

## PLZT陶瓷的晶界结构\*

宋祥云 冯景伟 温树林 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

## 摘 要

根据PLZT透明铁电陶瓷晶界的HREM象的实验结果,提出了可能存在的晶界原子结构模型。这些晶界模型不仅清晰地展现了PLZT晶界的结构特点,而且有助于工艺改进,进一步提高材料的性能。同时,对PLZT陶瓷晶界的研究结果也可供类似结构的陶瓷材料参考。

关键词: 铁电陶瓷; 晶(粒间)界; 结构模型

## 一、引 言

有关PLZT透明铁电陶瓷的相变、性能、显微结构和缺陷等方面的研究已有不少报道<sup>[1-6]</sup>。由于晶界对陶瓷的性能起着重要作用,因此晶界结构的特点一直是材料研究的一个重要内容。然而在陶瓷体系中,有关大角度晶界研究的资料甚少<sup>[7]</sup>。本工作使用JEOL-200CX高分辨电子显微镜(HREM),观察了PLZT陶瓷的晶界,有关电镜试样的制备与实验方法已经发表<sup>[8]</sup>。图1、图2是两张反映PLZT陶瓷晶界结构的HREM象照片。本文根据PLZT陶瓷的结构特点和图1、图2的实验结果,提出了几个可能的晶界原子结构模型构想。

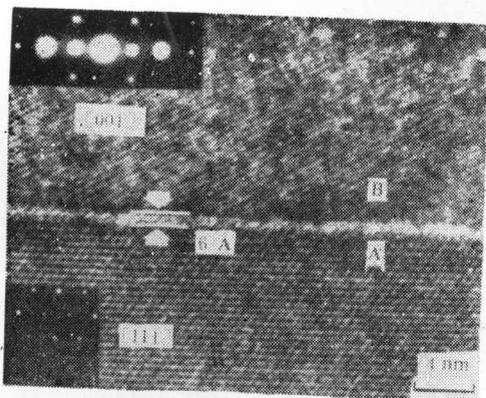


图1 PLZT陶瓷[111]方向和[100]方向两晶粒晶界的高分辨率的晶格象

Fig.1 HREM image of two grains of which one along [111] and the other along [100] and their boundary  
Correcting [001] for [100] in fig.1

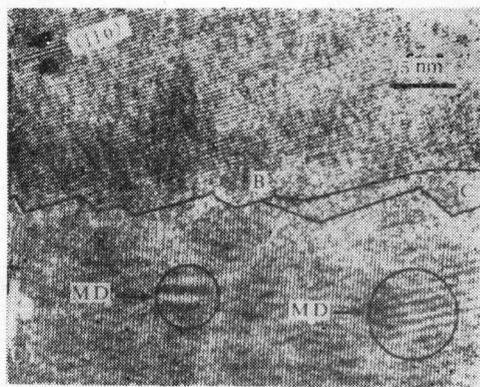


图2 PLZT陶瓷同为[110]取向的两晶粒晶界的高分辨率的晶格象

Fig.2 HREM image of two grains both along [110] and their boundary

\* 1989年4月28日收到。

## 二、结构模型

由于PLZT晶界的原子结构模型完全是依据图1、图2和它们的结构特点而提出来的，现从以下三个方面进行讨论：

### 1. PLZT晶体结构的几个基面投影

PLZT透明铁电陶瓷为 $ABO_3$ 型钙钛矿结构，根据图1、图2的结果，首先须了解该结构在三个低指数晶面的投影情况。图3为PLZT在 $[100]$ 、 $[110]$ 和 $[111]$ 三个方向的投影。从图3可以看出，它们中的Ti(Zr)-O八面体和Pb(La)的投影情况在三个不同方向上是有区别的。

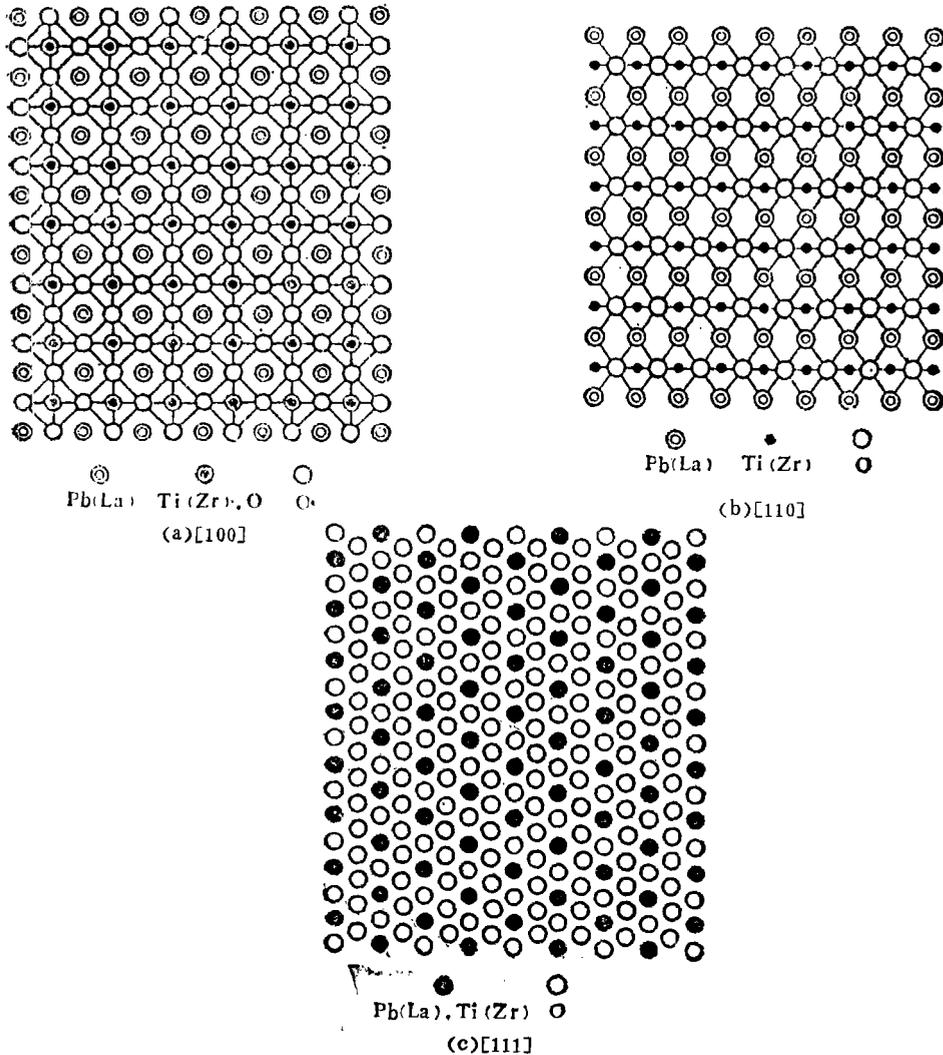


图3 钙钛矿结构的PLZT在三个不同方向的投影结果

Fig.3 Projection of PLZT perovskite structure along different directions

### 2. 晶界的HREM象

图1是两个不同取向晶粒组成的HREM晶界象。从晶格条纹和交错区的电子衍射证实

(分别示于图的角上), 图中晶界的上面部分是晶粒沿 $[100]$ 方向的晶格象, 也即对应图 3a 的投影情况; 而图中晶界下面那部分是晶粒沿 $[111]$ 方向的晶格象, 它的二维晶格排列对应于图 3c。在这两晶粒的交接处有一宽约 $6\text{\AA}$ 的界面, 便是本文所指的晶界。对该晶界仔细观察可以发现, 两边规则排列的晶格条纹, 在晶界处已消失。并且晶界处的衬度也不同于两边的晶粒。

图 2 晶界由两颗同样 $[110]$ 取向的晶格组成, 它们的结构特点对应于图 3b。从图 2 可见, 这两颗晶粒约以 $110^\circ$  (或 $70^\circ$ ) 角相交于晶界。为便于讨论, 可以把该晶界分为两部分(如图 2 中黑线所示)。在 AB 部分的晶界非常窄, 仅几个原子间距的宽度, 某些地方的两晶格条纹似乎已连在一起; 而在晶界 C 处, 却存在相对较宽的晶界相, 显然, 这晶界相是杂乱原子的无定形玻璃相。另外, 图中用黑圈示意的是 MD 区域, 可能是一种极性微区结构<sup>[6]</sup>。

### 3. PLZT 陶瓷的晶界结构模型

根据图 1、图 2 所示 HREM 象和图 3 所示钙钛矿结构的投影特点, 分别提出了如图 4 和图 5 所示两个可能的 PLZT 陶瓷晶界的原子结构模型构想。

图 4 是对应于图 1 的晶界结构模型。图中用箭头示意出晶界位置。在晶界两边分别是 $[100]$ 和 $[111]$ 两晶粒的投影结果。图中示意的原子排列仍与图 3 一致。从模型可以看出: 上下两边的原子在晶界处不存在周期性的重合, 它们的 Ti(Zr)-O 八面体彼此间也不能匹配。因此, 在它们的界面留出了宽度为几个埃 ( $\text{\AA}$ ) 的原子杂乱区域 (图中用杂乱的小黑点表示), 其晶界作为两个不匹配的晶格以大角度相结合时, 是界面能量的一种缓冲过渡层。在此, 把

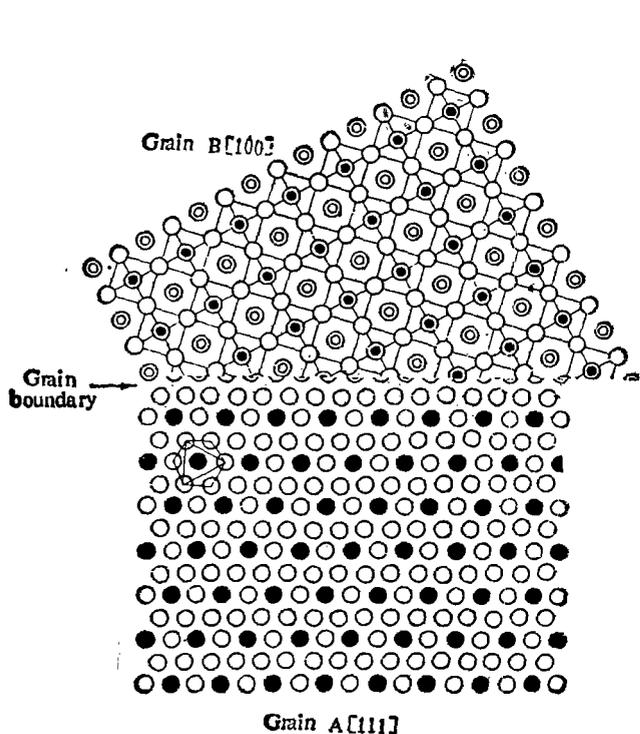


图 4 对应于图 1 的晶界的原子结构模型示意图

Fig.4 Atomic structure model of grain boundary shown in fig.1

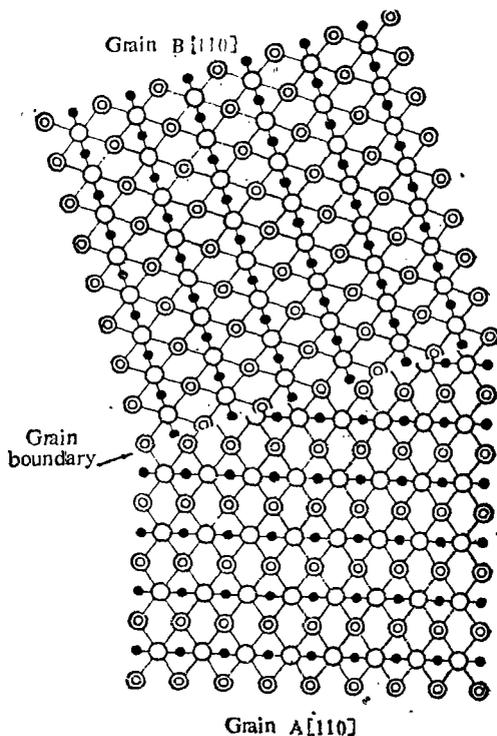


图 5 对应于图 2 晶界的原子结构模型示意图  
Fig.5 Atomic structure model of grain boundary of segment AB in fig.2

这种晶界称为不相干晶界。另外，由于晶界处的原子分布无序，也降低了晶界的原子密度。该结果与图1所示的晶界相一致。

图5的晶界模型示意图对应于图2中AB部分的晶界。从模型可以看出：该晶界两边的晶粒同为 $[110]$ 取向，它们的Ti(Zr)—O八面体以 $110^\circ$ （或 $70^\circ$ ）夹角相交于晶界。仔细观察还可以发现：对于晶粒A，八面体中的O原子和Pb(La)原子，它们每隔4个Ti(Zr)—O八面体便与晶粒B的相同原子重合或相干一次，即每隔 $4 \times d_{110} \approx 11.5 \text{ \AA}$ 的间距，两个八面体的顶角重合一次。对于晶粒B，则是每隔3个Ti(Zr)—O八面体，即 $3 \times d_{100} \approx 12.2 \text{ \AA}$ 间距与晶粒A的八面体顶角共用一次。根据鲍林第三规则，八面体顶角共用有利于降低离子间的静电斥力，从而使结构稳定。同时，两晶粒的八面体顶角能在晶界处共用，从而也能在晶界处出现它们的晶格相干重合的情况。所以我们可以从图2的AB部分看到某些晶格条纹相连的现象。

### 三、结 语

对于PLZT陶瓷大角度晶界，可以这样认为：当相邻两晶粒的空间（三维）取向都不一致时（如图1），很难使它们在晶界处形成相干重合的晶界，在它们之间往往留下几个乃至更多原子的过渡层。然而，当相邻两晶粒的空间取向在某一方向相一致时（如图2），则有可能形成局部相干重合的大角度晶界。当然，由于受杂质原子或工艺条件等影响，也会出现局部的玻璃相区域（如图2中C处）。如果相邻两晶粒的空间取向有两个方向（二维）相一致时，则可能产生孪晶界。我们正在继续进行实验来寻找这种孪晶界。

### 参 考 文 献

- [1] Z.W.Yin, X.M.He, C.E.Li, et al., Proc.First China—U. S.Seminar on Microstructure and Properties of Ceramic Materials, Shanghai, Science Press, Beijing(1984)410.
- [2] P.C.Wang, Z.L.Chen, X.M.He, et al., *Ferroelectr. Letters*, **4**(1985)47.
- [3] Z.W.Yin, Proceedings of International Symposium on Applications of Ferroelectrics, 1986, 8—11 June, Illinois, USA(1986)159.
- [4] X.T.Chen, D.N.Huang, and Z.W.Yin, *ibid.*, (1986)139—145.
- [5] Z.W.Yin, X.T.Chen, X.Y.Song, et al., *Ceram.Int.*, **15**(1989)311.
- [6] 宋祥云、温树林、殷之文，中国科学，A辑[12](1988)1310.
- [7] W.D.Kingery, H.K.Bowen, D.R.Uhlman, Eds., Introduction to Ceramics, Second Edition, John Wiley and Sons, Inc.(1976)189.
- [8] 宋祥云，温树林，化学学报，**43**(1985)282.

## GRAIN BOUNDARY STRUCTURES IN PLZT CERAMICS

Song Xiangyun Feng Jingwei Wen Shulin Yin Ziwen  
(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

### Abstract

Some possible atomic structural models of the grain boundary in PLZT transparent ferroelectric ceramics were constructed according to the HREM image photomicrographs taken near the grain boundary by using a high resolution electron microscope. These models not only give a clear picture of the grain boundary structure in PLZT ceramics, but can also be used as a reference for grain boundary research of other ceramics with similar structure

**Key words**, ferroelectric ceramics, grain boundary, structural models