A 辑

7.9/70/30PLZT 陶瓷中的极性微区和超结构

宋祥云 温树林 殷之文 (中国科学院上海硅酸盐研究所)

摘 要

利用高分辨电子显微技术和电子衍射,对 7.9/70/30PLZT 透明铁电陶瓷的显 微结构进行了研究.结果表明,在立方α相中存在着一定量的相对定向的极性微区,这些微区的结构正是经极化后呈铁电性的β相的正交结构.在高分辨电子显微镜照 片上显现的干涉条纹微区 (Moire Pattern) 是正交极性微区和立方α相基体这两种 结构发生叠栅的结果. 同时在这一材料的个别区域发现了沿〈111〉方向的 2×d₁₁₁ 的 超结构存在.研究结果认为,这一超结构的形成是由于点缺陷的存在而产生的结构 自我调整在{111}面发生滑移或旋转的结果.

关键词: 铁电性,极性微区,叠栅,电子衍射

自从采用高分辨电子显微镜观察到了在 PLZT 透明铁电陶瓷的立方 α 相区中存 在着尺度为 100—300 Å呈干涉纹形状的微小区域^{LLI},对用微畴-宠畴转变来解释弛豫型铁电体的相变形为和一系列性能的模型得到了支持^{LII}. 然而,电子显微镜照片上显现的呈干涉条纹形状的微小区域是否就是极性微区(或微畴)尚缺少足够的论据. 同时在 7.9/70/30PLZT 相区的 个别区域又发现到了沿〈111〉方向上有 2 × $d_{\rm HI}$ 的超结构存在. 这些现象促使我们继续用选区电子衍射对 7.9/70/30 PLZT 进行实验,并用衍射衬度理论对极性微区的结构属性和产生超结构的原因进行探讨.

一、实验结果和讨论

7.9/70/30 PLZT 试样的制备同过去一样用柠檬酸盐溶液. 酒精脱水法制备粉料⁶³,然后 在通氧热压炉中压制成 φ20mm、高 20mm 左右的圆柱毛坯. 经过适当热处理后从中切出 厚 约 20μm, 直径 3mm 的圆片. 经过离子减薄制成 TEM 试样,在 JEOL-200CX 型电子显微 镜下进行观察和电子衍射实验. 进行实验的温度范围是在 7.9/70/30PLZT 的 α 相区. 对实 验结果按以下两个方面来进行探讨.

1. 极性微区

图 1 所示是在高分辨电子显微镜下观察到的在 α 相 PLZT 晶粒中有极性微区存在的显微照片.可以看到,这些微区呈波纹形,其尺度在 50-300 Å 左右,而且取向大致相同,绝大

本文 1987 年 10 月 13 日收到, 1988 年 2 月 5 日收到修改稿.

部分微区的波纹间隙 D 在 5—11 Å 之间,其中半数以上 D = 10 Å. 根据薄晶体电子显微学理 论^[4],这种干涉纹微区可能就是 Moire 干涉纹图案,是由不同间距的两种晶格产生叠栅而引起 的.

图 1 的左下方示出了有较多干涉纹微区的区域所作选区电子衍射的结果. 仔细观察分析 这一电子衍射结果,可将其分为两部分来进行讨论.其中一部分是由六角形规则排列的斑点 所组成,经电子衍射指标化证明,它们是 PLZT 立方 α 相沿(111)方向的衍射谱. 另一部分是 由一些强弱不同的衍射环与个别杂乱斑点所组成.可以看出,这些衍射环和斑点均不与立方 [111]的衍射点重合,即使是强度高的最内圈衍射环也没有与立方{110}衍射点中心完全重合. 用立方 α 相的结构参数对这些额外的衍射环和斑点无法进行指标化,表明了它们不是由立方 α 相结构所贡献. 然而,当用 7.9/70/30PLZT 的正交 β 相结构参数 (a' = 5.79 Å, b' = 5.81Å, e' = 4.09 Å)^{15,61} 来对它们进行指标化,其结果却相当一致.



图 1 立方 α相 PLZT 晶粒中有极性微区存在(用双圆画出) (左下角为相应该区域的选区电子衍射)



图 2 PLZT 立方 α 相[001]的电子衍射

图 2 是在同一样品另一方向所摄的电子衍射结果.可以见到,图中除了按规则正方形排 列的斑点外,还有个别杂乱斑点.指标化证明,按规则正方形排列的斑点是立方α相[001]方 向上的电子衍射结果,而其它杂乱斑点也只有用正交β相结构才能进行指标化.表1列出了 将图1和图 2 中一些衍射斑点和环用正交β相指标化的结果,并与标准正交β相结构的有关 参数值作比较.可以看到,其结果基本是一致的.

晶面指数	d111 [Å]	d 220 [Å]	d310[Å]	d311[Å]		
图1中正交β相	2.89	2.59	1.84	1.67		
图2中正交β相	2.89		1.83			
标准正交β相参数	2.896	2.591	1.832	1.67		

表1 图1和图2中的一些衍射环和点用正交β相指标化的结果与 标准正交β相结构的有关参数值相比较

魏宗英¹等曾对β相正交结构中各晶面的衍射强度作过X射线研究,说明{111}和{311} 晶面具有较高的衍射强度. 从图1和图2中正交β相的衍射环和斑点也不难看出,{111}和 {311}两组晶面上的衍射强度均高于其它晶面.

为了尽可能从照片中揭示已获得的信息,进一步用正交 β 相的结构 参数 来 计 算 图 1 中 Moire 条纹间距^[4],并把计算结果示于表 2. 从表 2 的结果可以看出大部分的 Moire 条纹间 距在 5—11 Å 范围,这与图 1 中测得条纹5—11 Å 间距的结果基本一致.并且证明,图 1 中的 微区主要是由立方 α 相的{110}晶面与正交 β 相的{111}晶面产生叠栅的结果.同时表明,这 些正交 β 相是以约 100 Å 的尺度(等于 20 到 30 个晶胞的长度)存在于立方 α 相中.

条纹序号	<i>d</i> ₁	<i>d</i> 2	d,	d.	d,	d_6	d,	d ₈	d,	d 10
Moire 条纹间距 [Å]	7.7	10.4	8.7	10.1	10.0	9.2	2.6	5.5	6.2	11.0

表 2 α相与β相晶格叠栅后的 Moire 条纹值

2. 超结构

Michol 等^[7]曾发现 Pb(Zr₀,₉Ti₀,₁)O₃ 铁电陶瓷的(111)方向上存在超结构. 然而,对 PLZT 中是否存在超结构则尚未见到有报道. 图 3 (a) 和图 3 (b) 分别是 7.9/70/30PLZT 晶粒的显 微形态和相应的选区电子衍射谱. 从图 3 (a) 可以看到,处于图中央的那颗约 7μm 大小的晶 粒与相邻其它晶粒结合紧密,晶界区看不到明显的异常. 但在该晶粒的中间部分却存在一块 较黑衬底的区域,在该区域周围还可看到缺陷的痕迹. 在同一结构的晶粒中存在上述现象,表 明该晶粒的显微结构发生了变化.

图 3 (b) 是在图 3 (a) 中黑衬底区域的进区衍射谱. 指标化表明,该衍射为立方 a 相的 [110]衍射谱,图中分别标出了晶面指数. 但是,从图 3 (b) 可以清晰地见到,在透射点(000) 与{111}衍射点之间还存在一个强度较弱的斑点,该斑点的位置正好在{111}点的 1/2 处. 这 表明,在该结构的〈111〉方向上存在一组晶面,该组晶面的面间距正好是{111}晶面间距的两

¹⁾魏宗英,中国科学院上海硅酸盐研究所硕士论文,1981年。



(a) PLZT 晶粒和缺陷的形态
(b) 相应(a) 晶粒中有缺陷处的选区电子衍射
图 3 PLZT 晶粒和缺陷的形态与相应的有缺陷处的选区电子衍射

倍,即 $D = 2 \times d_{int} = 4.7$ Å.

简单回顾一下立方 α 相 PLZT 的结构(图 4 (a)). Pb²⁺ 或 La³⁺ 离子处于 ABO, 型钙钛矿 结构的八个顶角上,而 Zr⁴⁺ 或 Ti⁴⁺ 离子则处于体心位置. 分布在六个面心上的 O²⁻ 离子与 Zr⁴⁺ (或 Ti⁴⁺) 离子构成了八面体结构. Zr⁴⁺ (或 Ti⁴⁺) O²⁻ 八面体的 8 个{111}面均垂直于 〈111〉轴.由于 La³⁺ 对于 Pb²⁺ 的置换量很高(8 原子%),为了电价平衡,在 PLZT 中总是存 在较多的点缺陷,而这些点缺陷往往以 A 离子缺位为主^[8]. 点缺陷的产生和运动将引起结构 中的其它离子作相应的必要调整. 从图 3 (b)的超结构衍射谱可以知道,这些调整的原子面是 发生在{111}晶面.结晶学理论指出,晶体在受到外应力或内应力作用时,可以沿一定的原子 面发生滑移或旋转. 这种滑移或旋转并不贯穿整个晶格,而只是涉及到晶格的--部分,这样在





图 5 对应图 4 (a) 的 [110] 投影图 (a) 和相应于图 4 (b) 的 [110] 投影图 (b)

滑移、旋转和未滑移、旋转部分的晶格排列周期会发生变化. 立方结构的{111}面是原子密排 面,因而较容易在{111}面发生滑移、旋转等运动. 从图 4 (a)可以看出,当各种原子不发生任 何位移时,其立方α相 PLZT 在[110]方向的投影应如图 5 (a)所示情况. 然而,当图 4 (a)的 La³⁺或 Pb³⁺位置中,规则地出现 La³⁺或空位时,往往会引起{111}面的氧原子作相应的必要 调整.因此,根据图 3 (b)的衍射结果可以设想,当两个{111}氧原子面绕<111>轴互为反向作一 定旋转或滑移时(图 4 (b)),便可能在<111>方向产生两倍于{111}面间距的超结构,如图 5 (b) 所示. 宋祥云等^[5]曾对 PLZT 中不同 Zr/Ti 比与它们的晶格能作过研究,发现随着 Zr 含量 的增高, PLZT 的晶格越不稳定,容易产生各种缺陷,从而也容易出现超结构现象.

二、结 论

用高分辨电子显微技术和选区电子衍射,对 7.9/70/30PLZT 透明铁电陶瓷进行显微结构 研究的结果得出以下结论:

(1) 在立方 α 相中存在着一定量的相对定向的极化微区,这些微区的结构正是经极化后 呈铁电性的 β 相的正交结构. 在高分辨电子显微镜照片上呈现的干涉条纹微区(50-300Å) 是正交对称的极性微区和立方对称的 α 相基体这两种结构发生叠栅的结果.

(2) 在 7.9/70/30PLZTa 相中所发现的沿(111)方向的 2 × $d_{\rm m}$ 超结构是由于点缺陷的存在而产生的结构自我调整在{111}面发生滑移或旋转的结果。

参考文献

- [1] Wang, P. C. et al., Ferroelectrics Letters, 4(1985), 1:47.
- [2] Yao Xi, et al., J. Appl. Phys., 54(1983), 6: 3399.
- [3] 李承恩、殷之文,硅酸盐学报,10(1982),1:9.
- [4] Hirsch, P. et al., Electron Microscopy of Thin Crystals (Robert, E. and Krieger Huntington), New York, 1977.
- [5] Keve, E. T. et al., J. Appl. Phys., 46(1975), 2: 810.
- [6] 殷之文,新型无机材料,10(1982),3:39.
- [7] Michel, C. et al., Solid State Commun., 7(1969), 865.
- [8] Yin, Z. W. et al., in Proc 6th IEEE Juternational Symposium on Application of Ferroelectrics, 1986, 139.
- [9] 宋祥云、温树标,化学学报, 43(1985),3: 282.