

# La 诱导 $(\text{Pb}_{(1-3x/2)}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$ 反铁电介电弛豫研究\*

刘鹏<sup>†</sup> 张丹

(陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062)

(2010年2月8日收到;2010年5月13日收到修改稿)

采用标准电子陶瓷工艺制备了  $(\text{Pb}_{(1-3x/2)}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$  (PLZST,  $0.00 \leq x \leq 0.18$ ) 反铁电陶瓷, 利用 X 射线衍射、不同频率下弱场介电温谱、强场下的极化强度-电场 ( $P-E$ ) 测试研究了材料相结构和电学性能. 实验结果发现, 随 La 含量  $x$  增大, 室温下材料由铁电三方相 ( $x \leq 0.04$ ) 转变为反铁电四方相 ( $\text{AFE}_T, 0.06 < x \leq 0.08$ ) 和顺电立方相 ( $\text{PE}_C, x \geq 0.1$ ). 介电温谱测试表明, 随 La 含量的增大,  $\text{AFE}-\text{PE}_C$  相变温度降低、相变弥散和介电频率色散增强,  $x \geq 0.12$  试样呈现反铁电介电弛豫特征. 采用 Santos 提出的类居里-外斯定律对介电温谱数据进行拟合, 对相变弥散和介电频率色散特征随 La 含量的变化进行了表征.

**关键词:** 反铁电陶瓷, 介电频率色散, 相变弥散, 介电弛豫

**PACS:** 77.80.-e, 77.84.-w, 77.80.Bh, 77.84.Dy

## 1. 引言

弛豫型铁电体 (RFE) 具有很高的介电常数、无滞后的电致伸缩系数和独特的微观极化机理, 受到理论及应用两方面的广泛研究. 钙钛矿结构弛豫型铁电体 (RFE) 是其中最重要的一类, 弛豫型铁电体的理论和实验研究, 多年来一直是凝聚态物理学的热点问题, 先后发展了一系列理论模型, 如组分不均匀理论<sup>[1]</sup>、宏畴-微畴转变理论<sup>[2]</sup>和自旋玻璃理论<sup>[3]</sup>等.

反铁电体 (AFE) 是与铁电体 (FE) 类似的固体电介质, 反铁电体内相互耦合的相邻子晶格反向极化, 对外不显示极性, 弱电场下显示类似线性介质行为 (电场小于反铁电-铁电相变临界场)<sup>[4]</sup>, 因此, 一般认为反铁电体不存在介电弛豫, 即低频介电频率色散现象 ( $10^6$  Hz 以下). 但是, Xu 在  $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  系统的高 La 高 Zr 区却观察到了反铁电微弱的介电频率色散现象<sup>[5]</sup>, 我们也在 La 调节  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PLZST) 的高 Sn 区观察到反铁电介电弛豫现象<sup>[6,7]</sup>; 另外, 通过施加偏置电场来调控反铁电/铁电的稳定性, 我们发现了铁电/反铁

电之间相互竞争引起的反铁电介电弛豫行为<sup>[8]</sup>. 文献<sup>[9]</sup>研究了强场下反铁电陶瓷的介电行为. 本文系统地研究了  $(\text{Pb}_{(1-3x/2)}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$  反铁电陶瓷的介电性能, 考察组分 La 诱导的 PLZST 反铁电介电弛豫的形成过程, 并采用 Santos 提出的类居里-外斯定律对介电温谱数据进行拟合, 对相变弥散和介电弛豫进行表征.

## 2. 实验

样品制备采用传统的电子陶瓷工艺, 化学配比为  $(\text{Pb}_{(1-3x/2)}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$  (PLZST,  $0 \leq x \leq 0.18$ ). 相应元素的分析纯氧化物按一定化学配比称量, 并富集 1 wt% 质量的 PbO 混合球磨, 烘干过筛后在 870—900 °C 预烧 2 h; 再经粉碎球磨、压片, 最后在 Pb 气氛中用双坩埚法 1320—1350 °C 烧结 2 h. 将陶瓷片砸碎、研磨后过 100 目筛子, 用日本理学 D/max-2550V/PC 型 X 射线衍射 (XRD) 仪检测其相结构, 扫描范围  $10^\circ-70^\circ$ , 扫描速度  $8^\circ/\text{min}$ , 步长  $0.02^\circ$ . 制备好的陶瓷样品加工成厚 0.5 mm, 直径 10 mm 的圆片, 两面施加 Ag 电极后作电学性能测试. 介电常数和介电损耗的测量用 E4980A 精密 LCR 测

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50572059) 和教育部优秀青年教师资助计划 (2003 年) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: liupeng@snnu.edu.cn

试仪,频率从 1 kHz 到 1 MHz,Delta Design9023 温箱从  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  到  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  连续升温,升温速率为  $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .用美国 Radiant 公司的 Premier II 铁电分析仪测量电滞回线.

### 3. 结果与讨论

图 1 给出了室温时不同 La 含量 PLZST 陶瓷的粉末 XRD 衍射谱.对于不含 La ( $x=0$ ) 的样品, $38^{\circ}$  附近(111), ( $-111$ ) 峰分开(图 1 插图(a)),而  $44^{\circ}$  附近(200)为一单峰,即室温下样品为三方相;随着 La 含量  $x$  增大,(111), ( $-111$ ) 峰逐渐合并成单峰(111),而(200)逐渐分裂成双峰(200), (002)(图 1 插图(b)),在  $x=0.06$  时样品转变为四方相;La 含量进一步增大时,(200)和(002)两峰逐渐靠近,四方相晶格畸变减小,最后合并成(200),在  $x=0.10$  时样品转变为立方相;当 La 含量进一步增大时,样品相结构维持立方相,而当  $x=0.16$  时,样品内出现微量的  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  杂相,且  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  含量随着 La 含量增大而增多.因此,由 XRD 结果可知,随着 La 含量增大,室温下样品由铁电三方相( $\text{FE}_R, 0 \leq x \leq 0.4$ )转变为反铁电四方相( $\text{AFE}_T, 0.6 \leq x \leq 0.8$ ),最后过渡为立方顺电相( $\text{PE}_C, 0.10 \leq x \leq 0.18$ ).

图 2 是不同 La 含量  $(\text{Pb}_{1-3x/2}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$  (PLZST,  $0.00 \leq x \leq 0.18$ ) 强场下的极化强度-电场( $P$ - $E$ )回线.在图 2(a)中, $x=0.04$  是铁电回线,而  $x=0.06, 0.08$  具有双电滞回线,表明材料是反铁电体.电滞回线的回滞随 La 含量的增大而减小.当 La 含量  $x$  大于 0.12 时,图 2(b)显示了  $P$ - $E$  线性关系,且  $P$ - $E$  的斜率随 La 含量  $x$  增大而减小.

图 3 给出了不同 La 含量 PLZST 陶瓷在不同频

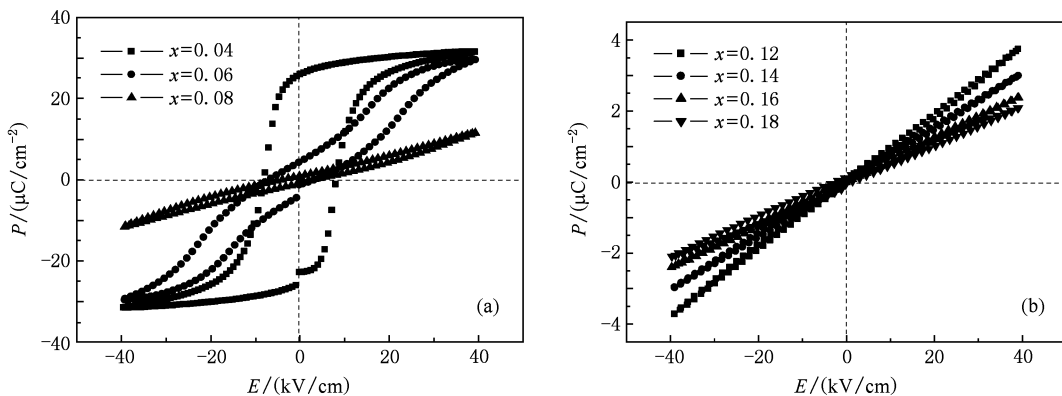


图 2 不同 La 含量  $(\text{Pb}_{1-3x/2}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$  强场下的  $P$ - $E$  回线 (a)  $x=0, 0.06, 0.06$ ; (b)  $x=0.12, 0.14, 0.16, 0.18$

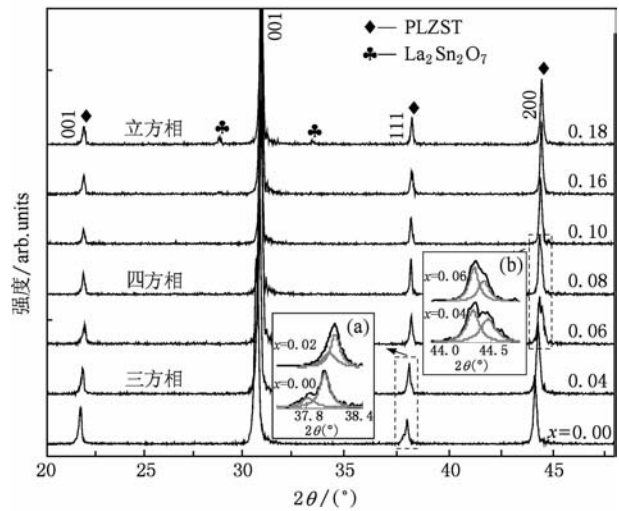


图 1 不同 La 含量  $(\text{Pb}_{1-3x/2}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.18$ ) 陶瓷粉末 XRD 谱

率下的介电常数随温度的变化关系.当  $x=0.00$  时,  $T_m$  约  $185\text{ }^{\circ}\text{C}$  的介电常数峰对应于  $\text{FE}_R \rightarrow \text{PE}$  相变;当  $x=0.02$  时,在  $135\text{ }^{\circ}\text{C}$  处发生  $\text{FE}_R \rightarrow \text{AFE}_T$  相转变 ( $T_{FA}$ ),  $142\text{ }^{\circ}\text{C}$  处  $\text{AFE}_T \rightarrow \text{PE}$  相变,随着 La 含量进一步增大到 0.04 时,  $\text{FE}_R \rightarrow \text{AFE}_T$  和  $\text{AFE}_T \rightarrow \text{PE}$  的相变温度逐渐向低温方向移动;当  $x \geq 0.06$  时,在测试范围内已经观察不到  $\text{FE}_R \rightarrow \text{AFE}_T$  转变.进一步观察介电温谱发现,在  $x=0.00$  时峰值介电常数  $\epsilon'_m$  约为 14240,当  $x$  增加至 0.02 时  $\epsilon'_m$  增加至 18000.当 La 含量进一步增加时,  $\epsilon'_m$  降低,相变弥散特征明显增强;另一方面,在  $x \leq 0.02$  时介电常数峰值温度  $T_m$  附近及以下,几乎没有介电频率色散,而随着 La 含量增加,介电频率色散现象逐渐增强;当  $x \geq 0.12$  时试样表现出典型的反铁电介电弛豫特征,即  $T_m$  随频率增大向高温方向移动.反铁电体的峰值介电常

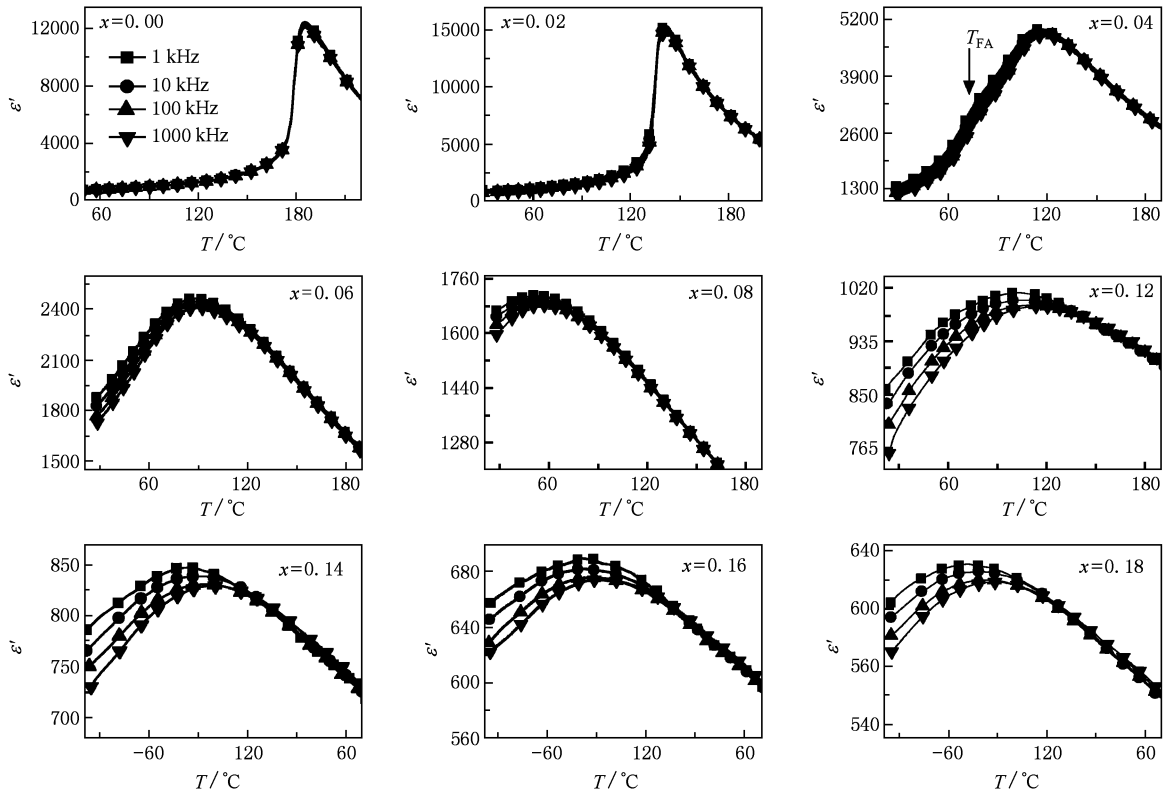


图3 不同 La 含量  $(\text{Pb}_{1-3x/2}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.18$ ) 的介电温谱 (从上到下频率  $f = 1, 10, 100, 1000$  kHz)

$\epsilon'_m$  均在 1000 以下, 比一般弛豫铁电体小近一个数量级<sup>[2,10]</sup>, 反映了反铁电畴(或反向极化的反铁电微区)与铁电畴(或极性微区)对外场的不同响应特征.

对于弥散相变和介电弛豫机理目前还没有完全认识<sup>[10]</sup>, 但是有关极性微区的存在为大家所共识, 并被多种实验所证实. 基于极性微区的事实, 已提出了多种结构和理论模型, 其中最早的是 Smokensky 和 Isupov 提出的组分涨落模型<sup>[11]</sup>, 公式为

$$\epsilon' = \frac{\epsilon'_m}{1 + \frac{1}{2}((T - T_m)/\delta)^2}, \quad (1)$$

式中  $\delta$  表示弥散相变的程度. 这里考虑的是一种极端情况, 即弥散程度很高, 因此(1)式只适用于弛豫型铁电体, 即完全弥散相变(‘complete’ diffuse phase transition)的情况. 考虑到一些具有弥散性相变的铁电并不是弛豫型铁电体, Martirena 提出了带有可变指数的类居里 - 外斯定律来描述弥散相变<sup>[12]</sup>

$$\epsilon' = \frac{\epsilon'_m}{1 + (T - T_m)^\gamma/2\delta^2}, \quad (2)$$

式中  $\gamma$  是相变弥散指数,  $\gamma \rightarrow 1$  代表常规铁电相变,  $\gamma \rightarrow 2$  代表弛豫型铁电相变.  $\delta$  是一个可变参数. 这两种模型在以往研究具有弥散性相变的铁电相变过程中被多次使用, (2)式应用更广泛<sup>[13]</sup>, 但是, 这两种模型也都是一些缺陷, 前者没有考虑极性微区之间的相互作用, 后者忽略了  $\delta$  对温度的依赖性. Santos<sup>[14]</sup>考虑到极性微区之间的相互作用和温度等的影响后, 提出了一个新的类居里 - 外斯关系

$$\epsilon' = \frac{\epsilon'_m}{1 + ((T - T_m)/\Delta)^\xi}, \quad (3)$$

其中  $\xi$  表示介电频率色散程度,  $\Delta$  值表示相变弥散程度,  $\Delta$  值越大相变弥散特征越明显. 这一模型将三种不同的铁电相变情况都考虑在内,  $\xi \rightarrow 1$  时为正常铁电相变, (3)式转变为居里 - 外斯定律, 这时  $\Delta$  近似为居里常数;  $\xi \rightarrow 2$  时为弛豫型铁电体, (3)式转变为(1)式; 而当  $\xi$  值介于 1 和 2 之间时, 相变为非完全弥散性相变(‘incomplete’ diffuse phase transition). 在降温过程中, 高于  $T_m$  时极性微区开始形成, 微区之间的相互作用又引起新的极性微区形成与长大, 因此, 极性微区的数量、相互作用随温度的降低将不断增加.

我们将(3)式推广应用到反铁电体系, 对图 2

中 100 kHz 下的介电温谱数据作半定量描述. 不同 La 含量 PLZST 反铁电材料的介电温谱的数据进行拟合, 结果如图 4 所示, 模拟曲线与实验结果符合很好, 表明 (3) 式是适用的.

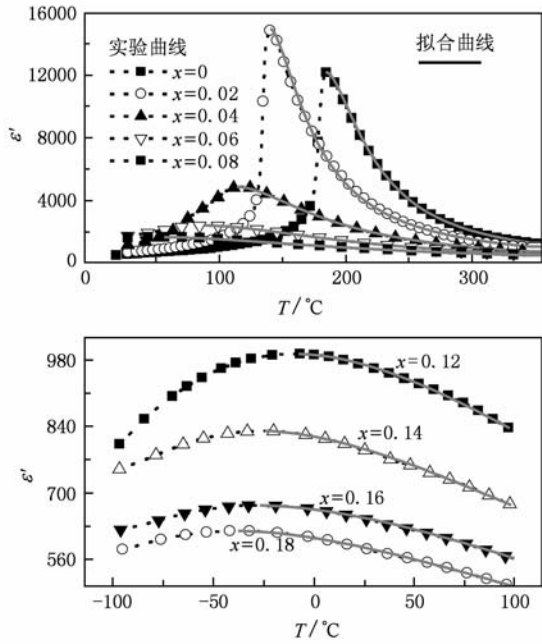


图 4 (3) 式拟合得到的曲线和实验曲线的关系 (100 kHz 下)

拟合所得到的介电弛豫因子  $\xi$  和相变弥散因子  $\Delta$  随 La 含量  $x$  的变化关系见图 5, 从中可见, 随着 La 含量  $x$  增大,  $\xi$  值略有增大, 其值介于 1.5—1.85 之间, 而  $\Delta$  值近似线性增大, 其值介于 70—330 K 之间. 将此值与典型弛豫型铁电体中的相应参数 ( $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  中  $\xi \sim 1.59, \Delta \sim 63 \text{ K}$ ; 在  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$  中  $\xi \sim 1.62, \Delta \sim 130 \text{ K}$ )<sup>[14]</sup> 进行比较, 发现图 5 中当 La 含量  $x$  大于 0.06 时, 所有试样的  $\xi$  和  $\Delta$  值分别大于 1.7 和 140 K, 表明这些组份的材料应该都是弛豫性反铁电体. 随着 La 含量增大, PLZST 弛豫特性越强, 由常规反铁电体 (AFE) 逐渐过渡为弛豫型反铁电体 (RAFE), 与图 3 介电温谱结果一致.

根据对 PLZST 系统的相结构与介电性能的研究结果, 我们得到了图 6 的温度-La 含量的关系图. 图 6 可分为 3 个相区: 1) 铁电相区 FE, 2) 为顺电相区 PE, 3) 弛豫型反铁电相区 RAFE. 随着 La 含量增大, AF—PE 的相变温度降低, 反铁电介电弛豫性逐渐增强. 随 La 含量增大, 反铁电存在的温区逐渐增宽,  $\text{La}^{3+}$  置换  $\text{Pb}^{2+}$  具有稳定材料的反铁电性、抑制铁电性、降低居里温度的作用<sup>[15,16]</sup>.

对于一个化学组成复杂、在同一晶位上有多种

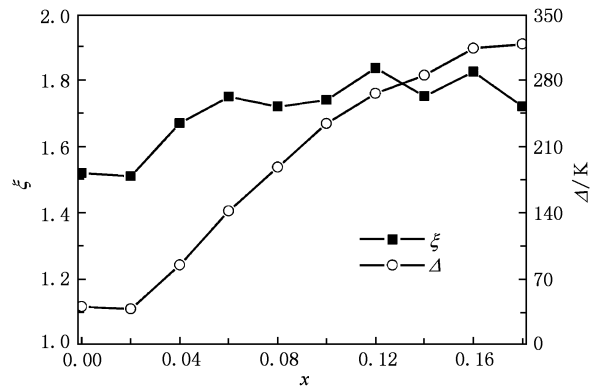


图 5  $(\text{Pb}_{1-3x/2}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$  的弛豫因子  $\xi$  和相变弥散因子  $\Delta$  随 La 含量的变化关系 (100 kHz 下)

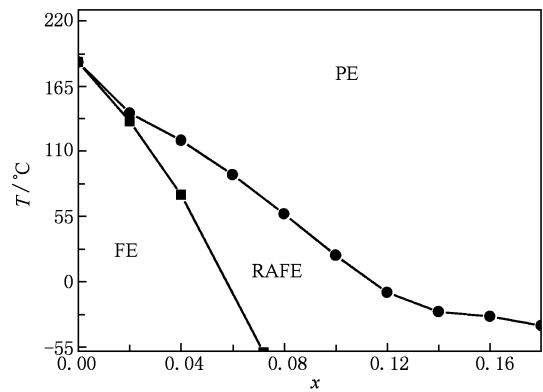


图 6  $(\text{Pb}_{1-3x/2}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$  的温度-La 含量  $x$  相图

离子共同占位的复合钙钛矿型铁电体, 其化学组成和晶体结构在纳米尺度上通常不均匀<sup>[1]</sup>. 在  $(\text{Pb}_{(1-3x/2)}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$  中,  $B$  位可同时被  $\text{Zr}^{4+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$  三个离子占据,  $A$  位则被  $\text{Pb}^{2+}, \text{La}^{3+}$  和铅空位占据, 因此在材料内部将形成不同组分的成分富集区 (cluster), 其中  $B$  位组分富 Zr 区应是反向极化的反铁电区, 而  $B$  位组分 Ti 富集区是铁电极性微区 (或微畴), 富 Sn 区是亚稳定态<sup>[17]</sup>.  $\text{La}^{3+}$  的引入在  $A$  位产生了空位, 抑制  $\text{ABO}_3$  结构中  $\text{BO}_6$  氧八面体间的耦合, 同时破坏了 Pb 孤对电子的极化有序. 在高 La 高 Ti 区, 铁电与反铁电微区之间必然存在着竞争与耦合, 这种竞争可导致材料纳米尺度的结构紊乱, 被认为是介电弛豫的物理起源<sup>[5,18]</sup>. 最近, 我们通过施加偏置电场来调控反铁电/铁电之间的稳定性, 也观察到了电场诱导的反铁电介电弛豫现象<sup>[8]</sup>. 这一系统中反铁电弛豫的机理目前尚不十分清楚, 有待进一步研究.

## 4. 结 论

采用标准的电子陶瓷工艺制备了  $(\text{Pb}_{(1-3x/2)}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$  ( $0.00 \leq x \leq 0.18$ ) 反铁电陶瓷. 系统地研究了不同频率下样品的介电温谱, 发现随 La 含量增大, 反铁电介电频率色散逐渐增强;

在高 La 区域 ( $x \geq 0.12$ ) 样品表现出典型的反铁电弛豫特征; 利用 Santos 提出的类居里 - 外斯定律对温谱数据拟合结果进一步确认在高 La 区域材料为弛豫型反铁电体. 认为反铁电与铁电态之间相互竞争与共存引起材料内部纳米尺度的结构无序是反铁电介电弛豫的物理起源, 另外,  $\text{Pb}^{2+}$  空位的形成对反铁电介电弛豫也有贡献.

- [1] Smolensky G A 1970 *J. Phys. Soc. Japan* **28** 26
- [2] Yao X, Chen Z L, Cross L E 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 3399
- [3] Viehland D, Wutting M, Cross L E 1991 *Ferroelectrics* **120** 71
- [4] Zhang L Y, Yao X 1991 *Dielectric Physics* (Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press) p487 (in Chinese) [张良莹、姚熹 1991 电介质物理 (西安: 西安交通大学出版社) 第 487 页]
- [5] Xu Z, Dai X, Li J F 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 1628
- [6] Liu P, Yang T Q, Xu Z 1998 *Chin. Sci. Bull.* **43** 961
- [7] Liu P, Yao X 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1621 (in Chinese) [刘鹏、姚熹 2002 物理学报 **51** 1621]
- [8] Liu P, Zhang D 2008 *Chin. Sci. Bull.* **53** 1755 (in Chinese) [刘鹏、张丹 2008 科学通报 **53** 1755]
- [9] Feng Y J, Xu Z, Wei X Y, Yao X 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1255 (in Chinese) [冯玉军、徐卓、魏晓勇、姚熹 2003 物理学报 **52** 1255]
- [10] Xu G Y, Wen J S, Stock C, Gehring P M 2008 *Nat. Mater.* **7** 562
- [11] Kirilov V V, Isupov V A 1973 *Ferroelectrics* **5** 3
- [12] Martirena H T, Burfoot J C 1974 *Ferroelectrics* **7** 151
- [13] Lu S G, Xu Z, Chen H, Chen Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 142905
- [14] Santos I A, Eiras J A 2001 *J. Phys. Condens. Matter.* **13** 11733
- [15] Chan W H, Xu Z, Hung T F 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 6606
- [16] Dai X H, Viehland D 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 3701
- [17] Berlincourt D 1968 *IEEE Transaction on Sonics and Ultrasonics*, Su-3, 116
- [18] Chen I W 2000 *J. Phys. Chem. Solids.* **61** 197

# Dielectric relaxation of $(\text{Pb}_{(1-3x/2)}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$ antiferroelectric ceramics induced by lanthanum doping\*

Liu Peng<sup>†</sup> Zhang Dan

(College of Physics and Information Technology, Shanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

(Received 8 February 2010; revised manuscript received 13 May 2010)

## Abstract

The  $(\text{Pb}_{(1-3x/2)}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$  (PLZST,  $0.00 \leq x \leq 0.18$ ) antiferroelectric ceramics were prepared by traditional ceramic process. The effect of La modification on phase structures, phase transition, and electrical properties of PLZST ceramics were investigated by X-ray diffraction,  $P$ - $E$  hysteresis loop and dielectric spectroscopy. With the increase of La content  $x$ , the samples at room temperature are rhombohedral ferroelectric phase ( $x \leq 0.04$ ), tetragonal antiferroelectric phase ( $\text{AFE}_t$ ,  $0.06 < x \leq 0.08$ ), and cubic phase ( $\text{PE}'_c$ ,  $x \geq 0.1$ ), respectively. The dielectric spectroscopy shows that with the increase of La content  $x$ , AFE-PE phase transformation temperature decreases, and for samples with La content  $x$  exceeding 0.12, strong dielectric frequency dispersion is observed around dielectric  $\epsilon'$  and  $\tan\delta$  peaks. The peak temperatures  $T_m$  corresponding to the maximum dielectric constant shifts to higher temperatures with the increase of frequency, indicating that PLZST antiferroelectric transform to typical relaxors. The curves of dielectrics as functions of temperatures in the PLZST systems are fitted by a modified Curie - Weiss law proposed by Santos.

**Keywords:** antiferroelectric ceramics, dielectric frequency dispersion, diffused phase transformation, dielectric relaxation

**PACS:** 77.80.-e, 77.84.-w, 77.80.Bh, 77.84.Dy

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50572059) and the Foundation of the Ministry of Education for Outstanding Young Teachers in University.

<sup>†</sup> E-mail: liupeng@snnu.edu.cn