

$(\text{Pb}_{0.85}\text{Sm}_{0.10})(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$ 压电陶瓷 超高各向异性机电耦合性能的 X 射线衍射研究*

曾燕伟 薛万荣 傅国飞

周 衡 南

南京化工学院硅工系, 南京, 210009

南京大学物理系, 南京, 210008

1989 年 12 月 21 日收到

本文用 X 射线衍射技术研究了具有典型超高各向异性机电耦合性能的 Sm 改性 PbTiO_3 压电陶瓷. 通过引入面网取向密度指数 $\rho_{(hkl)}$, 和建立 90° 电畴转向畴壁平移模型, 就改性 PbTiO_3 陶瓷圆片经不同电压极化后材料内部电畴结构变化作了定量的分析与讨论. 结果表明, 在改性 PbTiO_3 陶瓷结构中, 90° 畴壁空间取向分布具有高度的择优性; 极化处理使材料中 90° 电畴壁显著平移, 但其取向分布变化甚少; 材料的纵向机电耦合系数 K_L 与 (002) 面网取向密度指数增量 $\Delta\rho_{(002)}$ 具有基本平行的电场依赖关系.

PACC: 6110; 6150J; 8140; 7760

一、引 言

改性 PbTiO_3 压电陶瓷具有优良的超高各向异性机电耦合性能. 故而使这种材料在红外探头^[1]、声表面波器件^[2]以及医用超声诊断成像^[3]等方面有着广泛的应用前景. 目前, 在实验规模上已研制出纵向机电耦合系数 $K_L > 0.5$ 、平面机电耦合系数 $K_p < 0.01$ ($K_L/K_p > 50$) 的高性能改性 PbTiO_3 压电陶瓷^[4].

然而, 迄今为止, 这种材料超高各向异性的机理尚不清楚. 特别是材料的组成、结构、性能之间的关系仍未得到满意的解释. Takeuchi 等人^[5]和 Yamashita 等人^[6]曾认为改性 PbTiO_3 异常高的各向异性可能是由晶格的各向异性和 90° 电畴转动所引起. Damjanovic 等人^[7]通过对材料常数频率特性的分析, 认为这种异常的机电耦合行为并非材料的本征性能所决定, 可能是源于材料某种非本征性与本征性能的加和作用. 此外 Mendiola 等人^[8]也曾建议, 可能在改性 PbTiO_3 压电陶瓷的晶界中存在游离 PbO , 致使在极化过程中垂直于圆片样品法线方向的电畴高度转向, 从而产生异常高的 K_L/K_p 值. 但所有这些解释尚缺乏直接的实验证明.

本文用 X 射线衍射方法, 研究了典型的具有超高各向异性机电耦合性能的改性 PbTiO_3 陶瓷于极化处理后其 X 射线衍射特征的变化, 就材料中 90° 电畴在电场作用下转

* 国家自然科学基金资助的课题.

向对材料织构的影响作了定量分析,其目的在于探明改性 PbTiO_3 陶瓷经极化处理后内部结构的变化及其对超高各向异性机电耦合性能的影响。

二、样品与实验条件

1. 样品制备

测试所用样品为稀土和过渡金属氧化物改性的 PbTiO_3 压电陶瓷圆片。金属氧化物依 $(\text{Pb}_{0.85}\text{Sm}_{0.15})(\text{Ti}_{0.93}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$ 计量配料,经适当混合碾磨、工艺处理后于 900°C 预烧 1h,然后又磨细,用小量 PVA 作粘结剂压成尺寸为 $\phi 10 \times 1\text{mm}$ 圆片,于 1200°C 在电炉中烧结,保温 2h 后随炉自然冷却。所得样品经表面抛光,用溅射法被金电极以供极化。

2. 样品极化处理与测试

样品极化处理于 150°C 恒温硅油浴中进行。极化电场强度分别选取 $E_3 = 2, 3, 4, 5$ 和 6kV/mm , 极化时间均为 15min。

不同电压极化后样品在理学 D/max-rB 衍射仪上进行衍射测试,其工作条件为: Cu 靶、石墨单色器、管电压 40kV 、管电流 100mA 、扫描速度 $2^\circ/\text{min}$ 。材料 K_1 值按传输线方法测量,通过测出圆片振子的基波谐振频率 f_0 和一次泛音频率 f_1 由 f_1/f_0 查表得出^[9]。

三、实验结果与分析

1. 极化前后的晶型与点阵常数

用稀土氧化物改性的 PbTiO_3 陶瓷,在居里点以下均属于四方晶系,并具有较大的轴比 c/a 。为检验极化对铁电相晶型和结构的影响,对不同极化电压处理后的陶瓷试样 X 射线衍射谱作了严格的指标化,并选用高角区 15 条谱线用最小二乘法作晶格常数计算,结果列于表 1。

表 1 不同极化电场下晶胞参数测试结果

$E_3(\text{kV/mm})$	0	2	3	4	5	6
$a(\text{\AA})$	3.909	3.907	3.910	3.909	3.907	3.908
c/a	1.042	1.042	1.042	1.041	1.042	1.042

可以看出,材料的极化处理对铁电相晶型和点阵常数均无影响。

2. 衍射数据的处理与特征分析

众所周知,四方结构的陶瓷铁电材料晶粒是由大量的 180° 和 90° 两种电畴所构成。极化处理会使电畴的自发极化方向向有利于体系能量的方向转向,从而产生宏观压电性能。但根据 Friedel 定律^[10], 180° 电畴在极化过程中的反转,并不影响 X 射线的衍射强

度.因此可以认为,样品衍射谱线随极化电压的变化,完全源于 90° 电畴的转向.

为定量地分析 90° 电畴转向引起材料织构的改变,引入面网取向密度指数 $\rho_{(hkl)}$, 其定义为多晶样品中 (hkl) 面网与样品表面平行的晶体体积分数. 根据 X 射线衍射学一般原理: (hkl) 面网的衍射强度 $I_{(hkl)}$ 可表示为

$$I_{(hkl)} = C \cdot A \cdot I_0 \cdot L \cdot |F_{(hkl)}|^2 \cdot N_{(hkl)} \cdot \rho_{(hkl)}. \quad (1)$$

式中 I_0 为入射线强度, L 为洛伦兹角度因子, $F_{(hkl)}$ 为面网结构因子, $N_{(hkl)}$ 为重复因子, A 为吸收因子, C 为测试系统常数,对给定测试条件和试样时 C 为常数.

显然对于完全无择优取向的样品, $\rho_{(hkl)} = 1$, 故有

$$I_{R(hkl)} = C_R \cdot A_R \cdot I_0 \cdot L \cdot |F_{(hkl)}|^2 \cdot N_{(hkl)}. \quad (2)$$

用 (1) 式除以 (2) 式得

$$I_{(hkl)}/I_{R(hkl)} = \frac{C \cdot A}{C_R \cdot A_R} \rho_{(hkl)}. \quad (3)$$

以 $I_{(hkl)}/\sum_i^n I_{(hkl)}$ 作权,乘以 (3) 式等号两边,并对 n 条衍射线加和,则有

$$\sum_i^n \left(\frac{I_{(hkl)}}{I_{R(hkl)} \cdot \sum_i^n I_{(hkl)}} \right) = \frac{C \cdot A}{C_R \cdot A_R} \sum_i^n \left(\frac{I_{(hkl)} \cdot \rho_{(hkl)}}{\sum_i^n I_{(hkl)}} \right). \quad (4)$$

不难理解当 n 取值足够大时

$$\sum_i^n \left(\frac{I_{(hkl)} \cdot \rho_{(hkl)}}{\sum_i^n I_{(hkl)}} \right) = 1. \quad (5)$$

故得

$$C \cdot A / C_R \cdot A_R = \sum_i^n \left(I_{(hkl)}^2 / I_{R(hkl)} \cdot \sum_i^n I_{(hkl)} \right). \quad (6)$$

将 (6) 式代入 (3) 式便得多晶样品 (hkl) 面网取向密度指数 $\rho_{(hkl)}$ 的计算公式:

$$\rho_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{I_{R(hkl)}} \cdot \sum_i^n (I_{(hkl)}) / \sum_i^n \left(\frac{I_{(hkl)}^2}{I_{R(hkl)}} \right). \quad (7)$$

从以上推导过程中可以看出,若不考虑衍射强度数据本身的实验误差,影响 (7) 式精确成立的唯一条件是 (5) 式的满足与否. 事实表明当我们取 $20^\circ < 2\theta < 100^\circ$ 范围内 21 条谱线数据作统计样本时,可使 (5) 式非常好地得到满足,其误差小于 10^{-6} .

以改性 PbTiO_3 粉晶试样作标样,用 (7) 式作样品,经不同极化电压处理后各面网取向密度指数 $\rho_{(hkl)}$ 计算,其结果示于表 2 和图 1.

容易看出,对于不同面网,其取向密度指数增量 $\Delta\rho_{(hkl)} = \rho_{(hkl)} - 1$ 随电压变化关系并非相同,但明显地存在一定的规律. 随着衍射面网法向与结晶 c 轴夹角 θ 的增大,取向密度 $\Delta\rho_{(hkl)}$ 依极化电压增大而增加的程度逐渐减弱,当夹角 θ 在 49° 左右,这种增大的程度趋于消失. θ 角的继续增加,则出现取向密度指数随电压增大而减小的规律. 且夹角越大,减小的程度越大,故面网 (200) 具有最小取向密度.

表 2 (hkl) 晶面取向密度指数 $\rho_{(hkl)}$ 随极化电场变化计算结果

θ^*	(hkl)								
	(002)	(102)	(112)	(202)	(212)	(312)	(201)	(301)	(200)
2	1.257	1.132	1.114	1.100	1.042	0.985	0.873	0.797	0.771
3	1.516	1.315	1.254	1.160	1.072	0.905	0.775	0.672	0.590
4	1.732	1.567	1.394	1.185	1.049	0.795	0.583	0.504	0.409
5	1.977	1.804	1.560	1.340	0.979	0.645	0.357	0.348	0.200
6	2.067	1.874	1.690	1.460	0.981	0.560	0.300	0.280	0.146

* 表中 θ 为 (002) 晶面与 (hkl) 晶面法向间夹角。

3. 电畴转向的畴壁平移模型及其讨论

极化过程中样品内部 90° 电畴转向是一个复杂的物理和物理化学过程。它涉及到在电场和应力场作用下, 畴壁处晶核的形成和长大。Hayashi 等人^[11]曾对 BaTiO_3 中 180° 电畴壁运动动力学在理论和实验上作过详细的分析研究。但就 90° 电畴的转向问题, 其有关系统的理论或实验研究的报道, 目前尚未见过。

然而, 我们发现, 若忽略 90° 电畴转向过程中晶核形成和长大等动力学细节, 唯象地将 90° 电畴转向看成为畴壁的平移过程, 则对于图 1 所示的各面网取向密度增量随极化电压变化关系可以得到较好的解释, 并由此可以了解改性 PbTiO_3 压电陶瓷材料中 90° 电畴空间取向择优性特征, 从而为认识这种材料机电耦合高各向异性提供畴结构方面的信息。

取材料中任意一对 90° 电畴, 设内坐标 $oxyz$ 于畴壁上(如图 2 所示)。 z, x 轴分别平行于和反平行于畴 (2) 和畴 (1) 自发极化矢量 P_0 , y 轴平行于样品表面。 于是在 $oxyz$ 坐标系里有

$$(P'_i)_1 = P_0 \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; (P'_i)_2 = P_0 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (8)$$

设 $oxyz$ 坐标系于圆片样品上, 并有 oxy 所构成的平面与样品表面平行, 故 z 轴与样品表面法向一致。 一般情况下 $oxyz$ 和 $oxyz$ 两坐标系可由欧拉角 ϕ 和 θ 得到联系。 其坐标转换矩阵元素 A_{im} 为

$$(A_{im}) = \begin{pmatrix} \cos\theta \cdot \cos\phi & -\sin\phi & \cos\phi \cdot \sin\theta \\ \sin\phi \cdot \cos\theta & \cos\phi & \sin\phi \cdot \sin\theta \\ -\sin\theta & 0 & \cos\theta \end{pmatrix} \quad (9)$$

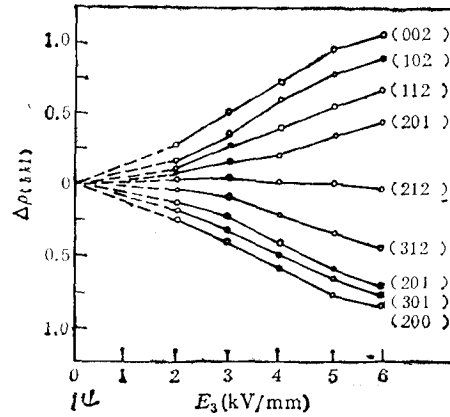


图 1 各面网 $\Delta\rho_{(hkl)}$ 与极化电场的依赖关系

因此,在 $oxyz$ 坐标系中可以得到

$$(P_i)_1 = P_0 \begin{pmatrix} -\cos\phi \cdot \sin\theta \\ -\sin\phi \cdot \cos\theta \\ \sin\theta \end{pmatrix}; (P_i)_2 = P_0 \begin{pmatrix} \cos\phi \cdot \sin\theta \\ \sin\phi \cdot \sin\theta \\ \cos\theta \end{pmatrix}. \quad (10)$$

在电场作用下畴壁移动引起极化量的变化为

$$(\Delta P_0) = (P_i)_2 - (P_i)_1 = P_0 \begin{pmatrix} \cos\phi \cdot \sin\theta + \cos\phi \cdot \sin\theta \\ \sin\phi \cdot \sin\theta + \sin\phi \cdot \cos\theta \\ \cos\theta - \sin\theta \end{pmatrix}. \quad (11)$$

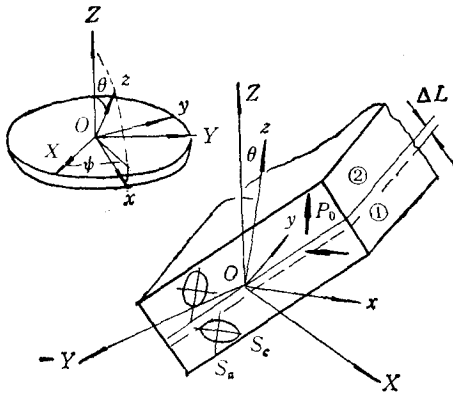


图 2 90° 电畴壁平移模型

如图 2 所示,由于 90° 畴壁相邻两畴弹性应变椭球取向不同,畴壁的移动必然在畴壁区引起弹性应力.当这种弹性应力等于电场作用力时,畴壁停止移动,故有如下平衡关系:

$$F = \frac{1}{2} (\Delta P_0) \cdot E = k s_0 \Delta L. \quad (12)$$

式中 ΔL 为畴壁位移量, $s_0 = s_c - s_a$ 为弹性应变椭球长短轴之差, k 为比例常数.因此当外电场 $E_1 = E_2 = 0, E_3 \neq 0$ 时,由(12)式得

$$\Delta L = \frac{P_0 E_3}{2k s_0} (\cos\theta - \sin\theta) \quad (13)$$

引入平均畴壁面积 A , 并乘以(13)式,便得电畴体积随极化电压变化之关系式

$$\Delta V = \frac{A P_0 E_3}{2k s_0} (\cos\theta - \sin\theta). \quad (14)$$

由此可见,当电畴自发极化 P_0 与极化电场 E_3 夹角 θ 不同时,在同一电场作用下电畴体积改变量也将不同.根据面网取向密度的定义,不难理解,由于极化电场 E_3 与样品表面法向一致,以及当电畴中与样品表面平行的面网满足布喇格衍射条件时,其衍射强度变化正比于 $\Delta V(\theta)$, 故而,不同面网取向密度指数随极化场变化的改变量 $\Delta\rho_{(hkl)}$ 也应正比于 $\Delta V(\theta)$, 即

$$\Delta\rho_{(hkl)} = K \cdot \Delta V(\theta). \quad (15)$$

考虑(14)式中角度因子 $(\cos\theta - \sin\theta)$, 不难看出,随着 θ 角的增大, ΔV 随电压增加而增大的幅度逐渐减小.当 $\theta = 45^\circ$ 时, $\Delta V = 0$. 继而出现随着极化电压增加, ΔV 线性减小并具有与 $\theta < 45^\circ$ 完全对称的变化规律.显然这一推导结果与图 1 所示实验数据基本一致.所以可以认为畴壁平移模型适用于描述 90° 电畴的转向行为.下面将依此模型展开进一步的讨论:

1) 图 1 表明: $\theta = 49^\circ$ 时, $\Delta\rho_{(hkl)} = 0$. 对于这一现象,我们认为存在两方面的原因.一方面由于材料属四方晶系,轴比 $c/a = 1.042$, 若考虑这一因素,其相应 $\Delta V = 0$ 的 θ 角应为 46.2° . 另一方面,在以上推导过程中,尚未考虑电畴绕自发极化轴自转方向的分布性态.实际上由于入射 X 射线本身有一定的发散角,故而当自转角存在小角度倾

动时仍有可能满足布喇格衍射条件,并影响到角度因子数值的大小.此外,谱线强度数据的测试误差也会产生一定的影响.

2) 实际材料中, 90° 畴壁在三维空间是存在一取向分布的,因此完整的考虑应在(14)式中引入 90° 畴壁体积密度 q 和空间取向分布几率: $R(\theta, \phi) \sin \theta \delta\theta \delta\phi$. 考虑圆片样品径向尺寸远大于其纵向厚度,有理由认为 90° 畴壁空间取向分布是关于 z 轴对称的.由此可写出在考虑畴壁空间取向分布情况下的电畴体积随电压变化的改变量:

$$\Delta V = \frac{AqP_0E_3}{2k_s} (\cos\theta - \sin\theta)R(\theta) \sin\theta \delta\theta. \quad (16)$$

不难看出,此时若考虑畴壁取向在 θ 角方向也具有各向同性,则当 $\theta = 0$ 时, $\Delta V = 0$. 显然这一结论与事实不符.实验表明(002)面网具有最大的取向密度增量 $\Delta\rho_{(002)}$,因此,可以推论: 90° 畴壁沿 θ 角方向分布并非各向同性.试设

$$R(\theta) = \frac{1}{2} \cdot \frac{|\cos 2\theta|}{\sin \theta},$$

并代入(16)式,则得

$$\Delta V = \frac{AqP_0E_3}{4k_s} (\cos\theta - \sin\theta) |\cos 2\theta| \delta\theta. \quad (17)$$

可见,这种假设较好地描述了图1中所示各面网取向密度指数增量随极化电压变化的实验结果.由此可以推出改性 PbTiO_3 压电陶瓷样品中 90° 畴壁在空间分布具有高度的择优取向,其可能的取向分布曲线如图3所示,以畴壁法向与样品表面夹角为 45° 为最几分布.

3) 依 90° 畴壁位移模型描述 90° 电畴转向过程,并建立极化电压与各面网取向密度的关系式(如(17)式),在很大程度上与实验结果一致.但仔细考察各面网取向密度增量 $\Delta\rho$ 随极化电压 E_3 变化曲线的走向,可以

看出取向密度随极化电场的变化率 $\left| \frac{\partial \Delta\rho}{\partial E_3} \right|$ 并非为一常数,而表现出在低电场范围内有

逐渐轻微增大的趋势.随极化电场的增大,这种增大的趋势渐渐消失,继而转为减小,因此(17)式与实验结果仍存在一定的差异.我们认为这主要是 90° 畴壁空间取向分布 $R(\theta)$ 在极化场作用下有轻微变化所致.不过值得注意的是,统观整个极化作用,畴壁的这种分布变化甚少,而 90° 电畴通过畴壁位移转向是材料获得宏观极化的主要机构.因此,可以认为: 90° 畴壁的高度取向性是这种材料本身所具有的,它决定于材料系统的种类及其制备工艺条件,而非极化过程所赋予材料的.

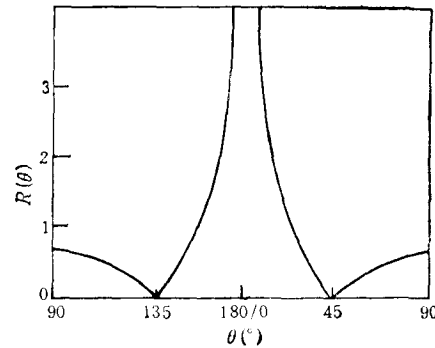


图3 90° 畴壁空间取向分布曲线

4. 材料性能测试分析

不同极化电压处理后样品,其纵向机电耦合系数 K_t 测试结果如图 4 所示。显然,随着极化电压的增加, K_t 增长与 $\Delta\rho_{(002)}$ 随电压增长具有几乎相同的趋势,尤其在高电场区域,其增长的饱和性表现得更为相同。由此可以认为材料中 90° 畴壁高度的取向性赋予 (002) 面网取向密度的最大的增长率,从而决定了图 4 所示的 K_t 与 E_3 的依赖关系。

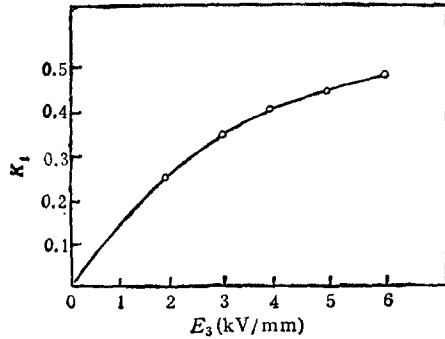


图 4 K_t 随 E_3 变化关系

四、结 论

1. 用本文方法计算所得的晶面取向密度能够很好地描述经不同极化电压处理后改性 PbTiO_3 压电陶瓷中 90° 电畴的转向引起材料织构的变化。

2. 面网 (hkl) 的取向密度增量 $\Delta\rho_{(hkl)}$ 不仅与极化电场大小有关,同时也决定于电畴自发极化方向与面网 (hkl) 法向间的夹角。依据 90° 畴壁位移模型可给出 $\Delta\rho_{(hkl)}$, E_3 和 θ 间的具体依赖关系:

$$\Delta\rho_{(hkl)} = KAqP_0E_3(\cos\theta - \sin\theta)|\cos 2\theta|\Delta\theta/4k_s$$

3. 在改性 PbTiO_3 陶瓷圆片中, 90° 畴壁表现出强的空间择优取向。这一效应主要决定材料系统的本身以及材料的制备工艺条件。当取分布函数

$$R(\theta) = \frac{|\cos 2\theta|}{2 \sin \theta}$$

时,可导出与实验结果一致的推论。这一分布模式意味着绝大部分 90° 畴壁处于与样品表面成 45° 夹角的分布状态,而平行或垂直于样品表面的畴壁则为数极小。

4. 90° 畴壁强的择优取向使在极化过程中 (002) 面网具有最大的取向密度增量,从而赋予这种材料高的纵向机电耦合系数 K_t 。

- [1] N. Ichinose, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64(1985), 1581.
- [2] Y. Ito, H. Takeuchi *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 52(1981), 3233.
- [3] H. Takeuchi, S. Jyomura *et al.*, *Proc. of the IEEE ultrasonic Symp. (San Diego)*, New York, (1982), p. 849.
- [4] W. R. Xue *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 24(supp. 24-2) (1985), 718.
- [5] H. Takeuchi *et al.*, *J. Acoust. Soc. Am.*, 74(1982), 1114.
- [6] Y. Yamashita *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 20(supp. 20-4) (1981), 183.
- [7] D. Damjanvic *et al.*, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66(1987), 699.
- [8] J. Mendiola *et al.*, *Ferroelectrics*, 29(1988), 285.
- [9] M. Onoe *et al.*, *J. Acoust. Soc. Am.*, 35(1963), 36.
- [10] R. W. James, "The Optical Principles of the Diffraction of X-ray", London, (1959).
- [11] M. Hayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 33(1972), 616.

AN X-Ray Diffraction STUDY ON THE ULTRA-HIGH ELECTROMECHANICAL ANISOTROPY IN $(\text{Pb}_{0.85}\text{Sm}_{0.10})(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$ PIEZOELECTRIC CERAMICS

ZENG YAN-WEI XUE WAN-RONG FU GUO-FEI

Department of Silicate Engineering, Nanjing Institute of Chemical Technology, Nanjing, 210009

ZHOU HENG-NAN

Department of Physics, Nanjing University, Nanjing, 210008

(Received 21 December 1989)

ABSTRACT

XRD technique was employed to examine Sm-modified PbTiO_3 piezoelectric ceramics with typical ultra-high electromechanical anisotropy. By introducing crystal plane orientation density $\rho_{(hkl)}$ and establishing wall translation model for 90° ferroelectric domain switching, a quantitative analysis and discussion on the domain texture change within the ceramic disks poled at various electric forces has been carried out. The results indicate that 90° domain walls in the modified PbTiO_3 ceramics show a strong spatial orientation preference, and little changes in their orientation can result from poling treatment but noticeable wall displacement appears. Another noteworthy result is that the thickness electromechanical coupling coefficient K_t develops with poling field almost at the same pace as the orientation density gain $\Delta\rho(002)$ of the crystal plane (002).

PACC: 6110; 6150J; 8140; 7760