度下 $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.24}\text{Ti}_{0.11})\text{O}_3$ 陶瓷的XRD谱

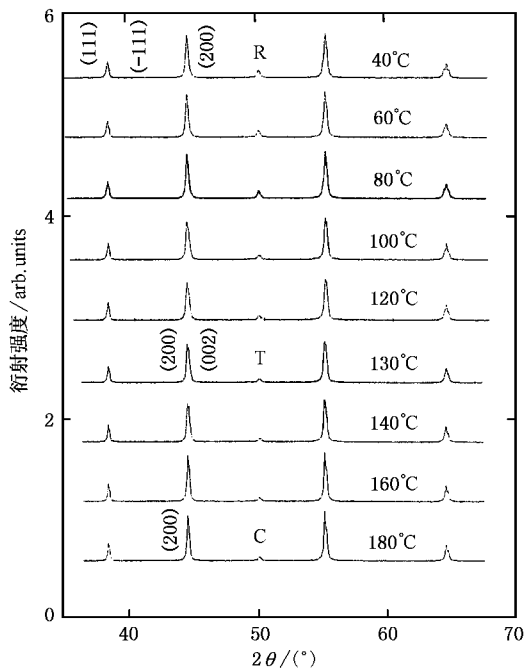


图3 不同温度下 $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.22}\text{Ti}_{0.13})\text{O}_3$ 陶瓷的XRD谱

依据上述 $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.35-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  (PZST,  $0.1 \leq x \leq 0.15$ )陶瓷的膨胀性质和变温XRD衍射谱的测量结果,可得到图4的温度-Ti含量的相关图.此相图被反铁电(铁电)→顺电相变温度

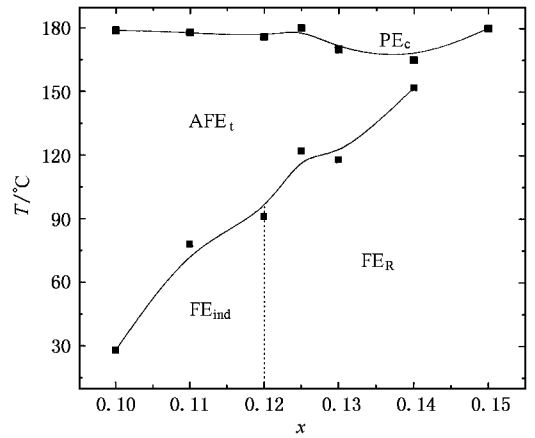


图4  $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.35-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.15$ )的温度-Ti含量相图

$T_c$ 、铁电FE→反铁电AFE相变温度 $T_{FA}$ (或 $T^*$ )划分为四个区域:I为可诱导铁电相区( $\text{FE}_{\text{ind}}$ ,  $T < T^*$ ,  $x \leq 0.12$ ),热膨胀系数在 $T^*$ 点发生“弯曲”,强电场(大于电场诱导反铁电→铁电相变临界场)可将反铁电态诱导为亚稳定铁电态,所以称为诱导铁电相区<sup>[8]</sup>;II为三方铁电相区( $\text{FE}_R$ ,  $x \geq 0.125$ );III为反铁电四方相( $\text{AFE}_t$ );IV为立方顺电相区( $\text{PE}_c$ ).相变温度取图1热膨胀系数 $\alpha$ 的峰值温度.随着Ti含量的增大, $T_{FA}$ (或 $T^*$ )升高,而 $T_c$ 降低;在组分 $x = 0.14$ 附近存在一个 $\text{FE}_R$ 、 $\text{AFE}_t$ 、 $\text{PE}_c$ 三相共存点,该点的 $T_c$ 最低,与在 $\text{Pb}_{0.85}(\text{Li}_{1/2}\text{La}_{1/2})_{0.15}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 和 $(\text{Pb}_{0.87}\text{Ba}_{0.1}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.6}\text{Sn}_{0.4-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 系统得到的温度-Ti含量相图相似<sup>[9,10]</sup>.

### 2.3. 讨 论

上述实验结果表明,Ti含量 $x$ 对 $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.35-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  (PZST,  $0.1 \leq x \leq 0.14$ )材料的相结构、相转变、膨胀性能有显著影响.当Ti含量 $x \leq 0.12$ ,材料低温段的热膨胀系数 $\alpha$ 出现了异常“弯曲”,而XRD谱(图2)表明低温下材料仍然保持四方相结构,因此 $\alpha$ 值的异常“弯曲”不能用简单的相变来解释.依据Smolenskii的组分起伏理论<sup>[11]</sup>,微量La掺杂的 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ 反铁电体中,B位可同时被 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 三个离子占位,这一复杂化合物中必然存在着纳米线度上的组分非均匀,在材料内部将存在不同组分的成分富集区(cluster),这些微区的极化状态不同,其中 $\text{PbZrO}_3$ 、 $\text{PbSnO}_3$ 的富集区应呈现各向同性的反铁电性特征,而 $\text{PbTiO}_3$ “cluster”是强的

铁电极性微区. 对于 Ti 含量  $x \leq 0.12$  的  $\text{AFE}_t$  陶瓷, 反铁电基体中由于存在组分起伏, 一定温度范围内会存在铁电极性微区(或微畴), 由于这些微区的线度很小, 不能被  $x$  射线所检测, 材料对外仍呈现四方相结构特征. 低温下存在铁电极性微区, 这些极性微区在弱场下发生“呼吸”运动, 会引起弱场下的极化弛豫, 以及低温端介电频率弥散<sup>[6]</sup>. 这些铁电极性微区“镶嵌”在反铁电基体内, 因此受到相邻反铁电畴的夹持作用, 使其在弱场下的运动受到一定的限制, 介电频率弥散现象通常很微弱. 当温度升高时, 铁电极性微区将向反铁电态转变, 并融合于反铁电基体中. 这样, 温度升高时伴随着 FE 微区逐渐向 AFE 态转变, 介电温谱上就呈现了非常强烈的扩散相变特征<sup>[6]</sup>, 而热膨胀系数  $\alpha$  则呈现了图 1 的“弯曲”行为. 随着  $\text{PbTiO}_3$  含量的增大, 反铁电材料内部的铁电  $\text{PbTiO}_3$  微区数量逐渐增多, 相邻微区间的相互耦合增强, 形成了尺度更大的铁电畴结构; 当 Ti 含量  $x \geq 0.125$  时, 铁电长程序被建立, 形成了稳定的三方铁电相, 晶格对称性也从四方相(轴比  $a/c < 1$ ) 转变为了三方相( $a = b = c$ ). 三方铁电相在加热过程中发生  $\text{FE}_R \rightarrow \text{AFE}_t$  相变, 晶胞体积减小, 呈现出常规的

一级相变特征. 由于  $\text{PbTiO}_3$  有益于稳定铁电相, Ti 含量增大时  $T^*$  和  $\text{FE} \rightarrow \text{AFE}$  相变温度  $T_{\text{FA}}$  升高, 而  $\text{AFE} \rightarrow \text{PE}$  相变温度  $T_c$  降低. 在  $x = 0.14$  附近形成了  $\text{FE}_R$ - $\text{AFE}_t$ - $\text{FE}_c$  三相点, 该点的  $T_c$  最低.

### 3. 结 论

研究了  $-100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$  温度范围内, 组分位于三方铁电/四方反铁电相( $\text{FE}_R/\text{AFE}_t$ )相界附近( $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{Ti}_z$ ) $\text{O}_3$ (PZST  $0.1 \leq x \leq 0.14$ ) 陶瓷的热膨胀性质, 以及变温 XRD 衍射谱, 得到如下结论.

1. 当 Ti 含量  $x \leq 0.12$  时, 低温下热膨胀系数出现了异常“弯曲”, 变温 XRD 证明材料保持反铁电四方相.

2. Ti 含量  $x \geq 0.125$  的试样是三方铁电态, 温度升高发生了铁电  $\rightarrow$  反铁电( $\text{FE}_R \rightarrow \text{AFE}$ ), 反铁电  $\rightarrow$  顺电( $\text{AFE}_t \rightarrow \text{PE}_c$ ) 两个一级相变.  $\text{FE}_R$ ,  $\text{AFE}_t$ ,  $\text{PE}_c$  三个物相之间的体积关系是  $V_{\text{FE}} > V_{\text{PE}} > V_{\text{AFE}}$ .

3. 从多元复杂化合物纳米线度的组分非均匀的观点出发, 解释了热膨胀性质随 Ti 含量演化的物理机理.

- [1] Berlincourt D 1968 *IEE Transaction on Sonic and Ultrasonics* Su-3 116
- [2] Speck S *et al* 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 2261
- [3] Liu P *et al* 1998 *Chinese Science Bulletin* **43** 2563 [in Chinese] 刘 鹏等 1998 科学通报 **43** 2563 ]
- [4] Park S E *et al* 1997 *J. Am. Ceram. Soc.* **80** 407
- [5] Liu P *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1727 [in Chinese] 刘 鹏等 1998 物理学报 **47** 1727 ]
- [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 *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1621 [in Chinese] 刘 鹏等 2002 物理学报 **51** 1621 ]
- [8] Liu P *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2300 [in Chinese] 刘 鹏等 2000 物理学报 **49** 2300 ]
- [9] Liu P *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1628 [in Chinese] 刘 鹏等 2002 物理学报 **51** 1628 ]
- [10] Ishchuk V M *et al* 1996 *Ferroelectric Letters* **21** 161
- [11] Smolenskii G A *et al* 1959 *Sov. Phys. Solid State* **1** 1429

# Thermal expansion property of ( $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.35-x}\text{Ti}_x$ ) $\text{O}_3$ ceramics

Liu Peng<sup>1)</sup> Xu Zhuo<sup>2)</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> Electronic Materials Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

( Received 3 December 2002 ; revised manuscript received 16 January 2003 )

## Abstract

The phase transformation and thermal expansion behaviour of ( $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.35-x}\text{Ti}_x$ ) $\text{O}_3$  (PZST  $0.1 \leq x \leq 0.14$ ) antiferroelectric ceramics (AFE<sub>t</sub>) have been investigated as functions of temperature and Ti content  $x$ . It was found that for the specimens with  $0.1 \leq x \leq 0.12$ , the thermal expansion coefficient ( $\alpha$ ) curve showed an unusual "bending" at the temperature of  $T^*$ , while the specimens remained a tetragonal phase. For  $0.125 \leq x \leq 0.14$ , the specimens showed a ferroelectric rhombohedral phase (FE<sub>R</sub>) at room temperature. When heated, the FE<sub>R</sub> phase was changed to an antiferroelectric tetragonal phase (AFE<sub>t</sub>) and paraelectric cubic phase (PE<sub>c</sub>) at temperatures of  $T_{\text{FA}}$  and  $T_c$ , respectively. In addition,  $T^*$  and  $T_{\text{FA}}$  increased with the increase of Ti content  $x$ , while  $T_c$  was decreased. The phases were detected by the XRD pattern at different temperatures. The temperature-Ti content ( $x$ ) phase diagram of ( $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.35-x}\text{Ti}_x$ ) $\text{O}_3$  was finally established. The thermal expansion behaviour of ( $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.35-x}\text{Ti}_x$ ) $\text{O}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.14$ ) have been explained based upon the nano-size phase separation of the PZST complex perovskite compounds.

**Keywords** : thermal expansion properties, antiferroelectric ceramics, ferroelectric/antiferroelectric phase boundary, PZST

**PACC** : 7770, 7780, 6430