

文章编号: 1004-0609(2005)11-1806-05

PLZST 单晶的弛豫结构相变^①

李 强, 钱文斌, 薛丽红, 甄西合, 王 琳
(清华大学 化学系, 北京 100084)

摘 要: 采用复合助熔剂技术, 生长了完整、尺寸为 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的锆钛锡酸铅镧 (简称 PLZST) 单晶。X 射线衍射分析结果表明: 晶体属四方晶系结构, 晶格常数为: $a = b = 4.062\text{ nm}$, $c = 4.106\text{ nm}$ 。Raman 光谱分析确定了 PLZST 单晶的结构相变温度为 $175\text{ }^{\circ}\text{C}$, 且其顺电-反铁电相变为可逆相变, 具有弛豫特性。通过高分辨透射电镜 (HRTEM) 分析了晶体的微观结构, 讨论了 PLZST 单晶的弛豫相变规律和相变行为。

关键词: 锆钛锡酸铅镧; 弛豫反铁电单晶; 结构相变

中图分类号: TQ 174

文献标识码: A

Growth and relaxation phase transition of PLZST single crystal

LI Qiang, QIAN Wen-bin, XUE Li-hong, ZHEN Xi-he, WANG Lin
(Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Lead lanthanum zirconate titanate stannate (PLZST) perovskite single crystal with size of $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ was grown by a flux method. X-ray diffraction analysis shows that the single crystal is tetragonal system and crystal parameters obtained are $a = b = 4.062\text{ nm}$ and $c = 4.106\text{ nm}$. The phase transformation temperature from tetragonal system to cubic system is $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ measured by Raman spectrum and the transition is reversal. The mechanism of this phase transition was explained based on the HRTEM analysis.

Key words: PLZST; relaxor antiferroelectric single crystal; structural phase transition

具有复合钙钛矿结构的锆钛锡酸铅镧 (PLZST) 由于其良好的性质近几年来受到人们的广泛关注和研究。其反铁电-铁电相变所引起的电致伸缩率超过 0.87% , 是已知陶瓷材料中最高的, 且响应时间短, 因而在微位移致动器、机敏材料与器件等方面有着广阔的应用前景^[1, 2]。迄今为止, 国内外对 PLZST 多晶陶瓷的制备与应用进行了广泛的研究^[3~8], 但是由于陶瓷本身的性质使其应用受到很大的限制。而一些类似的材料, 如 PMN-PT^[9~13]、PZNT^[14] 等, 其单晶材料展现了更好的性质及巨大的应用空间, 而关于 PLZST 单晶的研究

除了本课题组的工作之外, 未见其他相关报道。

对于 PLZST 含铅的复杂组分体系, 采用常规的氧化物合成技术, 易造成高温条件下的铅组分挥发, 导致体系的组分偏离和环境污染。针对这一问题, 采用化学共沉淀技术, 成功地解决了 PLZST 合成过程中组分偏离和焦绿石相的干扰, 在低温下合成了具有复合钙钛矿结构的 PLZST 弛豫反铁电相^[15, 16]。同时, 由于具有钙钛矿结构的 PLZST 晶体是非一致熔融化合物, 在没有达到熔点之前就已经分解, 只有采用助熔剂使其能在低于分解温度条件下进行晶体生长。本研究组采用 $\text{PbO-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50272030); 国家高技术研究发展计划资助项目(2002AA325060)

收稿日期: 2005-07-15; 修订日期: 2005-08-20

作者简介: 李 强(1963-), 男, 教授, 博士

通讯作者: 李 强, 教授; 电话: 010-62781694; E-mail: qiangli@mail.tsinghua.edu.cn

复合助熔剂, 生长出完整、尺寸为 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的锆钛锡酸铅镧 (PLZST) 反铁电单晶。采用 X 射线衍射分析确定了该晶体为四方晶系结构, 晶格常数为: $a = b = 4.062\text{ nm}$, $c = 4.106\text{ nm}$; 通过 Raman 光谱分析, 测定 PLZST 单晶的相变温度为 $175\text{ }^{\circ}\text{C}$, 且其顺电-反铁电相变为可逆相变, 具有弛豫特性。借助高分辨透射电镜 (HRTEM) 分析了晶体的微观结构, 讨论了 PLZST 单晶的弛豫相变起因和相变规律。

1 实验

PLZST 单晶是从 $\text{PbO-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 助熔剂中生长出来的^[17]。首先, 通过固相反应法制备 PLZST 粉末。按化学计量比 $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.66}\text{Ti}_{0.07}\text{Sn}_{0.27})\text{-O}_3$ 称量分析纯的 PbO , La_2O_3 , ZrO_2 , SnO_2 , TiO_2 原料, 球磨均匀, 将混合物在 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结 2 h, 合成具有钙钛矿结构的 PLZST 粉体。将合成的粉体和助熔剂混合均匀, 置于铂坩埚内, 于 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 12 h。然后以 $1\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ 的速度缓慢降到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 之后迅速冷却至室温。采用稀醋酸和过氧化氢混合液将 PLZST 单晶从熔体中分离出来。

采用 X 射线衍射仪 (D8 ADVANCE, Brüker, German, $\text{Cu K}\alpha$) 测量了晶体的相结构。采用 Raman 散射光谱仪 (JY-T64000, France) 测量了晶体的居里温度。用高分辨透射电镜 (High-resolution transmission electron microscope, HRTEM, TECNAI F20) 观察 PLZST 单晶的微观结构。

2 结果与讨论

采用助熔剂法生长出来的 PLZST 晶体主要集中在熔体的表面和与铂坩埚接触的地方, 晶体的颜色为浅黄色, 尺寸大多为 $1\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$, 目前, 最大的完整晶型的晶体可达到 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 。图 1 所示为采用助熔剂法生长的 PLZST 单晶照片。

X 射线衍射分析结果如图 2 所示, 由图可以看出, PLZST 具有单一的钙钛矿结构。经计算, 其晶胞参数为 $a = b = 4.062\text{ nm}$, $c = 4.106\text{ nm}$ 。

从 X 射线衍射谱可以看出, PLZST 单晶的 (001) 和 (100) 面的 X 射线衍射散射角几乎一样, 且 PLZST 单晶体积很小, 这就给其定向带来了困难, 通过对 PLZST 单晶生长机理的研究发现, (001) 面

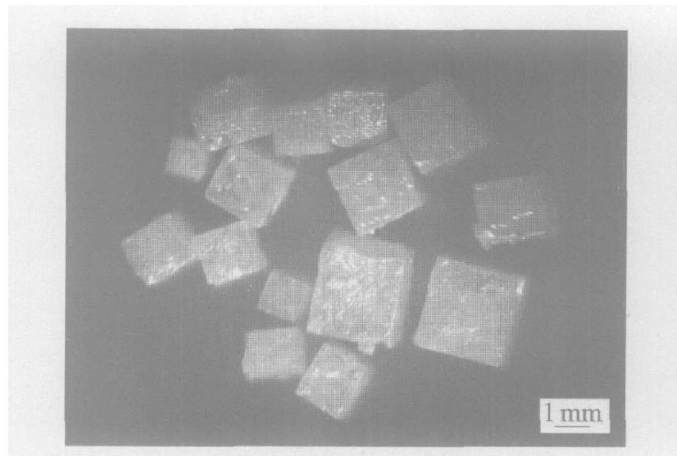


图 1 PLZST 晶体照片

Fig. 1 Photo of PLZST single crystals

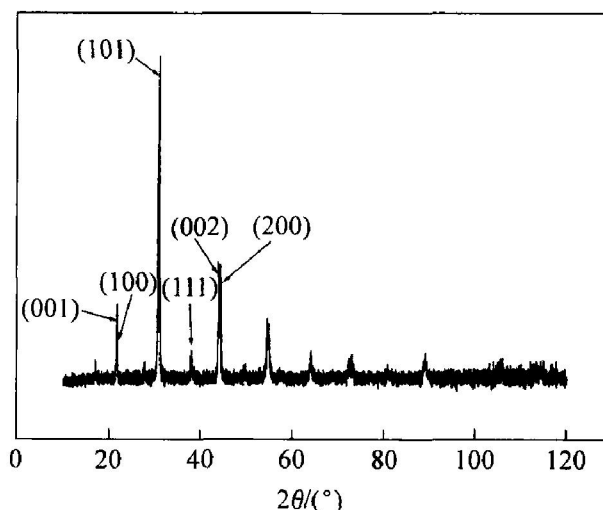


图 2 PLZST 单晶的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of PLZST single crystal

为 PLZST 单晶的显露面, 通过测量其 3 个面的 Raman 光谱, 由其振动模式的差别判断出 (001) 面, 图 3 所示为 3 个面的 Raman 光谱及偏振散射。从图中可以看出, c 面即是 (001) 面。X 射线衍射谱进一步验证了这一结论 (图 4)。图 5 所示为 (001) 面的形貌图。

基于 (001) 面, 采用变温 Raman 光谱测量了 PLZST 单晶的居里温度。图 6(a) 所示为 PLZST 晶体 (001) 面的 Raman 光谱随温度变化的情况。由图中可以看出, 波数为 100 cm^{-1} 附近的峰相对强度随温度逐渐减弱, 到 $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ 完全消失, 显示晶体由四方相转变为立方相, 并表现出弛豫相变的特征。而图 6(b) 所示为 PLZST 晶体立方相于 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 10 min 后, 降温到 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后的 Raman 光谱, 从图中可以看出, 谱线几乎与 $16.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的完全一致, 表明 PLZST 晶体的相变是完全可逆的。

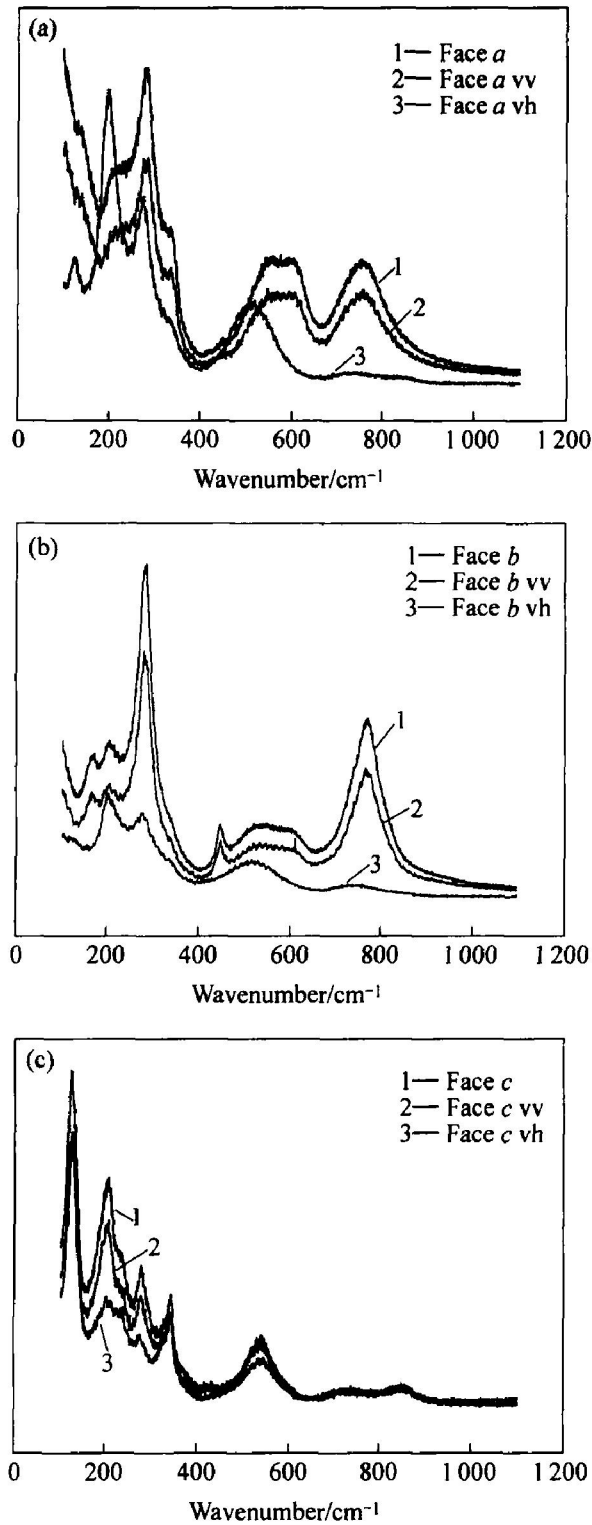


图 3 3 面的散射及偏振散射
Fig. 3 Scattering and polarized scattering diagrams of face a(a), b(b) and c(c)

对于 PLZST 单晶的弛豫现象可以从 Smolenskii 等基于复合离子随机分布现象提出的成分起伏理论来理解。该理论认为：单晶不同离子随机占据等同晶位，从而产生了微观浓度与整体宏观浓度相异的微区。组成各异的微区具有略有不同的居里温度，宏观上产生宽化的相变温区，其宽度取决于组

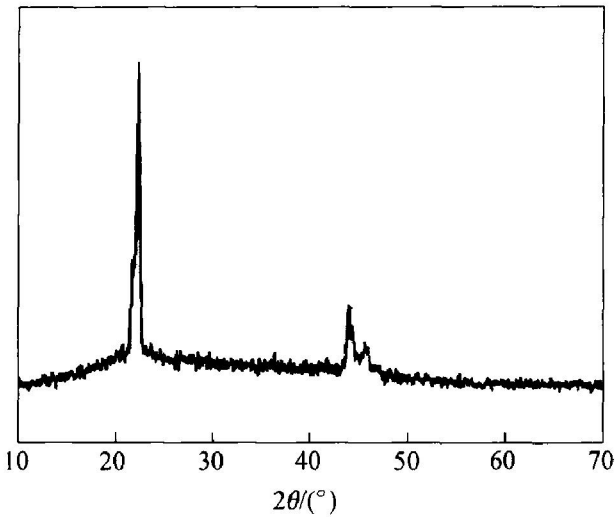


图 4 (001) 面 X 射线衍射谱
Fig. 4 XRD pattern at (001) plane

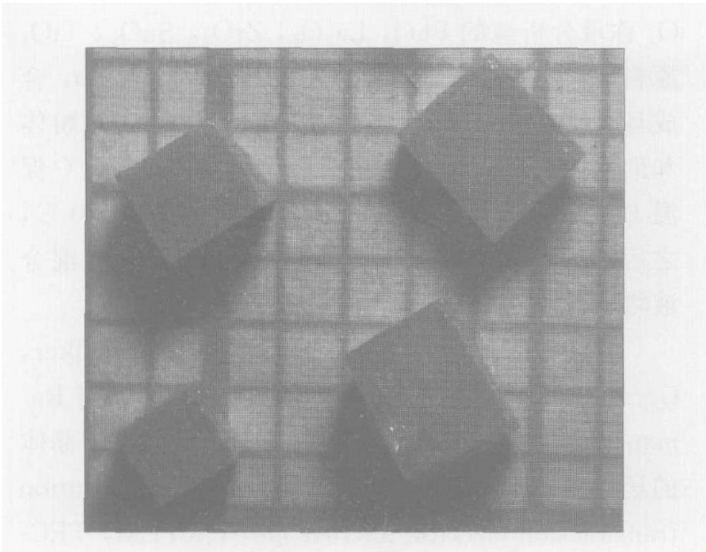


图 5 PLZST 单晶(001) 面的形貌图
Fig. 5 Photo of (001) face in PLZST single crystal

成起伏程度及居里温度对组成变化的敏感度。
采用 HRTEM，实验中对 PLZST 单晶的微区进行了测量，结果如图 7 所示，从图中可以看出，PLZST 单晶在微区存在两种结构，铁电三方相和反铁电四方相，即 PLZST 单晶在微区存在成分的差别，由此产生了弛豫相变。

3 结论

- 1) 用助熔剂法成功的生长出了 PLZST 单晶，其最大尺度可达到 2 mm × 2 mm × 2 mm，呈浅黄色。
- 2) 单晶为单一的钙钛矿结构，晶胞参数为 $a=$

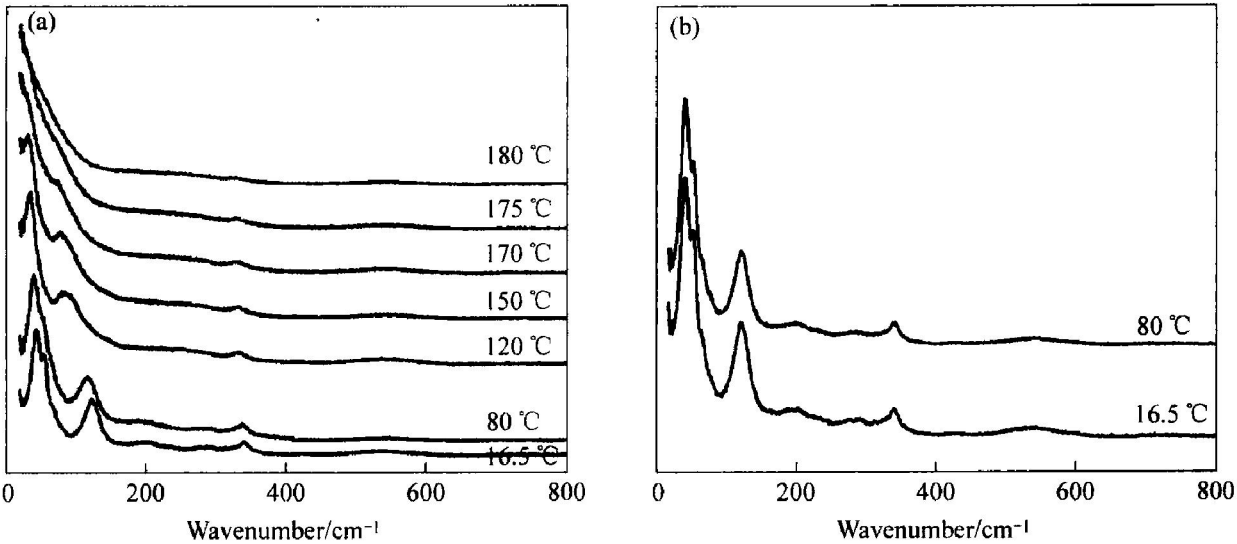


图 6 不同温度下 PLZST 晶体的 Raman 光谱

Fig. 6 Raman spectra of PLZST at different temperatures

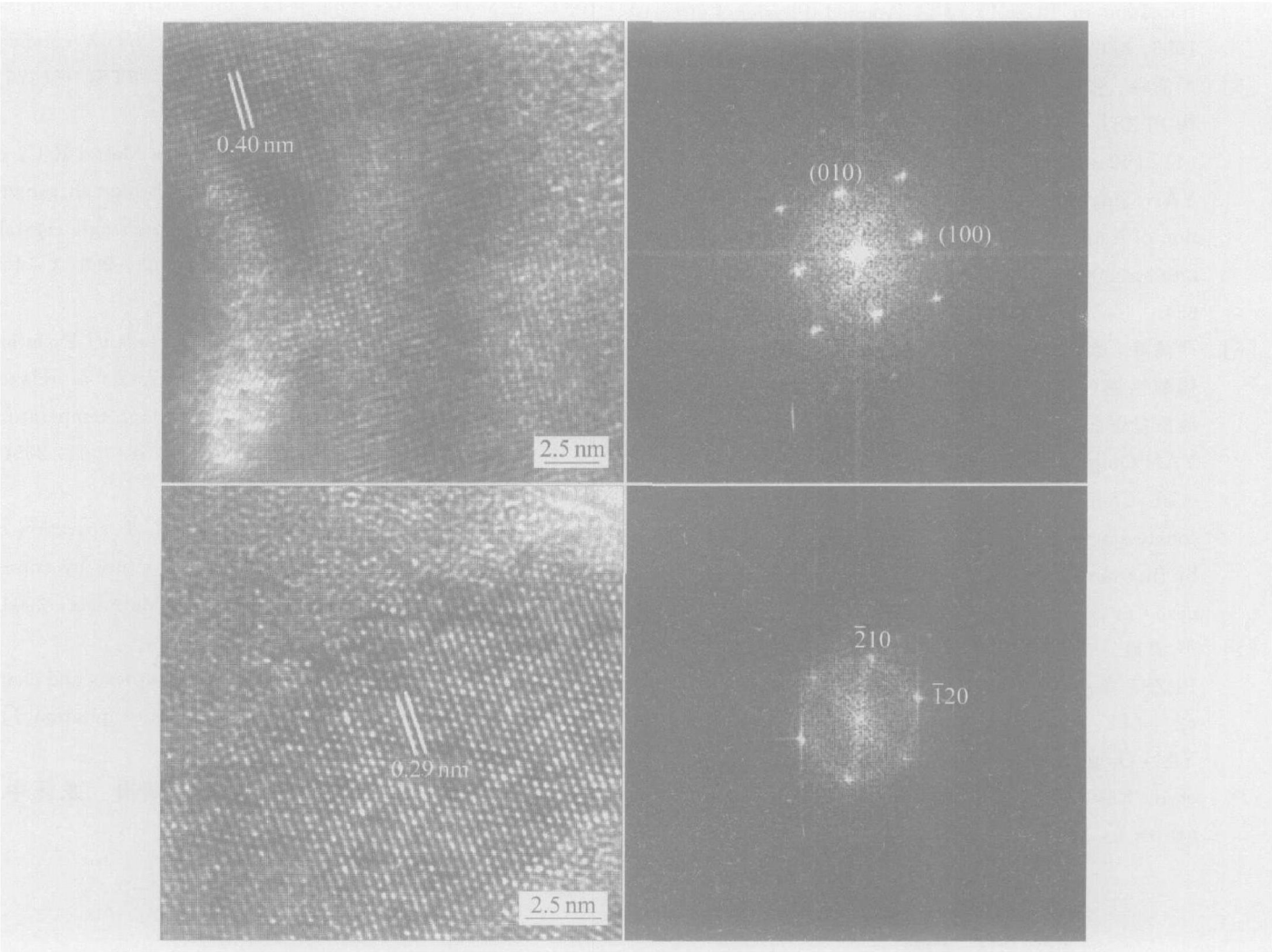


图 7 HRTEM 测试结果

Fig. 7 Analysis with HRTEM

$b=4.062\text{ nm}$, $c=4.106\text{ nm}$ 。

3) PLZST 单晶的居里温度在 175 °C 左右, 且其相变是可逆的。

4) PLZST 单晶结构中存在铁电三方极性微区, 这些微区的存在使得 PLZST 单晶具有弛豫特性。

REFERENCES

- [1] Pan W Y, Zhang Q M, Bhalla A, et al. Field-forced antiferroelectric-to-ferroelectric switching in modified lead zirconate titanate stannate ceramics[J]. *Journal of American Ceramic Society*, 1989, 72: 571 - 578.
- [2] Shebanov L, Kusnetsov M. Electric field-induced antiferroelectric-to-ferroelectric phase transition in lead zirconate titanate stannate ceramics modified with lanthanum[J]. *Journal of Applied Physics*, 1994, 76: 4301 - 4304.
- [3] Newnham R E, Rusehan G R. Smart electroceramics [J]. *American Ceramic Society Bulletin*, 1996, 75 (10): 51 - 61.
- [4] Blue C T, Hicks J C, Park S E. In situ X-ray diffraction study of the antiferroelectric-ferroelectric phase transition in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ [J]. *Applied Physics Letter*, 1996, 68(21): 2942 - 2944.
- [5] 严清峰, 张一玲, 李 强. 铅基弛豫型复合钙钛矿结构 PLZST 的合成研究[J]. *无机材料学报*, 2001, 16 (4): 649 - 654.
- YAN Qing-feng, ZHANG Yi-ling, LI Qiang. Fabrication of lead-based relaxor PLZST with complex perovskite structure[J]. *J Inorg Mater*, 2001, 16(4): 649 - 654.
- [6] 严清峰, 宋锋兵, 张一玲, 等. 助熔剂法生长的铅钛锡酸铅锆 (PLZST) 晶体及生长余料的组分分析[J]. *硅酸盐学报*, 2001, 29(4): 377 - 380.
- YAN Qing-feng, SONG Feng-bing, ZHANG Yi-ling, et al. Composition analysis of the lead lanthanum zirconate stannate titanate (PLZST) single crystals grown by flux method and the remains materials[J]. *J Chinese Cer Soc*, 2001, 29(4): 377 - 380.
- [7] 严清峰, 宋锋兵, 张一玲, 等. 助熔剂法生长的 PLZST 单晶的缺陷研究[J]. *人工晶体学报*, 2001, 30 (2): 211 - 215.
- YAN Qing-feng, SONG Feng-bing, ZHANG Yi-ling, et al. Research on the defects of PLZST single crystal grown by flux method[J]. *J Synth Cryst*, 2001, 30 (2): 211 - 215.
- [8] Xue L H, Li Q, Zhang Y L, et al. Study on chemical fabrication of lead zirconate titanate (PLZST) doped with rare element lanthanum [J]. *Rare Metal Mater Eng*, 2004, 33(2): 157 - 160.
- [9] Song F B, Li Q, Li C H, et al. A rutile precursor method to prepare $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ powders[J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39(24): 7391 - 7393.
- [10] Song F B, Li Q, Zhong H S, et al. Phase formation and transitions in the lead magnesium niobate-lead titanate system[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 83(1): 135 - 139.
- [11] Li C H, Li Q, Song F B. Modified chemical route to prepare $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ceramics [J]. *Journal of Materials Science*, 2005, 40(9 - 10): 2599 - 2601.
- [12] Li C H, Li Q, Song F B. Comparative study on microstructure of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ceramics [J]. *Materials Science Forum*, 2005, PTS1 - 5(475 - 479): 1201 - 1204.
- [13] Zawilski K T, Custodio M C C, De Mattei R C, et al. Segregation during the vertical Bridgman growth of lead magnesium niobate-lead titanate single crystals [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 258(3 - 4): 353 - 367.
- [14] Dabkowski A, Dabkowska H A, Greedan J E, et al. Growth and properties of single crystals of relaxor PZN-PT materials obtained from high-temperature solution[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 265(1 - 2): 204 - 213.
- [15] Xue L H, Zhang Y L, Li Q, et al. Preparation of PLZST with complex perovskite structure by coprecipitation[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2004, 19(3): 566 - 570.
- [16] Xue L H, Q Li, Q Y Guo, et al. Synthesis and characterization of PLZST prepared by coprecipitation[J]. *J Mater Sci*, 2005, 48: 2697.

(编辑 龙怀中)