

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^[1-6]。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^[7]。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^[8]。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。

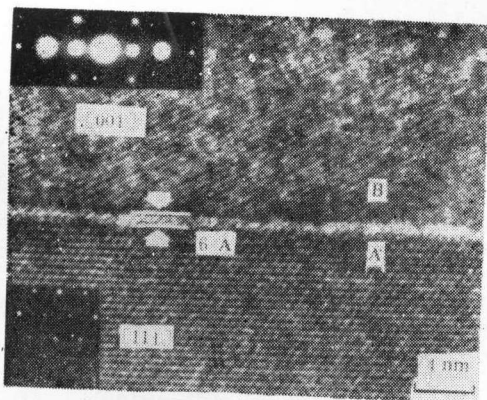


图1 PLZT陶瓷[111]方向和[100]方向两晶粒晶界的高分辨率的晶格象

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

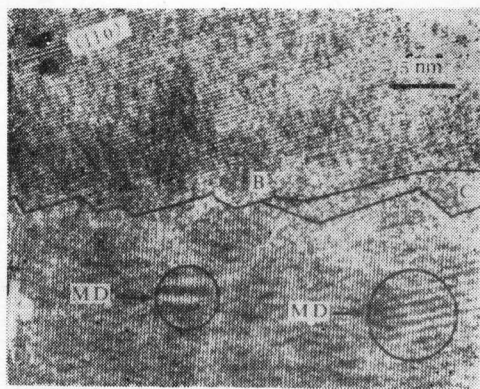


图2 PLZT陶瓷同为[110]取向的两晶粒晶界的高分辨率的晶格象

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。

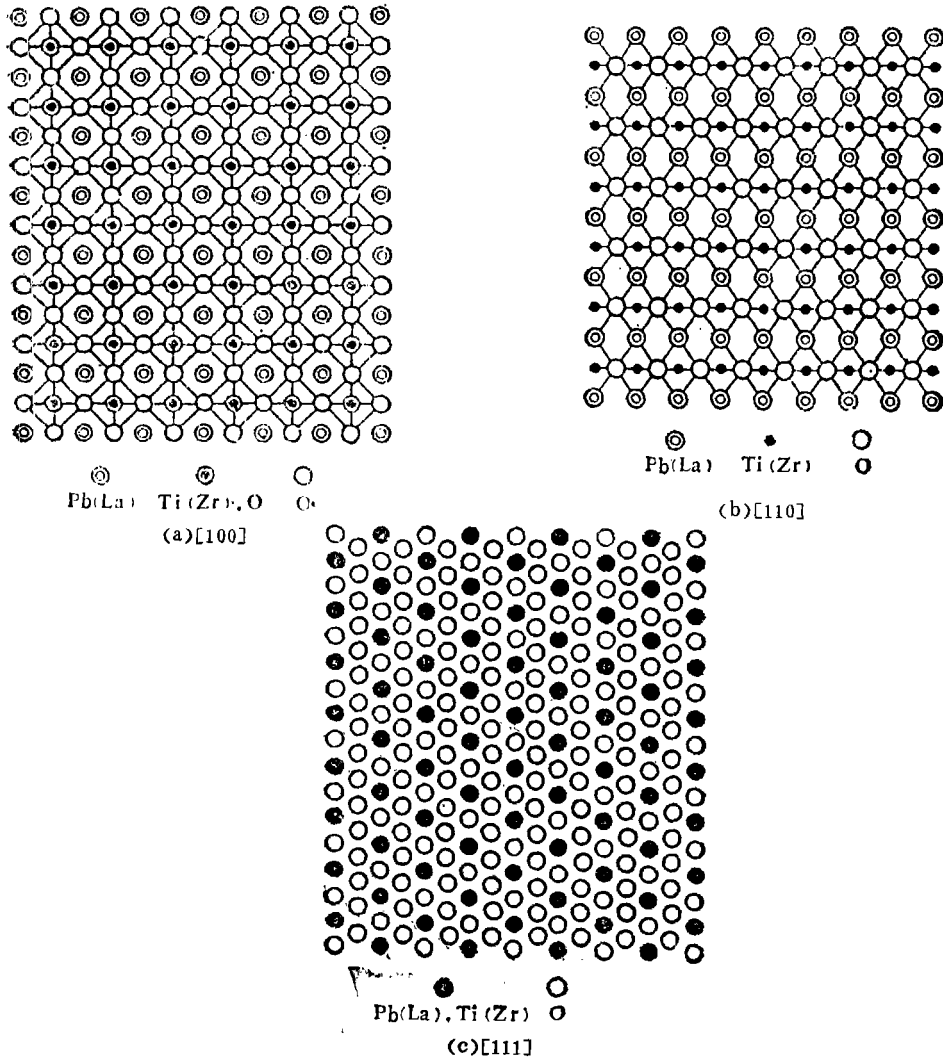


图3 钙钛矿结构的PLZT在三个不同方向的投影结果

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\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° (或 70°) 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^[6]。

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 (\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

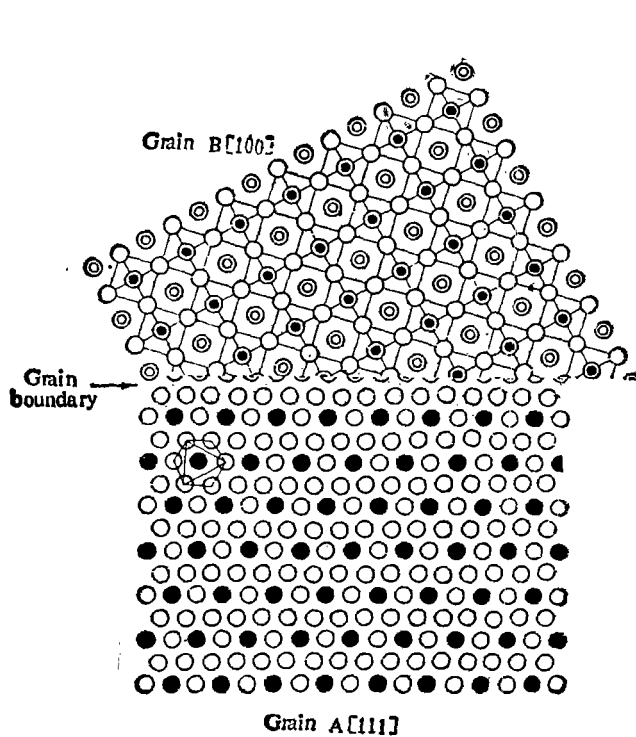


图 4 对应于图 1 的晶界的原子结构模型示意图

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

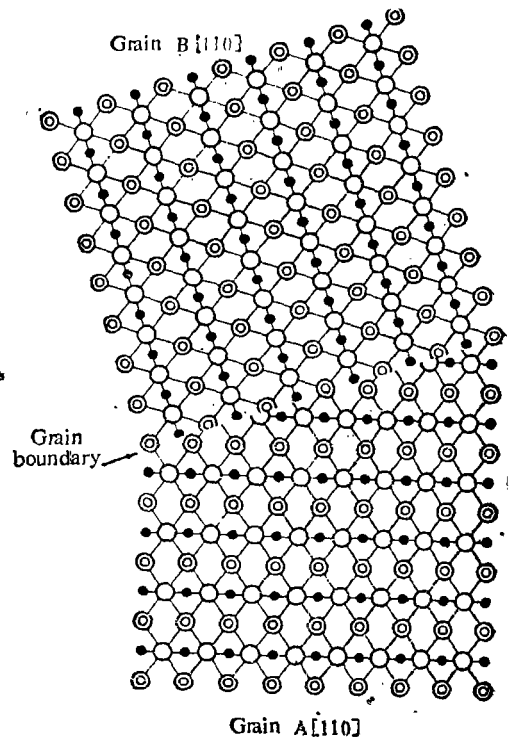


图 5 对应于图 2 晶界的原子结构模型示意图
Fig.5 Atomic structure model of grain boundary of segment AB in fig.2

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° （或 70° ）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