



掺镧锆钛酸铅陶瓷电致畴变过程中的相变

杨凤娟¹, 程璇^{2,3}, 张颖^{2,3}

(1. 厦门工学院 机械与材料工程学院, 厦门 361021;

2. 厦门大学 材料学院, 厦门 361005;

3. 厦门大学 福建省特种先进材料重点实验室, 厦门 361005)

摘要: 利用原位 XRD 技术研究未极化掺镧锆钛酸铅(PLZT)铁电陶瓷在不同直流电场加载过程中(002)和(200)衍射峰峰强与电场强度的关系, 基于铁电畴取向分布的考虑, 对(002)和(200)衍射峰峰强进行定量分析。通过对原位 XRD 谱进行四方相和单斜相的分峰拟合处理, 初步探讨电场强度对铁电陶瓷电致畴变和电致相变的影响。结果表明: 对于 PLZT 试样, 在电场加载过程中除了发生电致 90°畴变外, 还可能发生从四方相到单斜相的电致相变。在不同电场强度作用下, 电致畴变与电致相变是一个相互竞争的过程, 电致畴变是主要的, 而电致相变相对减少。

关键词: 铁电陶瓷; 原位 XRD; 电致畴变; 相变

中图分类号: TB321

文献标志码: A

Phase transition of lanthanum-doped lead zirconate titanate ceramics during electric-field-induced domain switching

YANG Feng-juan¹, CHENG Xuan^{2,3}, ZHANG Ying^{2,3}

(1. College of Mechanical and Materials Engineering, Xiamen Institute of Technology, Xiamen 361021, China;

2. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

3. Fujian Key Laboratory of Advanced Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Variations of the peak intensities of (002) and (200) diffraction peaks ($I_{(002)}$, $I_{(200)}$) with the applied electric fields were studied by in-situ X-ray diffraction method during the applications of different electric fields on the unpoled lanthanum-doped lead zirconate titanate (PLZT) ceramics. Considering the distribution of domain orientation, the quantitative analyses of peak intensities of $I_{(002)}$ and $I_{(200)}$ were performed. Based on the multi-peak curve fitting to the in-situ XRD spectra, the effects of the applied electric fields on the electric-field-induced domain switching and phase transition were preliminarily discussed. The results show that the electric-field-induced 90° domain switching occurs in PLZT specimens under the applied electric fields, at the same time, the electric-field-induced phase transition from tetragonal to monoclinic could also happen. The electric-field-induced domain switching and phase transition occur competitively in different electric fields. The major process is domain switching, while the minor process is phase transition.

Key words: ferroelectric ceramics; in-situ XRD; electric-field-induced domain switching; phase transition

掺镧锆钛酸铅(PLZT)铁电材料具有优良的力电耦合效应和对外场迅疾反应的能力, 已经被广泛地应用于非易失性器件及微执行器中。但铁电陶瓷材料在经过循环往复、甚至高频交变电场周期性加载后导致

的疲劳失效严重地阻碍了其推广应用^[1-2]。掌握和了解其在外场作用下的性能退化机理, 对提高陶瓷材料使用的可靠性, 预防其失效具有重要的理论指导意义。目前, 人们普遍认为, 铁电陶瓷材料的畴变引起的结

构变化是导致材料性能衰变和破坏的主要原因。因此,掌握和了解外电场作用下的畴变规律^[3-6]成为铁电材料的研究热点之一。

但多晶陶瓷材料成分和结构的不均匀性可能导致位于准同型相界(MPB)附近的PZT材料具有复杂的相组成^[7-8]。特别是自从NOHEDA等^[9]利用高分辨同步X射线粉末衍射技术对准同型相界附近的 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (即PZT)陶瓷进行变温实验中首次发现单斜相以后,对该相区附近材料的特征和本质的研究就一直不断。但由于常温下很难出现稳定的单斜相,人们只能通过施加不同的外场(温度场^[9-12]、压力(强)场^[13-14]、电场^[15-20]、尺寸效应^[21]等)使PZT铁电材料发生相变后出现稳定的单斜相。PARK等^[15-16]利用原位X射线衍射技术研究 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 和 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 铁电单晶时就已经发现了电场引致斜方相向四方相转变的实验现象。TAN等^[17]利用改进的适用于TEM(透射电子显微镜)原位观测的电加载装置对Nb掺杂的 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ 陶瓷在不同电场作用下 $[1/2](111)_c$ 型超晶格衍射点的观察,发现在该PZT中存在低温斜方到高温斜方的电致相变,且这种电致相变是可逆的。有研究者^[18]采用热力学非线性理论和扫描探针显微术(SPM)对外加电场作用下 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ 铁电薄膜的相变进行研究,发现在没有施加外电场时,PZT薄膜处为单斜相,随着外加电场的增大,PZT薄膜从单斜相转变为四方相。由于PZT块体试样与TEM实验所采用的减薄试样^[17]和SPM观察所采用的薄膜试样^[18]所受的力/电边界条件不同,在块体材料中是否会出现上述电致相变还有待证实。COHEN等^[19]基于第一性原理计算了基态下 BaTiO_3 在 $[001]$ 方向的电场作用下自发极化的最佳旋转路径。BELLAICHE等^[20]利用第一性原理计算了有限温度(50 K)下四方 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})\text{O}_3$ 和斜方 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 分别在 $[111]$ 方向和 $[001]$ 方向电场作用下自发极化旋转路径。因此,MPB附近的铁电材料在外电场作用下,可能同时存在电畴的翻转和相结构的变化。目前,从实验上对准同型相界附近的多晶铁电陶瓷PZT电致相变的研究还鲜见报道。HSIA等^[4-5]通过对PZT陶瓷材料在不同直流电场和交流电场作用下XRD谱变化的研究指出该材料可能存在从斜方相或单斜相到四方相的电致相变。由于缺乏系统的实验数据,上述研究无法确定具体的相变类型。

本文作者采用自制的电加载装置,对未极化PLZT试样按不同的加载顺序施加不同的直流电场强度,并在电场作用下进行原位XRD测试,初步研究了(002)和(200)衍射峰峰强与外加电场强度的关系,试图探讨

电致畴变中观察到的相变现象和确定相应的相变类型。

1 实验

采用江西景德镇景华无线电器材厂提供的PLZT铁电陶瓷材料,Zr与Ti摩尔比为52/48,La和Nb的掺杂量约3%(质量分数),试样尺寸为 $0.5\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 12\text{ mm}$,在 $10\text{ mm}\times 12\text{ mm}$ 两个表面分别镀上Au电极(XRD测试时的观察面)和Ag电极(见图1(a))。为了实现外加电场下畴变的原位观测,同时防止高电压下两电极间发生表面放电,影响实验观测和设备安全,对试样两边电极进行去边处理以达到绝缘保护的目。

原位XRD测试在日本理学公司生产的Rigaku D/Max-RC衍射仪上进行,工作电压为40 kV,电流为40 mA。通过晶体结构精修得到PLZT试样的空间群为 $P4mm$ 的四方相结构, $a=4.0175\text{ \AA}$, $c=4.0923\text{ \AA}$, $c/a=1.0186$ 。利用如图1(a)所示的原位电加载装置,对试样施加不同的直流电场强度(E_A),加载顺序分别为: E_A : $0\rightarrow 2000$, $2000\rightarrow 0$, $0\rightarrow -2000$, $-2000\rightarrow 0$, $0\rightarrow 2000\text{ V/mm}$,在每个 E_A 加载下分别进行XRD测试,扫描范围为 $43^\circ\leq 2\theta\leq 45.5^\circ$,扫描速度为 $0.5^\circ/\text{min}$ 。

2 实验结果

图1(b)所示为未极化PLZT试样在 E_A 从0变化到 2000 V/mm 加载过程中(002)和(200)衍射峰的原位XRD谱。可以看到,随着 E_A 的增加,(002)峰强逐渐增强,而(200)峰强则逐渐减弱,特别是当 E_A 达到或超过材料的矫顽场($E_C=800\text{ V/mm}$)时,两个衍射峰峰强随 E_A 改变的相对变化趋势更明显。在电场加载顺序分别为 2000 到 0 V/mm 、 0 到 -2000 V/mm 、 -2000 到 0 V/mm 和 0 到 2000 V/mm 时得到的原位XRD谱也能观察到相应的(002)和(200)衍射峰峰强随着 E_A 变化的现象。

对于四方相的PLZT铁电陶瓷材料,(002)峰强($I_{(002)}$)反映了垂直于试样观察面的电畴含量(c 畴);而(200)峰强($I_{(200)}$)反映了平行于试样表面的电畴含量(a 畴)^[4-6]。由于XRD无法区分极化方向相反的铁电畴(c 畴与 c^* 畴或 a 畴与 a^* 畴)^[22],即无法判断 180° 畴结构,因此, $I_{(002)}$ 与 $I_{(200)}$ 的变化只能反映 c 畴与 a 畴的变化,即 $a(a^*)\leftrightarrow c(c^*)$ 的 90° 畴变^[4-6]。为了定量分析铁电 $c(c^*)$

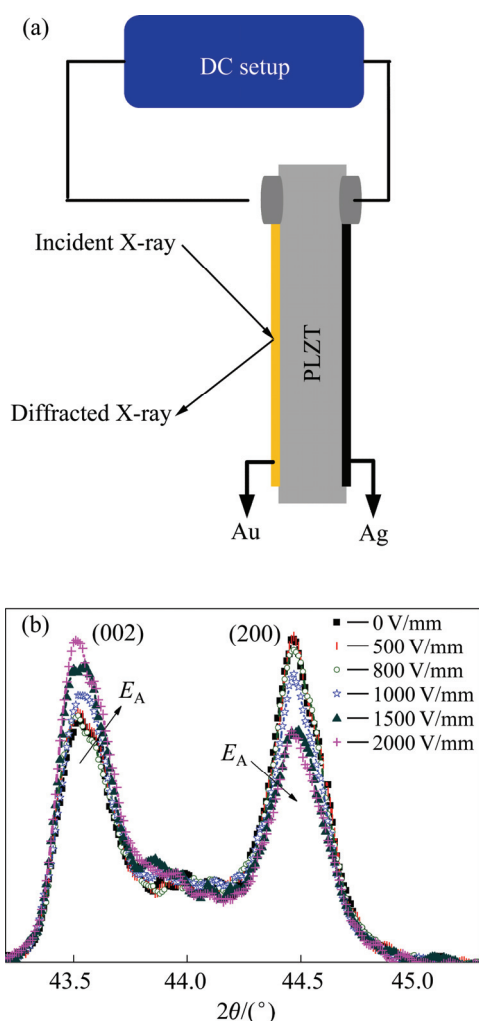


图 1 原位 XRD 实验装置示意图及未极化 PLZT 试样在 E_A 从 0→2000 V/mm 作用下的原位 XRD 谱

Fig. 1 Sketch of in-situ XRD setup(a) and in-situ XRD patterns of unpoled PLZT at E_A from 0 to 2000 V/mm(b)

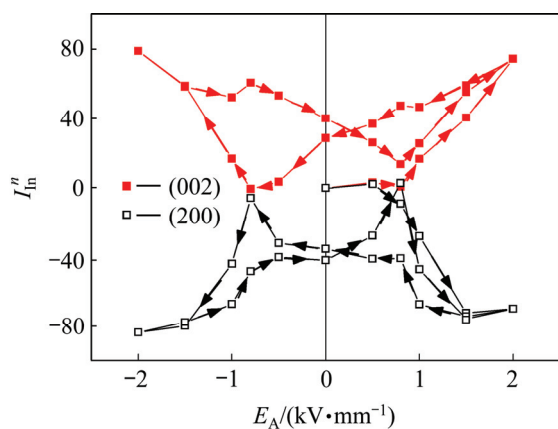


图 2 归一化处理后 PLZT 未极化试样(002)和(200)衍射峰峰强随 E_A 的变化曲线

Fig. 2 Variations of normalized intensities of (002) and (200) diffraction peaks with E_A for unpoled PLZT specimens

畴和 $a(a^*)$ 畴的含量, 将直流电场按 $E_A=0 \rightarrow 2000$, $2000 \rightarrow 0$, $0 \rightarrow -2000$, $-2000 \rightarrow 0$, 以及 $0 \rightarrow 2000$ V/mm 顺序分别加载后得到一系列原位 XRD 谱所对应的 $I_{(002)}$ 与 $I_{(200)}$ 值, 分别与未加载时谱图的 $I_{(002)}$ 与 $I_{(200)}$ 值相减, 得到归一化峰强(I_{in}^n)结果如图 2 所示。由图 2 可见, 当 E_A 完成从 $0 \rightarrow 2000 \rightarrow 0 \rightarrow -2000 \rightarrow 0 \rightarrow 2000$ V/mm 的加载循环时, (002) 和 (200) 的峰强均随 E_A 呈现出典型的蝶形曲线变化规律, 说明铁电材料在不同外加电场作用下发生了不同程度的电致 90° 畴变, 铁电畴的极化方向逐渐从未极化时的随机取向翻转到与电场一致的方向。

3 分析与讨论

值得注意的是, 上述关于铁电体 90° 畴变行为的微观描述只是基于试样表面, 且只包含沿垂直试样表面方向的 c 畴和平行方向的 a 畴这一假设, 而实际多晶陶瓷材料往往是由各种取向的铁电畴组成, 即使在电场作用下, 受晶胞对称性约束仍无法使材料实现理想单畴化。因此, 考虑到铁电畴取向分布的情况, XRD 谱中 (002) 和 (200) 衍射峰所包围的总面积 ($\int A$, 其中 A 为衍射峰面积) 代表在 X 射线扫描区域内所有取向铁电畴的总量, 包括所有与试样表面平行方向或垂直方向呈 45° 夹角以内的铁电畴取向之和, 计算得到 $\int A$ 值在不同直流电场加载下(实线)的变化如图 3 所示。铁电畴总量的变化值 $\Delta(\int A)$ 小于 5%, 在误差允许的范围内, 可以认为在电场加载过程中 PLZT 的 $\int A$ 保持不变。

四方相 PLZT 铁电陶瓷在发生 90° 畴变或 180° 畴变时, 铁电畴发生 $a(a^*) \leftrightarrow c(c^*)$ 或 $a(c) \leftrightarrow a^*(c^*)$ 的翻转, 理论上 $a(a^*)$ 畴和 $c(c^*)$ 畴含量的总和, 即 $I = I_{(002)} + I_{(200)}$ 不发生变化。将不同直流电场作用下的原位 XRD 谱图所对应的 (002) 和 (200) 峰强值求和, 得到 I_{in} (实线) 并作为图 3 中。结果发现, 不同 E_A 加载过程得到 I_{in} 值的变化量超过 10%, 表明在外加电场作用过程中, a 畴的减小量并不等于 c 畴的增加量, 或者 a 畴的增加量不等于 c 畴的减小量。而由以上分析可知, 在电场加载过程中 $\int A$ (实线) 基本不变, 即所有取向铁电畴总量基本保持不变, 表明在 E_A 加载过程中不仅仅只发生了四方 90° 畴变或 180° 畴变, 可能还存在其他与电场有关的效应。为了考察这种效应, 在施加直流电场后撤掉电场, 再进行 XRD 测试, 得到 $\int A$ 和 I_{out} 如图 3 中虚线所示。撤掉电场后的 $\int A$ (虚线) 也基本不变, 且 I_{out} 的变化范围明显小于 I_{in} 的, 可以认为 a 畴的减小量或增加量近似等于 c 畴的增加量或减小量, 说明在

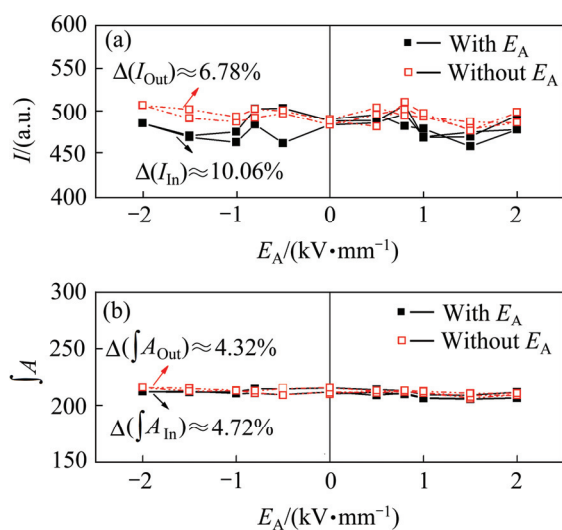


图 3 未极化 PLZT 试样 XRD 谱积分面积($\int A$)和总峰强($I=I_{(002)}+I_{(200)}$)在不同直流电场加载下(黑色实线)和撤掉电场后(红色虚线)的变化

Fig. 3 Sum intensity ($I=I_{(002)}+I_{(200)}$) and variations in integrated area ($\int A$)(b) of XRD patterns for unpoled PLZT specimens during application of E_A (solid black lines) and after removal of E_A (dashed red lines)

E_A 加载过程中产生的另一效应在撤掉电场后基本消失, 即该效应基本可逆。

为了探讨引起上述效应的原因, 注意到位于准同型相界(MPB)附近的 PLZT 材料可能具有四方相 T 、斜方相 R 和单斜相 M 共存的复杂结构。第一性原理计算结果^[18-19]表明, 在电场作用下, PLZT 铁电陶瓷可能出现四方相 T 、斜方相 R 和单斜相 M , 这意味着不同电场作用可能导致四方相 T 、斜方相 R 和单斜相 M 的变化, 即发生电致相变。因此, 通过假设未极化 PLZT 试样为四方相和斜方相或者单斜相共存, 对 XRD 全谱进行结构精修, 分别得到四方相 T 和斜方相 R 共存或四方相 T 和单斜相 M 共存的精修结果, 如图 4 所示。图中红实线为实测结果, 蓝实线为精修结果, 上方绿色短线表示四方相 T 的标准峰位, 蓝色短线表示斜方相 R 或单斜相 M 的标准峰位。插图中特别给出了 43°~46°的(002)和(200)衍射峰的实测和精修结果对比。

通过比较 4(a)的两套标准峰位发现, 除了四方相 T 的位置外, 斜方相 R 在其他位置上还会出现谱峰, 显然, 实测 XRD 谱中没有出现四方相以外多余的谱峰, 且对 43°~46°的谱图放大可以明显看出, 精修结果里出现了一个斜方相的峰(蓝实线), 这与实测结果(红实线)不符。比较图 4(b)的结果发现, 四方相 T 和单斜相 M 的谱峰基本重叠, 其他位置上未出现多余谱

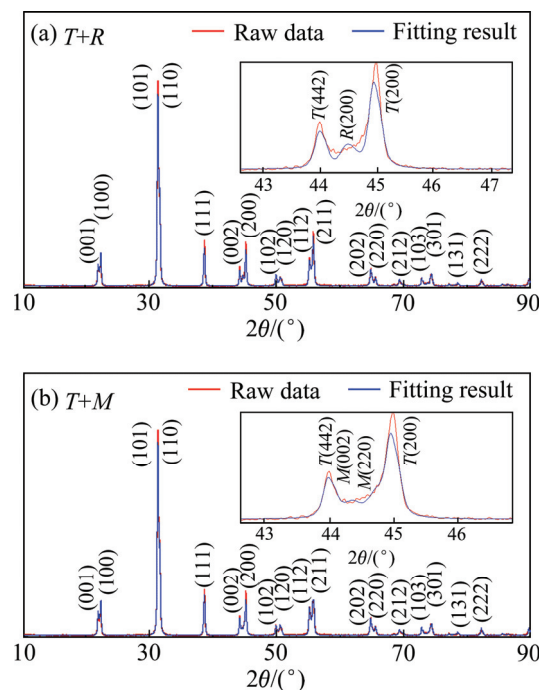


图 4 未极化 PLZT 试样的 XRD 谱精修结果

Fig. 4 Rietveld XRD patterns of unpoled PLZT specimens: (a) Mixture of tetragonal and rhombohedral phases; (b) Mixture of tetragonal and monoclinic phases

峰, 该精修结果与实测 XRD 谱匹配较好, 且对 43°~46°的谱图放大也可以看出, 精修结果与实测结果吻合较好。因此, PLZT 试样的晶相由四方相 T 和单斜相 M 混合组成。

为了进一步考察在不同 E_A 加载下共存相的变化, 作为对 Voigt 线形的一种近似, 选用 Gaussian 和 Lorentzian 的线性组合函数

$$y = y_0 + \sum_{i=1}^n \left\{ A_i \left[\mu_i \cdot \frac{2}{\pi} \frac{w_i}{4(x-x_{ci})^2 + w_i^2} + (1-\mu_i) \cdot \frac{\sqrt{4 \ln 2 / \pi}}{w_i} \cdot \exp \left(-4 \ln 2 \frac{(x-x_{ci})^2}{w_i^2} \right) \right] \right\} \quad (1)$$

式中: A_i 表示强度因子, w_i 表示半峰宽, x_{ci} 表示峰位置, μ_i 表示 Lorentz 和 Gauss 的比例系数。

对 43°~46°之间的 XRD 谱进行分峰拟合处理。由于在 43°~46°之间有 $T(002)$ 、 $M(002)$ 、 $M(220)$ 和 $T(200)$ 4 个谱峰, 则 $n=4$ 。式(1)中右边第一项表示背景函数, 第二项表示各 XRD 谱峰之和。在实验中发现, XRD 谱的背景基线很平, 在拟合中选用常数背景项, 即 $y_0=C$ 。由此得到 XRD 谱的分峰拟合结果如图 5 所示。由此可知, 采用四峰位 Gaussian-Lorentzian 线性混合函数能较好地拟合所观察到的实验结果, 但各谱峰均出现

展宽和互相重叠,特别是 $M(002)$ 和 $M(220)$ 两个谱峰展宽和重叠现象更严重。

图6(a)所示为拟合得到的各谱峰的积分与 E_A 的关系。可以看出,四方相 $T(002)$ 和 $T(200)$ 谱峰的积分面

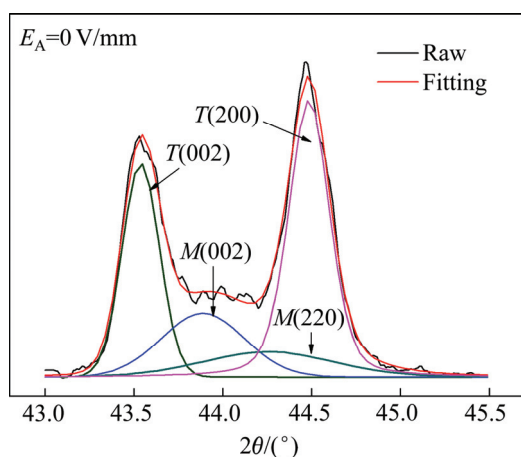


图5 未极化 PLZT 试样的 XRD 谱分峰拟合结果

Fig. 5 Fitting results of XRD pattern for unpoled PLZT specimen

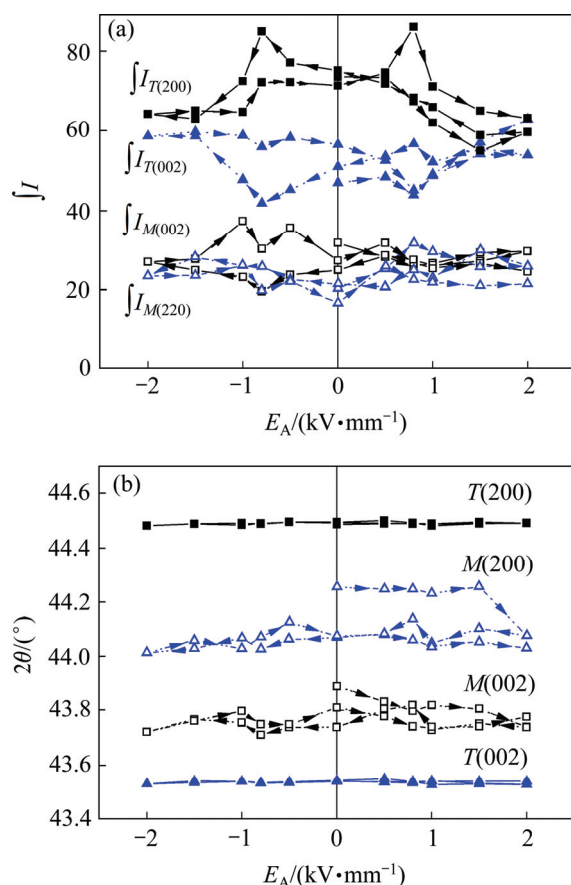


图6 基于图5拟合得到的各谱峰的积分强度和拟合峰位随 E_A 的变化曲线

Fig. 6 Variations of integrated intensity(a) and fitting peak position(b) based on Fig. 5 with E_A

积 $\int I_{T(002)}$ 和 $\int I_{T(200)}$ 随 E_A 的变化仍呈现典型的蝶形曲线变化规律,表明该试样在 E_A 加载过程中发生了典型的电致 90° 畸变,而单斜相 $M(002)$ 和 $M(220)$ 谱峰的积分面积 $\int I_{M(002)}$ 和 $\int I_{M(220)}$ 随 E_A 的变化则无明显规律。计算结果表明,不同电场下的积分面积 $\int I_{T(002)}$ 和 $\int I_{T(200)}$ 之和不为常数,而由图3可见,积分总面积 $\int A$ 不随外加电场变化,这说明在外电场作用下试样中发生了四方相 $T \leftrightarrow$ 单斜相 M 的相变。显然,电致相变与电致畸变是一个相互竞争的过程,但比较图6(a)中的 $\int I_{T(002)}$ 、 $\int I_{T(200)}$ 、 $\int I_{M(002)}$ 和 $\int I_{M(220)}$ 这4条回线可以看出,在电加载过程中, $\int I_{T(002)}$ 和 $\int I_{T(200)}$ 的变化显著,而 $\int I_{M(002)}$ 和 $\int I_{M(220)}$ 的变化相对平缓,说明在这过程中电致畸变是主要的,而电致相变相对较少。在图6(b)中给出峰位随 E_A 的变化。可以看出,四方相 $T(002)$ 和 $T(200)$ 谱峰的位置基本保持不变,这主要是由于在外加电场作用下四方相结构的晶面间距不发生变化;而单斜相 $M(002)$ 和 $M(220)$ 谱峰的位置随 E_A 呈较明显的变化,这是由于在外加电场作用下单斜相 M 的自发极化方向可取(110)面内从[001]到[111]方向之间任意方向^[10, 23],这导致相应的晶面间距发生变化,从而引起谱峰位置发生变化。

4 结论

1) 未极化 PLZT 试样在电场加载过程中除了发生电致 90° 畸变外,还可能发生从四方相 T 到单斜相 M 的电致相变。

2) 在外加直流电场作用下,四方相 $T(002)$ 和 $T(200)$ 谱峰的位置基本保持不变,其积分面积均随 E_A 显示出典型的蝶形曲线变化规律,而单斜相 $M(002)$ 和 $M(220)$ 谱峰的位置和积分面积均随 E_A 的变化而变化。

REFERENCES

- [1] 杨卫. 力电失效学[M]. 北京: 清华大学出版社, 2001: 20-34.
YANG Wei. Mechatronic reliability[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2001: 20-34.
- [2] 邓启煌, 王连军, 王宏志, 江莞. 锆钛酸铅陶瓷在力电耦合场下疲劳性能的评价[J]. 无机材料学报, 2012, 27(4): 358-362.
DENG Qi-huang, WANG Lian-jun, WANG Hong-zhi, JIANG Wan. Evaluation of fatigue of the lead zirconate titanate ceramics under electro-mechanical coupling field[J]. Journal of Inorganic Materials, 2012, 27(4): 358-362.
- [3] ZHANG Sa, CHENG Xuan, ZHANG Ying. In-situ Raman

- observation on crack tips of Vickers indent in PLZT ceramics[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(10): 2259–2263.
- [4] LIU M, HSIA K J, SARDELA M R. In situ X-ray diffraction study of electric-field-induced domain switching and phase transition in PZT-5H[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88(1): 210–215.
- [5] LIU M, HSIA K J. Locking of electric-field-induced non-180° domain switching and phase transition in ferroelectric materials upon cyclic electric fatigue[J]. Applied Physics Letters, 2003, 83(19): 3978–3980.
- [6] 杨凤娟, 程璇, 张颖. 电疲劳对掺镧锆钛酸铅陶瓷电致畴变行为的影响[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(3): 292–299. YANG Feng-juan, CHENG Xuan, ZHANG Ying. Effect of electric fatigue on electric-induced domain switching for lanthanum-doped lead zirconate titanate ceramics[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2015, 43(3): 292–299.
- [7] ANDRYUSHINA I N, REZNICHENKO L A, SHILKINA L A, ANDRYUSHIN K P, DUDKINA S I. The PZT system ($\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 1.0$): The real phase diagram of solid solutions (room temperature) (Part 2)[J]. Ceramics International, 2012, 39(2): 1285–1292.
- [8] HEITMANN A A, ROSSETTI G A. Thermodynamics of ferroelectric solid solutions with morphotropic phase boundaries[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97(6): 1661–1685.
- [9] NOHEDA B, COX D E, SHIRANE G, GONZALO J A, CROSS L E, PARK S E. A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ solid solution[J]. Applied Physics Letters, 1999, 74(14): 2059–2061.
- [10] SRIVASTAVA G, GOSWAMI A, UMARJI A M. Temperature dependent structural and dielectric investigations of $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ solid solution at the morphotropic phase boundary[J]. Ceramics International, 2013, 39(2): 1977–1983.
- [11] ANDRYUSHIN I N, REZNICHENKO L A, SHILKINA L A, ANDRYUSHIN K P, DUDKINA S I. The PZT system ($\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 1.0$): High temperature X-ray diffraction studies. Complete x - T phase diagram of real solid solutions (Part 3)[J]. Ceramics International, 2013, 39(3): 2889–2901.
- [12] 张飒, 刘莹, 刘怡萱, 程璇, 张颖. 原位 Raman 光谱技术研究 PLZT 铁电陶瓷相变[J]. 无机材料学报, 2014, 29(4): 399–404. ZHANG Sa, LIU Ying, LIU Yi-xuan, CHENG Xuan, ZHANG Ying. Phase transitions in PLZT ceramics observed by In-situ Raman spectroscopy[J]. Journal of Inorganic Materials, 2014, 29(4): 399–404.
- [13] KYUNG Ho-Cho, CHANG Eui-Seo, YOON Soo-Choi, YOUNG Ho-Ko, KWANG Joo-Kim. Effect of pressure on electric generation of PZT(30/70) and PZT(52/48) ceramics near phase transition pressure[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(2): 457–463.
- [14] 袁真, 张少鹏, 靳常青, 王晓慧. $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 陶瓷的高压拉曼光谱研究[J]. 高压物理学报, 2015, 29(2): 95–98. YUAN Zhen, ZHANG Shao-peng, JIN Chang-qing, WANG Xiao-hui. Raman spectroscopy studies of nanocrystalline lead zirconate titanate as functions of high pressure[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2015, 29(2): 95–98.
- [15] PARK S E, SHROUT T R. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals[J]. Journal of Applied Physics, 1997, 82(4): 1804–1811.
- [16] DURBIN M K, JACOBS E W, HICKS J C, PARK S E. In situ X-ray diffraction study of an electric field induced phase transition in the single crystal relaxor ferroelectric, 92% $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -8% PbTiO_3 [J]. Applied Physics Letters, 1999, 74(19): 2848–2850.
- [17] QU W, TAN X, YANG P. In situ transmission electron microscopy study on Nb-doped $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ ceramics[J]. Microscopy Research and Technique, 2009, 72: 216–222.
- [18] 吕业刚, 梁晓琳, 龚跃球, 郑学军, 刘志壮. 外加电场对铁电薄膜相变的影响[J]. 物理学报, 2010, 59(11): 8167–8171. LÜ Ye-gang, LIANG Xiao-lin, GONG Yue-qiu, ZHENG Xue-jun, LIU Zhi-zhuang. Effect of external electric field on phase transitions of ferroelectric thin films[J]. Acta Physica Sinica, 2010, 59(11): 8167–8171.
- [19] FU H, COHEN R E. Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics[J]. Nature, 2000, 403: 281–283.
- [20] BELLAICHE L, GARCIA A, VANDERBILT D. Electric-field induced polarization paths in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ alloys[J]. Physical Review B, 2001, 64: 060103.
- [21] ZHENG M P, HOU Y D, ZHU M K, ZHANG M, YAN H. Shift of morphotropic phase boundary in high-performance fine-grained PZN-PZT ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34(10): 2275–2283.
- [22] JAMES R W. The optical principles of the diffraction of X-rays[M]. London: George Bell & Sons, 1959: 33.
- [23] NOHEDA B, COX D E, SHIRANE G, GUO R, JONES B, CROSS L E. Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ [J]. Physical Review B, 2001, 63: 014103.

(编辑 龙怀中)