

DOMÉNOVÉ STRUKTURY V POLYKRISTALICKÝCH
PEVNÝCH ROZTOCÍCH NA BÁZI $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$

TOMÁŠ KALA, IVO HAVLAS

Výzkumný ústav elektrotechnické keramiky, Pospíšilova 281, 500 64 Hradec Králové

Došlo 12. 5. 1986

Nepolarizované vzorky pevných roztoků se složením $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ obsahují v závislosti na parametru složení x buď jen 90 a 180° domény (při $x = 0,40$), nebo jen 71 , 109 a 180° domény (při $x = 0,60$), anebo všechny tyto typy domén současně (při $x = 0,55$). U zpolarizovaných vzorků $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,55}\text{Ti}_{0,45})\text{O}_3$ bylo zjištěno, že jejich povrchové vrstvy (do hloubky přibližně $5 \mu\text{m}$) obsahovaly pouze 180° domény, zatímco v objemu těchto vzorků byly pozorovány zvláštní doménové útvary (ve formě podélně se střídajících světlých a tmavých pruhů, kolmých ke směru externího polarizačního pole), které patrně náleží 90° (resp. 71° a 109°) doménám.

ÚVOD

Polykrystalické pevné roztoky na bázi PbZrO_3 — PbTiO_3 (zkráceně $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$) vykazují zajímavé dielektrické, feroelektrické, piezoelektrické, pyroelektrické, elektrooptické a další vlastnosti, které lze do značné míry ovlivňovat a řídit změnami v jejich chemickém složení a technologickými podmínkami při jejich přípravě [1—3].

Je známo, že feroelektrické vlastnosti krystalických látek přímo podmiňují jejich piezoelektrické, pyroelektrické a elektrooptické parametry, jejich změny s teplotou, časem, se změnami vnějšího mechanického namáhání a elektrického pole apod. Přesto studiu feroelektrických vlastností — a zejména pak studiu chování domén spontánní elektrické polarizace — bylo věnováno pouze několik prací [4—6].

Cílem této práce bylo experimentální studium doménových struktur v pevných roztocích $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ v závislosti na parametru složení x (v blízkosti morfootropního fázového rozhraní) a na vnějším elektrickém polarizačním poli.

EXPERIMENTÁLNÍ PODMÍNKY A METODY

Studované vzorky byly připraveny běžným keramickým postupem, popsáním v práci [7]. Použité oxidy PbO , ZrO_2 , TiO_2 obsahovaly nečistoty v množstvích menších než 1% hmotnostní. Homogenizace a mletí byly provedeny v achátovém mlecím bubínku ve vodném prostředí. Syntéza („kalcinace“) pevných roztoků $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ byla provedena při 900°C po dobu 1 h. Slinování proběhlo při 1300°C s výdrží 20 h. Během slinování byly vzorky umístěny do uzavřených platinových krabic a byly obklopeny práškovým materiálem se složením $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$, aby se potlačilo těkání PbO ze slinovaných vzorků. Zvláštní pozornost byla věnována rychlosti chlazení po slinování; ta byla v blízkosti Curieovy teploty (přibližně 380°C) menší než 1°C min^{-1} .

Slinuté vzorky měly relativně velká zrna — až $20 \mu\text{m}$. Doménové struktury v zrnech $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ byly zviditelněny chemickým leptáním vyleštěných povrchů zředěným vodným roztokem HNO_3 a HF po dobu 10—30 s. Doménové struktury byly pozorovány optickým mikroskopem NEOPHOT 21 (CARL ZEISS Jena), při zvětšení $800\times$.

VÝSLEDKY A JEJICH INTERPRETACE

Doménové struktury jsme studovali nejprve na nepolarizovaných vzorcích se složením $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, kde $x = 0,40; 0,45; 0,50; 0,55$ a $0,60$. V obr. 1 a jsou uvedeny typické doménové struktury, které byly pozorovány na naleptaných površích (slnutých) vzorků se složením $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60})\text{O}_3$ s tetragonální symetrií krystalové mřížky. V obr. 1c jsou zachyceny doménové struktury, typické pro vzorky s rhomboedrickou symetrií mřížky, se složením $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,60}\text{Ti}_{0,40})\text{O}_3$. V obr. 1b pak jsou snímky domén, pozorovaných v keramice se složením $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50})\text{O}_3$, ve které — jak vyplynulo z rentgenové difrakční analýzy — koexistovaly tetragonální a rhomboedrická krystalové fáze.

Za předpokladu, že podobně jako u BaTiO_3 [8, 10] je rychlost leptání povrchu nábrusu u pozitivního pólu 180ti stupňových domén v $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ větší než u negativního pólu, lze konstatovat, že ve snímku 1a byly zviditelněny 180° domény i doménové obrazce připomínající „rybí kostry“, které byly analogické obrazcům 90ti stupňových domén v BaTiO_3 , které byly popsány v monografii Martina [8—10].

• V obrázku 1c byly zachyceny mimo 180ti stupňové domény i nepravidelné, převážně zakřivené páskové obrazce. Podle našeho názoru je lze přiřadit kombinacím 71 a 109ti stupňových doménových struktur rhomboedrické fáze [11].

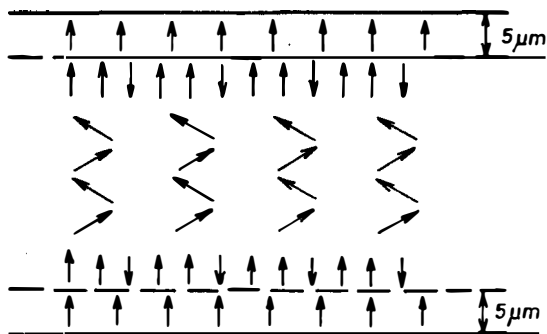
V obrázku 1b byly zobrazeny všechny ze zmíněných typů 90° , 71° , 109° a 180° domén, což dokládá koexistenci rhomboedrické a tetragonální fáze ve vzorcích se složením $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50})\text{O}_3$.

V další části experimentů jsme se zaměřili na studium uspořádání doménové struktury ve vzorcích $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,55}\text{Ti}_{0,45})\text{O}_3$, které byly zpolarizovány elektrickým polem o intenzitě 2 kV mm^{-1} při 100°C po dobu 20 minut. V obrázku 2a, b jsou uvedeny snímky typických doménových struktur pozorovaných na vyleštěných a naleptaných plochách kolmých k ose polarizace v hloubce asi 5 až $7 \mu\text{m}$ pod povrchem vzorku u kladné (obr. 2a) a záporné elektrody (obr. 2b). (Poznámka: na plochách do hloubky asi $5 \mu\text{m}$ od povrchu vzorku nebyly žádné obrazce, odpovídající doménovým stěnám zpozorovány; snímky jejich povrchů byly bez jakýchkoliv detailů a obrazců, a proto zde ani nejsou prezentovány.) Na snímku 2a jsou patrné poněkud tmavší obrazce (zrna), na jejichž pozadí jsou zřetelné světlejší body a pruhy. Naopak ve snímku 2b lze pozorovat na světlejším podkladě tmavé body a pruhy. Za předpokladu platnosti dříve uvedeného poznatku o rozdílné rychlosti leptání u pozitivních pólů domén [8] pak bylo vyvozeno, že ve snímku 2a jsou v převážné míře přítomny negativní póly 180ti stupňových domén (tmavé části zrn), zatímco ve snímku 2b převažují pozitivní póly 180ti stupňových domén (světlé části zrn). Z obou snímků 2a, b také vyplynulo, že v pozorovaných místech vzorků, tj. do hloubky asi $5-7 \mu\text{m}$ od povrchu (elektrod), nebyly nalezeny obrazce, které by odpovídaly 90ti, resp. i 71 a 109ti stupňovým doménám.

V obr. 3 je zachycen typický obraz doménových struktur, které byly pozorovány uvnitř vzorku na vyleštěných a naleptaných plochách paralelních s osou polarizace. Je v něm patrný soubor tmavých a světlých podélných vzájemně paralelních pruhů, které byly svými podélnými osami zjevně orientovány ve směru kolmém na osu polarizace. Tyto obrazce byly analogické těm, které pozoroval Bye [6] u vzorků $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ v procházejícím polarizovaném světle optického mikroskopu, a které přiřadil 90ti stupňovým doménám.

Z těchto pozorování tedy vyplývá, že v důsledku polarizace dochází k výrazným změnám v konfiguraci doménové struktury $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$. Přitom oblast v blízkosti elektrod — do hloubky asi $5 \mu\text{m}$, kde byly nalezeny pouze jen 180ti stupňové domény,

se jevila jako téměř „ideálně“ zpolarizovaný jednodoménový krystal. Naproti tomu, hlouběji v objemu vzorků ($\text{Pb}(\text{Zr}_{0,55}\text{Ti}_{0,45})\text{O}_3$) byly zjištěny v převažující míře vzájemně paralelně orientované vrstvy 90ti, resp. i 71° a 109ti stupňových domén, kolmých ke směru polarizace. Výsledky tohoto pozorování byly schematicky znázorněny v obr. 4. To tedy znamená, že přielektrodové vrstvy vzorků vykazovaly vyšší stupeň uspořádání spontánní polarizace jednotlivých domén, a tedy i vyšší stupeň remanentní polarizace, než je tomu uvnitř vzorků. Díky této relativně „snazší“ přepolarizaci přielektrodových oblastí lze vysvětlit poměrně vysoké hodnoty remanentní polarizace, odpovídající hodnotám stanoveným např. tepelnou depolarizací vzorků, pozorované při snímání hysterezních smyček P vs E při normální teplotě, i když u takto „zpolarizovaných“ vzorků nelze postihnout ani piezoelektrické, ani pyroelektrické vlastnosti.



Obr. 4. Schéma orientace domén ve zpolarizovaných vzorcích $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,55}\text{Ti}_{0,45})\text{O}_3$.

Závěrem lze konstatovat, že se podařilo poměrně nenáročnými metodami získat zajímavé experimentální údaje k některým všeobecně předpokládaným souvislostem mezi chemickým složením pevných roztoků na bázi $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ a jejich doménovou strukturou. Je zřejmé, že další pozorování, zejména ta, která by byla provedena na statistických počtech vzorků, by mohla přinést i důležitá východiska pro hlubší poznání podstaty doménových struktur, jejich metamorfóz, pohyblivosti apod., v závislosti na nezávisle proměnných (vnějších) stavových veličinách.

Poděkování

Autoři děkují Ing. Miroslavu Veselskému a Ivě Havlasové (pracovníkům VÚEK Hradec Králové) za jejich technickou pomoc.

Literatura

- [1] B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe: *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press, London, New York 1971.
- [2] K. Okazaki: *Tekhnologiya Keramicheskikh Dielektrikov*, Izd. Energiya, Moskva 1976.
- [3] A. Bauer, D. Bühling, H. J. Gesemann, G. Helke, and W. Schrenkenbach: *Technologie und Anwendungen von Ferroelektrika*, Akad. Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG, Leipzig 1976.
- [4] R. Gerson: *J. Appl. Phys.*, 31, 188 (1960).

- [5] W. Wersing: Ber. Dt. Keram. Ges., 51 (11), 318 (1974).
 [6] K. L. Bye: Ber. Dt. Keram. Ges., 52 (7), 234 (1975).
 [7] T. Kala: Skláf a keramik, 25, 114 (1975).
 [8] J. A. Hooton, W. Merz: Phys. Rev., 98 (2), 409 (1955).
 [9] W. R. Cook, jr.: J. Amer. Cer., 39 (1), 17 (1956).
 [10] H. J. Martin: Die Ferroelektrika, Akad. Verlagsgesellschaft Geest & Portig K. G., Leipzig 1964.
 [11] D. P. Cameron: J. B. B. J. Res. Dev., 1 (2—7), (1957).

ДОМЕННЫЕ СТРУКТУРЫ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ $Pb(Zr, Ti)O_3$

Томаш Кала, Иво Гавлас

*Научно-исследовательский институт по электротехнической керамике,
50064 Градец Кралове*

Целью приводимой работы было экспериментальное исследование доменных структур в поликристаллических растворах $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ в зависимости от параметра состава x и от внешнего электрического поляризационного поля.

Рассматриваемые образцы получались обычным керамическим способом. Особое внимание уделялось медленному охлаждению образцов после спекания, именно в области температуры Кюри (приблизительно при 380 °C). Чтобы доменные структуры оказывались хорошо видимыми, нами проводилось травление их отполированных поверхностей. Доменные структуры наблюдались с помощью оптического микроскопа. Объяснение наблюдений основывалось на предположении разной скорости травления у положительного и отрицательного полюса доменов [8, 10].

Было показано, что с изменением параметра состава x от 0,40 до 0,60, когда происходит постепенный переход от тетрагональной к ромбоэдрической структуре кристаллической решетки $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$, „прямоугольная“ структура с 180° и 90° доменами (см. рис. 1а) изменяется в менее регулярную структуру (рис. 1с), образующуюся кроме 180° доменами также 71° и 109° доменами. В образцах составом $Pb(Zr_{0,50}Ti_{0,50})O_3$, в которых сосуществуют тетрагональные и ромбоэдрические фазы, наблюдались нами все упомянутые типы доменов (см. рис. 1б).

У образцов $Pb(Zr_{0,55}Ti_{0,45})O_3$ исследовались изменения их доменной структуры в результате поляризации (при 2 кв мм⁻¹, 100 °C, 20 минут). Было установлено, что поверхностные слои вблизи электродов до глубины приблизительно 5μм почти совершенно подвергались поляризации и проявлялись как однодоменные кристаллы: в больших глубинах степень поляризации являлась более низкой и сопровождалась многочисленными 180° доменными стенами (см. рис. 2а, б). Внутри образцов наблюдались на отполированных и травленных поверхностях параллельных с осью поляризации темные и светлые продольные взаимно параллельные полосы, которые были своими продольными осями ориентированы в преобладающей степени в направлении, перпендикулярном к оси поляризации (см. рис. 3). По нашему мнению эти изображения отражают упорядочение 90° или даже 71° и 109° доменов в параллельные слои, перпендикулярные к направлению поляризации (см. рис. 4).

Рис. 1а, б, с. Съемки доменных структур составом $Pb(Zr_{0,40}Ti_{0,60})O_3$ (а), $Pb(Zr_{0,50}Ti_{0,50})O_3$ (б), $Pb(Zr_{0,60}Ti_{0,40})O_3$ (с). Увеличение в 800 раз.

Рис. 2а, б. Съемки доменных структур в плоскостях 5—7 μм под поверхностью, перпендикулярных к направлению поляризации образцов $Pb(Zr_{0,55}Ti_{0,45})O_3$ у положительного (а) и отрицательного (б) электродов. Увеличение в 800 раз.

Рис. 3. Съемки доменной структуры в плоскости, параллельной с направлением поляризации образцов $Pb(Zr_{0,55}Ti_{0,45})O_3$. Увеличение в 800 раз.

Рис. 4. Схема ориентации доменов в поляризованных образцах $Pb(Zr_{0,55}Ti_{0,45})O_3$.

DOMAIN STRUCTURES IN POLYCRYSTALLINE SOLID SOLUTIONS BASED ON $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$

Tomáš Kala, Ivo Havlas

Research Institute of Electrotechnical Ceramics 500 64 Hradec Králové

The paper is concerned with experimental study of domain structures in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ polycrystalline solutions in terms of composition parameter x and external electric polarization field.

The specimens studied were prepared by the conventional ceramic process. Special attention was paid to slow cooling of the specimens after sintering, particularly in the vicinity of Curie's temperature (approximately at 380 °C). The domain structures of the specimens were made visible by etching their polished surfaces. The domain structures were observed under an optical microscope. Interpretation of the investigation was based on the assumption of different rates of etching at the positive and negative poles of the domains [8, 10].

It was proved that the change in the composition parameter x from 0.40 to 0.60, during which the tetragonal structure of the crystalline lattice of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ gradually transforms into a rhombohedral one, brought about conversion of the 'rectangular' structure with 180 deg. and 90 deg. domains (cf. Fig. 1a) to a less regular structure (Fig. 1c), probably composed also of 71 deg. and 109 deg. domains apart from the 180 deg. ones. All the types of domains mentioned were found in specimens having the composition $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})\text{O}_3$ in which the tetragonal and the rhombohedral phases coexist (cf. Fig. 1b).

With $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.55}\text{Ti}_{0.45})\text{O}_3$ specimens, changes in their domain structure due to polarization (at 2 kV mm^{-1} , 100 °C, 20 minutes) were studied. The surface layers close to the electrodes were found to be almost perfectly polarized to a depth of about 5 μm and appeared as single-domain crystals; the polarization degree was lower at greater depths and involved numerous 180 deg. domain walls (cf. Figs. 2a, b). Inside the specimens, polished and etched areas parallel with the polarization axis showed dark and light parallel stripes whose longitudinal axes were mostly oriented perpendicularly to the polarization axis (cf. Fig. 3). In the authors' opinion these patterns reflect an arrangement of 90 deg. and possibly also 71 deg. and 109 deg. domains into parallel layers perpendicular to the polarization direction (cf. Fig. 4).

Fig. 1a, b, c. Micrographs of domain structures having the compositions $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60})\text{O}_3$ (a), $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})\text{O}_3$ (b), $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.60}\text{Ti}_{0.40})\text{O}_3$ (c) (magn. 800 \times).

Fig. 2a, b. Micrographs of domain structures in areas 5 to 7 μm below the surface, perpendicular to the direction of polarization of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.55}\text{Ti}_{0.45})\text{O}_3$ specimens, at the positive electrode (a) and at the negative electrode (b) (magn. 800 \times).

Fig. 3. Micrographs of the domain structure in an area parallel with the direction of polarization of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.55}\text{Ti}_{0.45})\text{O}_3$ specimens (magn. 800 \times).

Fig. 4. Schematic diagram of the orientation of domains in polarized $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.55}\text{Ti}_{0.45})\text{O}_3$ specimens

ADVANCES IN CERAMICS — VOL. 14 — CERAMICS IN HEAT EXCHANGERS (Pokroky v keramice — sv. 14 — Keramika ve výměnících tepla). Editoři: B. D. Foster, J. B. Patton. The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio 1985 pro nečleny \$ 50,

Kniha je sborníkem 34 vybraných přednášek ze tří sympozií o výměnících tepla konaných v USA v roce 1984—1985. Shrnuje prakticky všechny dostupné informace z oblasti použití keramických materiálů. Sestává ze tří základních kapitol. V první části jsou soustředěny přehledné články o použití a možnostech keramiky ve výměnících tepla. Druhá část se týká spíše zařízení a rozmanitých druhů aplikací. Větší podíl tvoří referáty o trubkových, žebrovaných a vířivých rekuperátorech. V jednotlivých příspěvcích je dále pojednáno o některých speciálních otázkách, jako jsou tepelná kola, radiační trubky, ponorné ohřivače, použití v turbínách apod.

Třetí kapitolu tvoří články o vývoji materiálové báze a jejím zkoušení. Převažují materiály vysoce tepelně vodivé, speciálně na bázi SiC. Technologické postupy umožňují vytváření velice rozmanitých a komplikovaných tvarů při malé tloušťce stěn.

Kniha bude cennou především pro konstruktéry a specialisty zabývající se problematikou použití keramických materiálů ve výměnících tepla a dalších teplosměnných zařízeních.

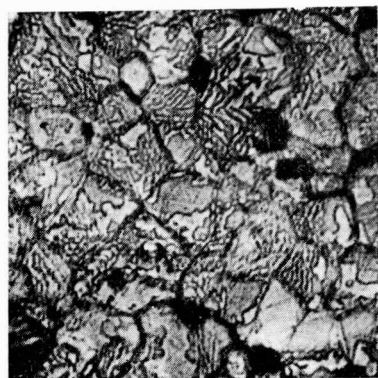
J. Kutzendörfer



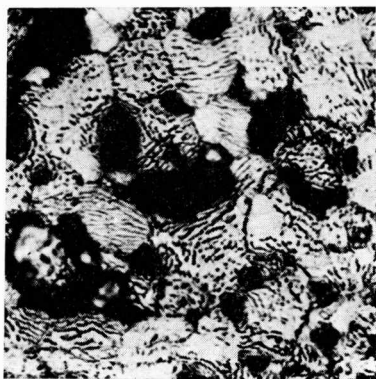
1a



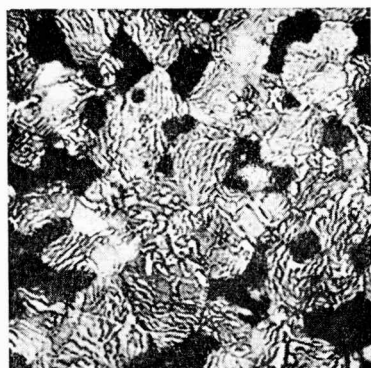
2a



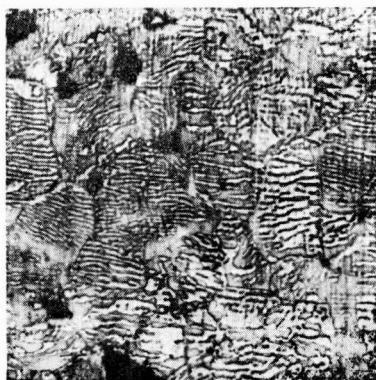
1b



2b



1c



3

Obr. 1a, b, c. Snímky doménových struktur vzorků se složením:

$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60})\text{O}_3$ (a), $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50})\text{O}_3$ (b), $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,60}\text{Ti}_{0,40})\text{O}_3$ (c). (Zvětšení $800\times$.)

vr. 2a, b. Snímky doménových struktur v plochách $5-7\ \mu\text{m}$ pod povrchem, kolmých ke směru larizace vzorků $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,55}\text{Ti}_{0,45})\text{O}_3$ u pozitivní (a) a negativní elektrody (b). (Zvětšení $800\times$.)

vr. 3. Snímek doménové struktury v ploše paralelní se směrem polarizace vzorků $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,55}\text{Ti}_{0,45})\text{O}_3$. (Zvětšení $800\times$.)