

# Strukturna analiza ploskovnih napak v oksidni keramiki

## Structural Analysis of Planar Faults in Oxide Ceramics

Rečnik A.<sup>1</sup>, D. Kolar, IJS, Ljubljana

*Razvoj mikrostrukture keramike je v veliki meri odvisen od pretirane rasti nekaterih zrn. Ta fenomen opazimo v različnih oksidno-keramičnih sistemih. Podrobnejša preiskava mikrostruktur takšnih keramičnih materialov pokaže, da je pretirana rast zrn v večini primerov povezana z nastankom ploskovnih napak v pretirano zrastlih zrnih. Ploskovne napake so običajno visoko urejeni defekti znotraj kristalne mreže gostiteljskega kristala. Glede na njihove strukturne značilnosti jih imenujemo dvojčki, antifazne meje, inverzne meje in lahko nastopajo posamezno ali pa tvorijo domenske strukture, ki se v posebnih primerih urejajo v obliki novih faz. Najprimernejša metoda za analizo njihove strukture je kombinacija kvantitativne visokoločljivostne transmisijske elektronske mikroskopije (HRTEM) in spektroskopije izgube energije elektronov (EELS) na karakterističnih energetskih robovih (ELNES) ter elektronsko disperzijske rentgenske spektroskopije (EDX) na meji defekta. S tem pristopom je mogoče rekonstruirati strukturo ploskovne napake ter določiti lege posameznih atomov okrog takšne meje. Rezultati strukturne analize dajejo povsem nov vpogled v naravo teh defektov in posredno omogočajo zanesljivejšo interpretacijo mehanizmov njihovega nastanka. Glavni poudarek pri raziskavah je bil na analizi strukture (111) dvojčka v BaTiO<sub>3</sub>. Poleg tega smo proučevali podobne ploskovne napake v sistemih CaTiO<sub>3</sub>/SrO in ZnO/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. V vseh treh oksidno-keramičnih sistemih namreč opazimo nastanek urejenih defektnih struktur (dvojčki, inverzne meje, antifazne meje), ki vplivajo na razvoj mikrostrukture keramike.*

*Ključne besede: ploskovne napake, kvantitativna HRTEM analiza, BaTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>, ZnO*

*In several oxide-ceramic systems a microstructure development is strongly influenced by the occurrence of discontinuous grain growth. A detailed study of this phenomenon shows the exaggerated growth to be in the most cases associated with the occurrence of planar faults in such grains. Depending on their structural features planar faults are classified as twins, antiphase boundaries or inversion boundaries appearing either as individual defects along preferential planes or forming more or less ordered domain structures in a host crystal. The information about the structural and compositional properties of planar faults can be obtained employing the quantitative high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) combined with spatially resolved electron energy loss spectroscopy (SREELS) of the characteristic energy edges (ELNES) in the vicinity of such interface. Quantification of HRTEM and EELS data results in a detailed information about the orientation of the host crystal blocks, atomic-column positions in the interface in selected projections, rough atomic-column displacements, chemical composition of the defect plane and in some favourable cases also the oxidation state of the investigated atoms.*

*Key words: planar faults, quantitative HRTEM analysis, BaTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>, ZnO*

### 1. Opis problematike

Vpliv ploskovnih napak na mikrostrukturo in s tem posredno na fizikalne lastnosti keramičnih materialov je, odvisno od sistema, precej dobro poznan, zelo malo pa je znanega o mehanizmi nastanka takšnih defektov. Da bi lahko s precejšnjo mero zanesljivosti določili mehanizem tvorbe določene

ploskovne napake v nekem sistemu, ne zadošča zgolj poznavanje pogojev priprave materiala, pod katerimi se takšni defekti pojavljajo, ampak moramo predvsem poznati njihovo dejansko strukturo ter kemijsko sestavo. Le na ta način je mogoče opredeliti ali je opazovana napaka le posledica deformacije kristala ali je le-ta transformacijske narave ali pa je nemara nastala hkrati z rastjo zrna. Ko nam je mehanizem nastanka napake poznan, lahko proces priprave keramike ustrezno prilagodimo zahtevam končnega proizvoda.

<sup>1</sup> mag. Aleksander REČNIK, kem. proc. inž.  
Inštitut Jožef Stefan  
Jamova 39, 61000 Ljubljana

### 1.1 Dvojčki v BaTiO<sub>3</sub>

V BaTiO<sub>3</sub> so {111} dvojčki področje intenzivnih raziskav zadnjih trideset let. Mnogi avtorji jim pripisujejo glavno vlogo pri pojavu pretirane rasti v BaTiO<sub>3</sub> keramiki. V večini pretirano zrastleh zm<sup>1</sup> najdemo {111} dvojčične meje. Najbolj pogosti so enojni (111) dvojčki, ki se raztezajo preko celega zrna, velikokrat pa je opaziti tudi različne njihove kombinacije od katerih so najpogostejši tako imenovani lamelni dvojčki, kjer gre za hkratno pojavljanje dveh paralelnih dvojčkov v obliki lamele. Rastni mehanizem lamelnih dvojčkov je v literaturi že precej dobro obdelan<sup>1</sup>, medtem ko je o nastanku teh napak bolj malo znanega. Med možnimi izvori dvojčkov v BaTiO<sub>3</sub> keramiki je lahko način priprave izhodiščnega prahu. Pokazalo se je, da priprava BaTiO<sub>3</sub> prahu po postopku kalcinacije BaCO<sub>3</sub> in TiO<sub>2</sub> zmesi, privede do nastanka številnih {111} dvojčkov v izhodiščnem prahu<sup>2</sup>. To pa ne razloži dejstva, da je mogoče na število dvojčkov vplivati tudi kasneje, v procesu sintranja. Nastanek {111} dvojčkov so nekateri avtorji poizkušali razložiti s koalescenco BaTiO<sub>3</sub> zm v orientacijo, v kateri se z ustreznima {111} ploskvama kristalita spojita v (111) dvojček<sup>3</sup>. Podobno razlago so ponujali tudi za nastanek lamelnih {111} dvojčkov in svoje predpostavke potrdili z izračuni na osnovi statistične termodinamike.

Jugle je med prvimi poizkušal razložiti nejasnosti v zvezi z mehanizmom nastanka {111} dvojčkov v BaTiO<sub>3</sub> s proučevanjem kristalografskih zakonitosti dvojčičenja<sup>4</sup>. Ugotovil je, da je število dvojčkov pod redukcijskimi pogoji sintranja bistveno večje kot pri sintranju na zraku, medtem ko povečani tlak in temperatura sintranja nista vplivala na njihov nastanek. Iz tega je zaključil, da so te napake rastnega in ne deformacijskega izvora. Na osnovi kristalografije BaTiO<sub>3</sub> je prvi predlagal strukturni model (111) dvojčka, kjer je meja dvojčičenja ravnina gostega sklada Ba-O<sub>3</sub>. TiO<sub>6</sub> oktaedri naj bi se na tej ravnini stikali s ploskvami in ne z oglišči kot v perovskitin strukturi BaTiO<sub>3</sub>. Na ta način nastane heksagonalni zlog, ki je značilen za heksagonalno modifikacijo, osnovni dvojčični elementi pa so pari TiO<sub>6</sub> oktaedrov s sestavo Ti<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Nastanek dvojčkov pod redukcijskimi pogoji sintranja je povezal z zelo verjetnim nastankom Ti<sup>3+</sup> ionov, ki naj bi po njegovem mnenju zasedali oktaedrske položaje v Ti<sub>2</sub>O<sub>6</sub> skupinah namesto visoko polariziranih Ti<sup>4+</sup> ionov.

Kasneje so Eibl et al.<sup>5</sup> predstavili dva možna atomistična modela (111) dvojčične meje. Pri enakem vektorju premika je lahko dvojčična meja ravnina gostega sklada Ba-O<sub>3</sub> ali pa kar štirikrat manj zasedena ravnina samih Ti. Glede na sorodnost s heksagonalno modifikacijo BaTiO<sub>3</sub> so avtorji predlagali Ba-O<sub>3</sub> ravnino kot najverjetnejšo ravnino dvojčičenja. V enem zadnjih del s tega področja so Kraševac et al.<sup>6</sup> bogate faze Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>, ki je tudi sicer zaradi prebitnega TiO<sub>2</sub> pri sintranju BaTiO<sub>3</sub> keramike vedno prisotna. Na osnovi tega modela so avtorji ponudili možno razlago za nastanek {111} dvojčkov in pojav pretirane rasti v BaTiO<sub>3</sub> keramiki. Pri tem ostanejo odprta naslednja vprašanja:

Kakšna je dejanska struktura (111) dvojčka v BaTiO<sub>3</sub> - ali je to zrealni dvojček z dvojčično ravnino gostega sklada Ba-O<sub>3</sub><sup>4,5</sup> ali z ravnino samih Ti<sup>5</sup> ali pa je res tretja možnost, da je na meji dvojčka prisotnih nekaj plasti s Ti bogate faze<sup>6</sup> Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>? Kako se odražajo redukcijski pogoji sintranja na sestavi dvojčka? Kako nastanejo (111) dvojčki in zakaj včasih nastopajo v parih?

### 1.2 Antifazne meje v CaTiO<sub>3</sub>

Antifazne meje, poznane tudi pod imenom Ruddlesden-Popperjeve plasti so pogost način kompenzacije nestehiometri-

je zaradi prebitne količine oksidov pri zemljoalkalijskih titanatih s perovskitno strukturo. Oksidne plasti, razporejene po {100} ravninah so bile prvič opisane v sistemu SrTiO<sub>3</sub>/SrO, kjer nastopajo v obliki posameznih defektov ali pa urejeni v politipoidne faze homologne serije Sr<sub>n+1</sub>Ti<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> (Sr<sub>2</sub>Ti<sub>1</sub>O<sub>10</sub>, Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>12</sub> in Sr<sub>2</sub>TiO<sub>6</sub>), ki se razlikujejo po številu perovskitnih blokov na eno oksidno plast. Takšni planarni defekti so tudi v sistemu CaTiO<sub>3</sub>/SrO. Fujimoto et al.<sup>7</sup> so na sistemu (Sr<sub>0,85</sub>Ca<sub>0,15</sub>O)<sub>1,02</sub>TiO<sub>2</sub> proučevali način vgradnje prebitnega oksida (Sr,Ca)O v ABO<sub>3</sub> strukturi, kjer običajno Ca ali Sr zasedata A mesta in Ti B mesta. Z uporabo metode za določitev zasedenosti značilnih kristalografskih mest na osnovi rentgenske mikroanalize povečanega tuneliranja elektronov (ALCHEMI) so ugotovili, da se prebitna Ca in Sr v tem sistemu ne vgrajujeta na B mesta. Večina prebitnega (Sr,Ca)O naj bi se vgradila v obliki Ruddlesden-Popperjevih plasti, kar so potrdili s HRTEM posnetki.

Nejasnosti v zvezi z načinom vgradnje SrO v sistemu CaTiO<sub>3</sub>/SrO so v veliki meri odpravili Elcombe et al.<sup>8</sup> v študiji politipoidov homologne serije (Ca,Sr<sub>1-x</sub>)<sub>n+1</sub>Ti<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>. Ugotovili so, da se oktaedrski zamik TiO<sub>6</sub> skupin v ortorombi strukturi CaTiO<sub>3</sub> z dodatkom SrO zmanjša zaradi vgradnje Sr namesto Ca na A mestih. Politipoidi so tako, po zgledu na Ruddlesden-Popperjeve plasti, sestavljeni iz n-perovskitnih blokov (Ca,Sr)TiO<sub>3</sub> koherentno zraščeni s posameznimi CaO plastmi s sestavo kamene soli. Še vedno pa je ostalo odprto vprašanje ali to velja tudi v primeru posameznih ploskovnih napak, ki niso urejene v politipoidne faze. Na osnovi posnetkov transmisijske elektronske mikroskopije (TEM) in kristalografskih relacij med CaTiO<sub>3</sub> in SrO so Čeh et al.<sup>9</sup> ponudili tezo, da se SrO vgrajuje v mrežo CaTiO<sub>3</sub> v obliki Ruddlesden-Popper plasti. Poleg tega so ugotovili, da obstoja, glede na orientacijo posameznih blokov CaTiO<sub>3</sub>, več različnih tipov teh napak. Ustreznega odgovora o dejanski sestavi teh defektov v literaturi ni in ostajajo nepojasnjena naslednja vprašanja:

Kakšna je struktura posameznih ploskovnih napak v CaTiO<sub>3</sub>? Ali je zaradi prebitka SrO na ravnini defekta plast SrO<sup>9</sup> ali je kot pri politipoidih homologne serije (Ca,Sr<sub>1-x</sub>)<sub>n+1</sub>Ti<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> na meji vendarle CaO in se Sr vgrajuje namesto Ca na A mesta<sup>9</sup>?

### 1.3 Inverzne meje v ZnO

Inverzne meje so pogost pojav v varistorski ZnO/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keramiki. ZnO kristalizira v necentrosimetrični, wurtzitni, strukturi s heksagonalno osnovno celico. Pri proučevanju mikrostrukturnih lastnosti ZnO keramike z dodatkom Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sta Trontelj in Kraševac<sup>10</sup> odkrila ploskovne napake v bazalnih ravninah ZnO. Z uporabo TEM sta jih identificirala kot zlogovne napake v obliki monoatomarne plasti z Sb bogate sekundarne faze, ki naj bi bila posledica reakcije ZnO in Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v začetni fazi sintranja. Kasnejše študije so v veliki meri potrdile te predpostavke. Tako sta Senda in Bradt<sup>11</sup> na osnovi kristalografskih relacij med wurtzitno strukturo ZnO in spinelno strukturo Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> zaključila, da so omenjeni defekti v resnici inverzijski dvojčki, oziroma inverzne meje, s tako imenovano glava-glava konfiguracijo ZnO<sub>4</sub> tetraedrov ob meji ploskovne napake.

Do podobnih zaključkov sta prišla tudi Kim in Goo<sup>12</sup>, ki sta se inverzijskih dvojčkov v ZnO lotila s kvantitativno HRTEM analizo. Primerjava eksperimentalnih HRTEM posnetkov s simulacijami na osnovi različnih strukturnih modelov inverzne meje sta dala prednost glava-glava konfiguraciji pred rep-rep konfiguracijo. Posebnost njenega prispevka je, da sta inverzne

meje našla v čistem ZnO in na osnovi te predpostavke zgradila vse predlagane modele. Zadnje raziskave z EDX in EELS analizo<sup>11</sup> so pokazale prisotnost ob ene atomarne plasti Sb na inverzni meji. Tako pri problematiki inverznih mej ni pojasnjeno:

Kakšna je dejanska smer polarne osi wurtzitne strukture ZnO na vsaki strani inverzne meje? Ali je mogoče predpostavko o glava-glava<sup>11</sup> konfiguraciji ZnO<sub>4</sub> tetraedrov dokazati? Ali ti defekti res nastajajo brez prisotnosti Sb<sup>12</sup> ali pa je Sb sestavni del strukture inverzne meje<sup>13</sup>?

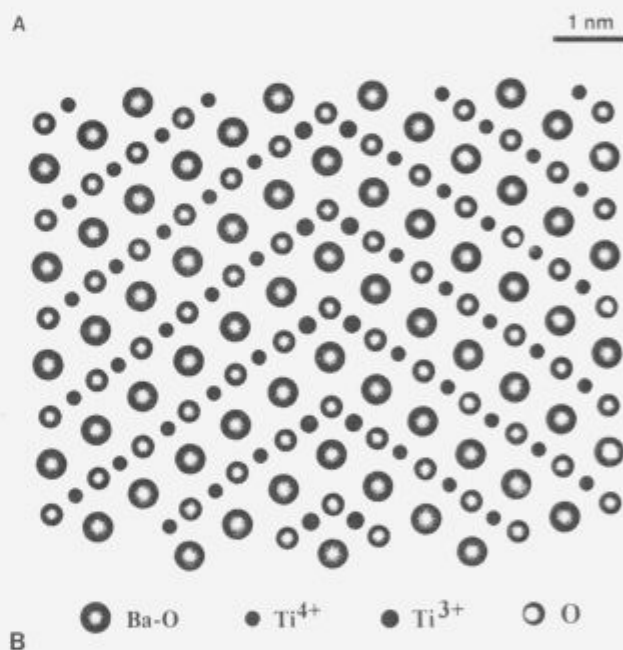
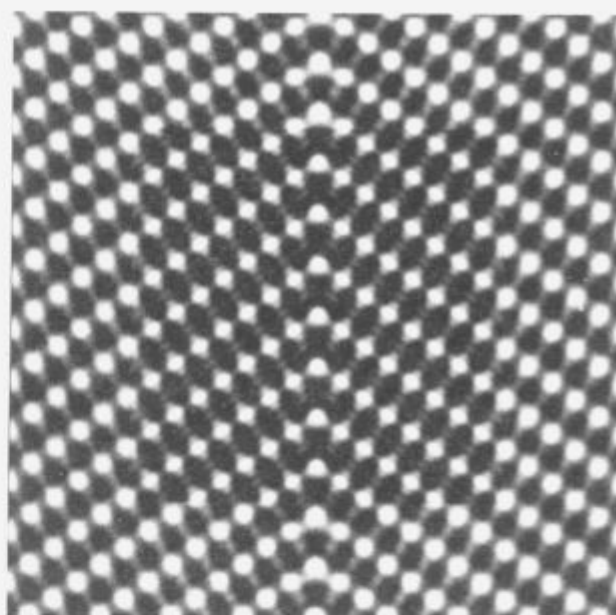
## 2. Rezultati in diskusija

Eksperimentalno delo je bilo opravljeno na konvencionalnem transmisijskem elektronskem mikroskopu JEM-2000FX ter visokoločljivostnem mikroskopu JEM-4000EX s točkovno ločljivostjo 0.16 nm. Izhajajoč iz eksperimentalnih HRTEM posnetkov in podatkov o sestavi na osnovi EELS in EDX analiz je bilo mogoče predpostaviti strukturne modele planarnih defektov in jih s slikovnimi simulacijami za set eksperimentalnih parametrov preveriti.

### 2.1 Lokalna struktura (111) dvojčka v BaTiO<sub>3</sub>

Na osnovi kvantitativne HRTEM analize<sup>14</sup> je določena struktura (111) dvojčka v BaTiO<sub>3</sub>, kjer je dvojčična ravnina gosti sklad Ba-O<sub>3</sub>. Slikovne simulacije na osnovi strukturnih modelov, pri katerih je dvojčična meja sestavljena iz samih Ti<sup>3+</sup> ali iz nekaj plasti Ba<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>10</sub><sup>9</sup>, ne ustrezata eksperimentalnim HRTEM posnetkom in ju zaradi tega lahko razumemo kot neveljavna. Glede na eksperimentalno dejstvo, da se ti defekti množično pojavljajo pri sintranju pod redukcijskimi pogoji, obstoja precejšnja verjetnost, da je tudi sama dvojčična meja v reduciranem stanju. Predpostavka je potrjena z analizo valenčnega stanja Ti ionov ob dvojčični meji<sup>15</sup>. Z EELS meritvami pri L<sub>2,3</sub> robu za Ti je ugotovljen premik k nižjim energijam, kar pomeni, da je valenca Ti ionov ob dvojčični meji 3+ in ne 4+ kot je to v preostalih delih BaTiO<sub>3</sub> kristala<sup>16</sup>. Razlika v naboju se zelo verjetno kompenzira z nastankom šibko lokaliziranih kisikovih vrzeli v dvojčični ravnini (slika 1).

Na osnovi strukturnih in spektroskopskih podatkov ter pravih nastajanja [111] dvojčkov v BaTiO<sub>3</sub> keramiki je predpostavljen mehanizem nastanka teh defektov. Zrna BaTiO<sub>3</sub> se v začetni fazi sintranja površinsko reducirajo. Ker je rast zrn pri temperaturah okrog 1100°C še zanemarljivo majhna, je dovolj časa za vzpostavitev ravnotežnih koncentracij nastalih kisikovih vrzeli □<sup>-</sup> po površini BaTiO<sub>3</sub> zrn. V primeru družine [111] ravnin s sestavo Ba-O<sub>3</sub> so te vrzeli zelo mobilne in se lahko celo urejajo. Najnižja možna urejena sestava, glede na enoznačnost kisikovih položajev v ravnini gostega zloga Ba-O<sub>3</sub>, je Ba-O<sub>3</sub>□<sup>-</sup>. Takšna s kisikom deficitna plast ne nudi več identičnih pogojev in postane ovira za nadaljevanje monotonega perovskitnega strukturnega vzorca BaTiO<sub>3</sub> kristala. Tu verjetno leži vzrok, da naslednja plast Ti ne zavzame pričakovanih perovskitnih položajev, ampak mesta, ki so značilna za Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> koordinacijske skupine. Razlika v naboju, ki je nastala s kisikovimi vrzeli □<sup>-</sup>, se uravnava s prerazporeditvijo elektronov v Ti valenčnih orbitalah, kjer vsak Ti<sup>4+</sup> iz sosednjih dveh Ti plasti ob Ba-O<sub>3</sub>□<sup>-</sup> ravnini, prispeva po en elektron iz zunanjega valenčnega pasu v obstoječo kisikovo vrzel □<sup>-</sup> in se sam pri tem reducira v Ti<sup>3+</sup>. S tem se spremeni tudi sestava nastajajočih oktaedrov s skupnimi ploskvami na Ba-O<sub>3</sub>□<sup>-</sup> ravnini v Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>□<sup>-</sup> pri čemer ostane koordinacija Ti ionov v teh skupinah nespremenjena. Prav te skupine so osnovni element (111) dvojčične meje<sup>15</sup> v BaTiO<sub>3</sub>.



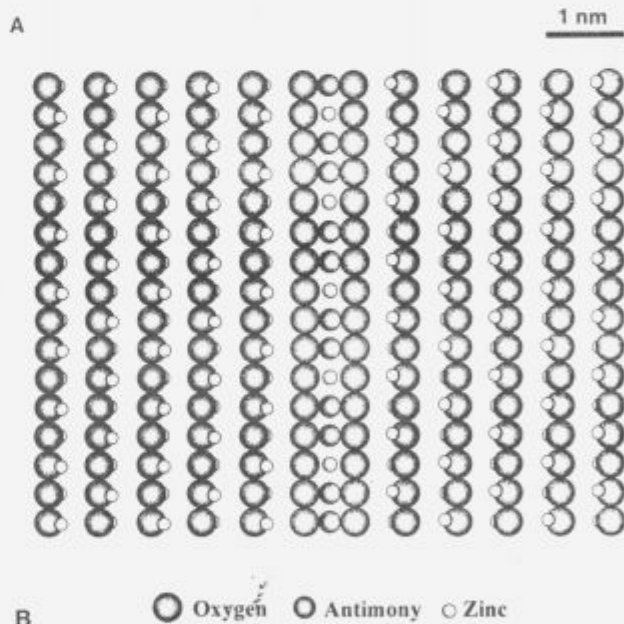
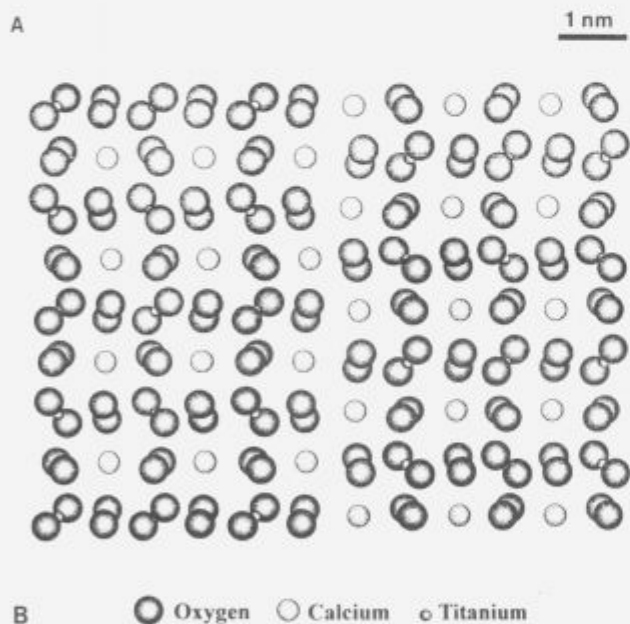
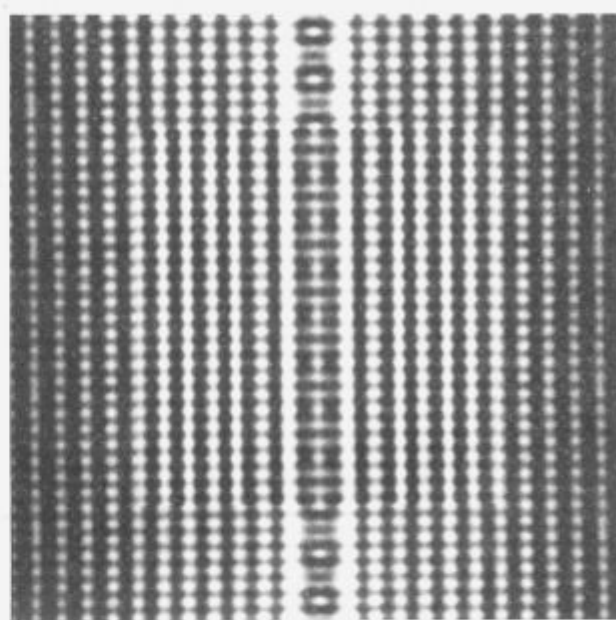
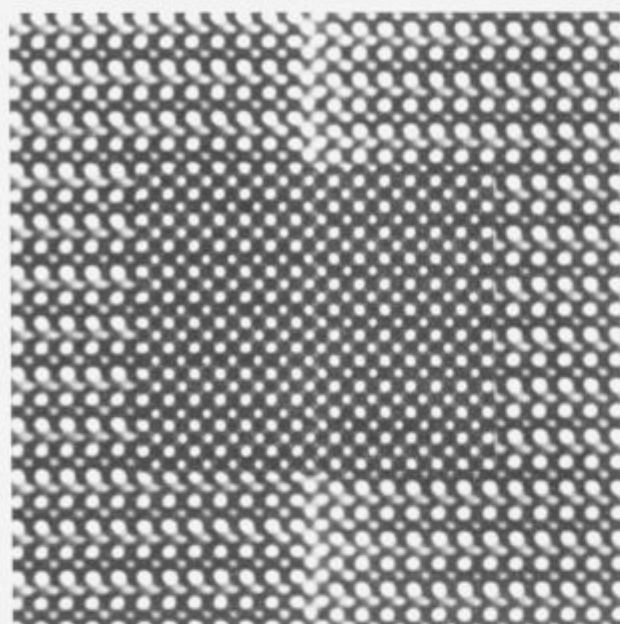
Slika 1: (a) Eksperimentalni HRTEM posnetek z insertom simulirane slike na osnovi predpostavljene (b) nerelaksiranega modela (111) dvojčične meje v BaTiO<sub>3</sub>.

Figure 1: (a) Experimental HRTEM micrograph with simulated image based on the proposed (b) unrelaxed structural model of (111) twin boundary in BaTiO<sub>3</sub>.

Pri višjih temperaturah, ko pride do difuzije v trdnem stanju, nanešeni material na takšnih površinah kristalizira, zaradi defektne zloga na (111) ravninah, v edini možni, dvojčični orientaciji glede na originalni kristal BaTiO<sub>3</sub>. Odvisno od morfologije osnovnih kristalov nastajajo enojni dvojčki, ali pa katerakoli od opaženih dvojčičnih kombinacij. Različne kombinacije parov dvojčkov (ostrokotni ali 72°, topokotni ali 108° in paralelni ali 180°) so posledica ugodne morfologije osnovnih kristalov BaTiO<sub>3</sub>. Tako je na primer paralelni par [111] dvojčkov posledica tvorbe dvojčičnega zloga na dveh nasprotnih oktaederskih ploskvah kristalita<sup>17</sup>.

Nadalje je bilo ugotovljeno, da je pretirana rast zrn s paralelnima  $\{111\}$  dvojčkoma podobna pretirani rasti heksagonalnega polimorfa  $\text{BaTiO}_3$ . V obeh primerih je (i) rast povečana vzdolž dvojčičnega zloga, (ii) tvorba takšnega zloga je še pose-

s tvorbo planarnih defektov v  $\{100\}$  perovskitnih ravninah<sup>18</sup> kar kaže na dejstvo, da je pri temperaturi njihovega nastanka  $\text{CaTiO}_3$  kubičen in tako so te ravnine energetsko ekvivalentne. Defekti se odvisno od temperature sintranja združujejo v pra-



Slika 2: (a) Eksperimentalni HRTEM posnetek z insertom simulirane slike na osnovi predpostavljene (b) nerelaksiranega modela antifazne meje v  $\text{CaTiO}_3$ .

Slika 3: (a) Eksperimentalni HRTEM posnetek z insertom simulirane slike na osnovi predpostavljene (b) nerelaksiranega modela inverzne meje v  $\text{ZnO}$ .

Figure 2: (a) Experimental HRTEM micrograph with simulated image based on the proposed (b) unrelaxed structural model of antiphase

Figure 3: (a) Experimental HRTEM micrograph with simulated image based on the proposed (b) unrelaxed structural model of inversion boundary in  $\text{ZnO}$ .

bej izrazita pod redukcijskimi pogoji sintranja in (iii) strukturna podobnost dvojčičnega ter heksagonalnega zloga kaže na sorodnost teh dveh pojavov.

### 2.2 Lokalna struktura antifaznih mej v $\text{CaTiO}_3$

V sistemu  $\text{CaTiO}_3/\text{SrO}$  prihaja do pojava planarnih defektov, ki so posledica nestehiometrije, povezane z dodano prebitno količino  $\text{SrO}$ . Nestehiometrija v tem sistemu se kompenzira

vokotne vzorce ali pa v visoko urejene politipoide. Na osnovi EDX in EELS analize<sup>19</sup> je bila ugotovljena povišana koncentracija Ca na meji defekta in prisotnost Sr v gostiteljskem kristalu  $\text{CaTiO}_3$ , kar zavrača predpostavko o eksistenci  $\text{SrO}$  plasti na antifazni meji<sup>9</sup>.

Kvantitativna HRTEM analiza je potrdila strukturo planarnih defektov, pri kateri gre za koherentno zraščanje dveh

perovskitnih blokov (Ca,Sr)TiO<sub>3</sub> preko vmesne CaO plasti. Na ta način preideta dva sosednja perovskitna bloka preko meje defekta v antifazni položaj (slika 2). V (Ca,Sr)TiO<sub>3</sub> kristalnih so bili odkriti trije tipi antifaznih mej<sup>20</sup>, ki se med seboj razlikujejo po orientaciji c-osi perovskitnih blokov.

### 2.3 Lokalna struktura inverzne meje v ZnO

Pogosto opaženi planarni defekti v varistorski ZnO/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keramiki, imenovani inverzne meje, ležijo pretežno v bazalnih ravninah kristalov cinkovega oksida. Struktura inverznih mej doslej še ni bila ustrezno opisana kot tudi ni bila poznana dejanska smer c-osi ZnO kristalov na vsaki strani inverzne meje. Na konvencionalnem JEM-2000FX mikroskopu je bila razvita posebna metoda za določitev polarne osi necentrosimetričnih kristalov<sup>21</sup>, kar je pripomoglo k določitvi smeri c-osi ZnO kristalov ob inverzni meji. Izkazalo se je, da kaže polarna os kristalov proti ravnini planarnega defekta kar potrjuje glava-glava konfiguracijo<sup>11</sup>.

Z EELS meritvami je bilo ugotovljeno, da je na sami meji defekta prisoten Sb v množinah do ene atomarne plasti<sup>13</sup>. Na osnovi teh ugotovitev ter z upoštevanjem strukturnih posebnosti s HRTEM posnetkov je bil postavljen strukturni model inverzne meje, pri katerem je razmerje Sb:Zn=2:1 za sestavo [Sb<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]<sup>12</sup> oktaedrske plasti inverzije<sup>22</sup>. Ujemanje HRTEM slikovnih simulacij na osnovi predpostavljenega modela z eksperimentalnimi mrežnimi slikami tega defekta je zadovoljivo, kar potrjuje veljavnost predlaganega strukturnega modela (slika 3). Po drugi strani je mogoče model, ki ne vključuje Sb ionov na meji defekta<sup>12</sup>, zavreči, ker slikovne simulacije tega modela v nekaterih kristalografskih projekcijah ne sledijo eksperimentalnim mrežnim slikam.

### 3. Zaključek

V preiskovanih oksidno-keramičnih sistemih so bili na osnovi kvantitativne HRTEM in EELS določene strukture opazovanih ploskovnih napak. Nerelaksirani strukturni modeli imajo v posameznih primerih naslednje značilnosti:

- (111) dvojček v BaTiO<sub>3</sub> je zrcalni koherentni dvojček v ravnini gostega sklada Ba-O<sub>3</sub>. Posledica dvojčičenja v tej ravnini je heksagonalni zlog preko meje defekta. Na vsaki strani Ba-O<sub>3</sub> ravnine sledita plasti Ti, ki nastopajo v oksidacijskem stanju 3+. Naboj na dvojčku se kompenzira z nastankom kisikovih vrzeli v mejni plasti Ba-O<sub>3</sub>, s sestavo Ba-O<sub>3,4</sub>(□)<sub>1</sub>, dejanska sestava ploskovno razmejenih TiO<sub>6</sub> oktaedrov na heksagonalnem zlogu pa je od tod [(Ti<sup>IV</sup>)<sub>2</sub>O<sub>6,4</sub>(□)<sub>1</sub>]<sup>10</sup>. Iz ugotovljenega sledi, da so (111) dvojčki v BaTiO<sub>3</sub> rastnega izvora in so posledica redukcijskih pogojev sintranja.
- Antifazne meje v CaTiO<sub>3</sub> so Ruddlesden-Popperjevega tipa s plastjo CaO na meji defekta. Dodani SrO se vgrajuje kot Sr<sup>2+</sup> na perovskitne položaje namesto Ca<sup>2+</sup> ta pa se s prebitnim O izloča kot CaO na antifaznih mejah. Defekti so pri nižjih temperaturah sintranja neurejeni in potekajo po perovskitnih {100} ravninah, medtem ko se pri višjih temperaturah urejajo v obliki (Ca<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>)<sub>n+1</sub>Ti<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> politipoidnih faz.
- Inverzne meje v ZnO so koherentni inverzni (0001) dvojčki z glava-glava konfiguracijo. V mejni plasti je prisotna večja količina antimona kar je posledica dopiranja ZnO z

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sestava mejne plasti je [Sb<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]<sup>12</sup>, kjer sta kationa oktaedrsko koordinirana s O. Konfiguracije rep-rep v preiskovanih materialih ni bilo opaziti.

### 4. Literatura

- H. Schmelz and H. Thomann, Twinning in BaTiO<sub>3</sub>, *Ceramics, Cfr. Ber.*, 61, 1983, 199-205
- O. Eibl, P. Pongratz, P. Skalicky and H. Schmelz, Formation of (111) Twins in BaTiO<sub>3</sub>, *Ceramics, J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 1987, C 195-197
- G. Kästner, R. Wagner, G. Lacayo and V. Hilarius, Twins and Grain Growth during Liquid-Phase Sintering of BaTiO<sub>3</sub>, *Ceramics, J. Mat. Sci. Letters*, 8, 1989, 802-804
- D. B. Jugle, The Control of Cubic (111) Twins in Polycrystalline BaTiO<sub>3</sub> and their Effect on the Electrical Properties, Ph.D. Thesis, Ransselaar Polytec. Institute Troy NY, 1966
- O. Eibl, P. Pongratz and P. Skalicky, Crystallography of (111) Twins in BaTiO<sub>3</sub>, *Phil. Mag. B*, 57, 1988, 521-534
- V. Kraševac, M. Drofenik and D. Kolar, Genesis of the (111) Twin in Barium Titanate, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 1990, 856-859
- M. Fujimoto, J. Tanaka and S. Shirasaki, Planar Faults and Grain Boundary Precipitation in Non-Stoichiometric (Sr,Ca)TiO<sub>3</sub>, *Ceramics, Jap. J. Appl. Physics*, 27, 1988, 1162-1166
- M. M. Elcombe, E. H. Kisi, K. D. Hawkins, T. J. White, P. Goodman and S. Matheson, Structure Determinations for Ca<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Ca<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>10</sub>, Ca<sub>6</sub>Sr<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>10</sub> and a Refinement of Sr<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, *Acta Cryst. B*, 47, 1991, 305-314
- M. Čeh, V. Kraševac and D. Kolar, A Transmission Electron Microscope Study of SrO-Doped CaTiO<sub>3</sub>, *J. Sol. St. Chem.*, 103, 1993, 263
- M. Trontelj and V. Kraševac, The Microstructure of Sb-Doped ZnO-Ceramics, *Science of Ceramics, Inst. Cer.*, Shelton UK, 14, 1988, 915-920
- T. Senda and R. C. Bradt, Twinning in ZnO Ceramics with Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Additions, *Nippon Ser. Kyo. Gaku. Ronbun.*, 99, 1991, 727-731
- J. C. Kim and E. Goo, Inversion Twin Boundaries in Zinc Oxide, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 1990, 877-784
- J. Bruley, U. Bremer and V. Kraševac, Chemistry of Basal Plane Defects in Zinc Oxide - Antimony Oxide (0.1 mol%) Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1992, 3127-3128
- A. Rečnik, J. Bruley, W. Mader and D. Kolar, Structural and Spectroscopic Study of (111) Twins in Barium Titanate, *Int. J. Light & El. Optics*, Suppl.5, 94, 1993, 117
- A. Rečnik, J. Bruley, W. Mader, D. Kolar and M. Rühle, Structural and Spectroscopic Investigation of (111) Twins in Barium Titanate, *Phil. Mag. B*, 70, 1994, 1021-1034
- J. Bruley, A. Rečnik and W. Mader, Structure and Valence State of Ti at the Coherent (111) Twin Boundary in Barium Titanate, *Am. Mat. Res. Soc. Meeting*, Boston, v tisku, 1993
- A. Rečnik and D. Kolar, The Formation of Growth Twins in Cubic Barium Titanate under Reducing Sintering Conditions, *Micr. Electronica*, Suppl.2, 14, 1993, 283-284
- M. Čeh and A. Rečnik, HRTEM Study of Ruddlesden-Popper Faults in SrO-Doped CaTiO<sub>3</sub>, *Micr. Electronica*, Suppl. 2, 14, 1993, 281-282
- M. Čeh, Hui Gu and A. Rečnik, EELS and EDS Analysis of Planar Faults in SrO-Doped Calcium Titanate, *Int. Congr. El. Microscopy*, Paris, 13, 1994, 687-688
- A. Rečnik, M. Čeh and F. Ernst, Quantitative HRTEM Analysis of Antiphase Boundaries in SrO-Doped Calcium Titanate, *Int. Congr. El. Microscopy*, Paris, 13, 1994, 405-406
- W. Mader and A. Rečnik, A Simple Method for the Determination of Crystal Polarity, *Int. Congr. El. Microscopy*, Paris, 13, 1994, 933-934
- A. Rečnik, W. Mader and M. Trontelj, Structural Study of Inversion Boundaries in Sb-Doped Zinc Oxide, *Int. Congr. El. Microscopy*, Paris, 13, 1994, 407-408