

锆钛比为 50/50 的 PZT 陶瓷极化 前后的 X 射线研究*

张孝文 叶楚才 李成萃

提 要

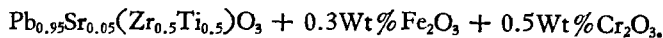
铁电陶瓷在极化及使用过程中有畴结构的变化。这种变化对材料宏观性能有直接影响。本文提出了一种从 X 射线强度变化来定量地测定四方铁电相中 90° 畴转向率的简便方法。只要正确地测定出未极化状态的强度 I_{200} 与 I_{002} 之比以及极化状态相应的比值,就可以直接求得极化过程 90° 畴转向的百分比。公式推导过程考虑了结构因素及可能存在的择优取向。用上述方法对锆钛比为 50/50 的 PZT 陶瓷在不同极化条件下 90° 畴的转向率作了计算,所得的结果与宏观性能变化平行。与过去用测量形变进行间接换算的方法作了比较。文中还讨论了用 X 射线线形变宽方法来测定极化前后的内应力问题。

四方晶系的铁电陶瓷在极化过程有 180° 畴的反向及 90° 畴的转向。 90° 畴的转向会产生应力和应变,这和材料的使用过程性质的变化密切相关。因此,畴结构的研究受到很大重视^[1,2]。

电子显微镜的观察和分析,可以提供关于电畴结构的直观图像,但用来作定量分析是困难的^[1-4]。在陶瓷材料中关于 90° 畴转向的定量计算,主要是通过应变量的测定来间接换算的,有代表性的工作是 Subbarao^[5] 及 Berlincourt^[6] 等人进行的。后者曾得到锆钛比为 53/47 的 PZT 陶瓷,在饱和极化下 90° 畴的剩余转向率为 44% 的定量结果。文献 [5] 中也提出过,可以从 X 射线强度比 I_{200}/I_{002} 的变化来计算 90° 畴的转向,并推导了 BaTiO₃ 陶瓷在受拉压应力下 90° 畴转向的比例与 I_{200}/I_{002} 变化的关系。但这个推导过程忽视了不同衍射晶面结构因素的区别(后详)。该文指出,对去极化过程 X 射线强度变化的测量结果产生了疑惑,因而没有再做详细阐述和报道。以后一些工作也注意到了极化过程 I_{200}/I_{002} 的变化^[7],但一直没有见到有定量计算的方法。

一、试样及实验条件

试样采用添加 Sr, Fe, Cr, 锆钛比为 50/50 的 PZT 陶瓷:



该配方已有较长的生产历史,具有良好的老化特性及温度稳定性,是制作高频陶瓷滤波器的优良材料。

* 1978 年 6 月 15 日收到。

试样制备: 以金属氧化物为原料, 按配方计算秤料后, 振磨乾法混合 4 小时, 预烧 (900℃), 振磨粉碎 6 小时, 轧膜成型, 制成 $20 \times 20 \times 0.8\text{mm}^3$ 样品, 在 1270℃ 烧成, 被银, 极化。为研究不同极化条件下畴结构的变化, 采用三种不同极化工艺 (见表 1), 极化后用 50% HNO_3 腐蚀净银电极。未极化的样品在马弗炉中用 500℃ 进行退火处理。

表 1 不同试样的极化条件

试样号	极化电压 (kV/mm)	温度 (℃)	极化时间 (min)
1*	0.94	120	20
2*	3	120	20
3*	5	180	20

X 射线实验条件: 对未极化及极化的试样, 均用加 LiF 单色器, Cu 靶 K_α 射线, 在衍射仪上进行测量。图 1 是连续扫描时, 不同试样的 (002) 及 (200) 线形图。可以看出, I_{200}/I_{002} 随着极化条件的变化而有规律地降低, 多次重复试验, 变化趋势是很一致的。计算用的 X 射线强度值用 $0.01^\circ(2\theta)$ 为间隔的逐点定时记数法, 消除本底后的脉冲记数总值为相对积分强度。在脉冲记数的同时对线形作了同步记录。图 2 是 3* 试样的 (002) 及 (200) 线形示意图, 可以看出这两条线重叠很小, 不难分离。其余试样的分离情况类似, 不一一列入。积分强度值已列入表 3, 曾与峰值强度作了比较, 结果很相近。

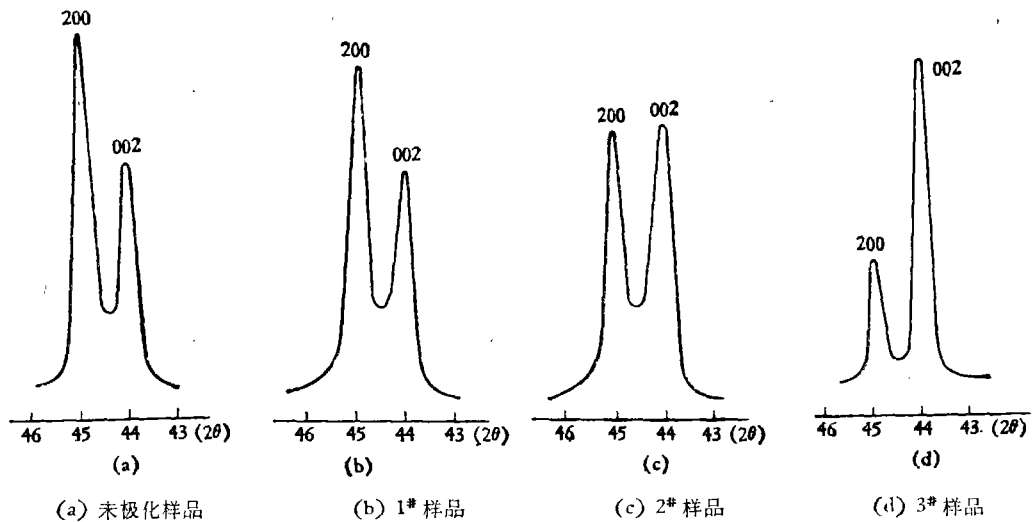


图 1 不同试样 (002), (200) 的连续扫描 X 射线线形图



图 2 逐点记数时的原记录线形示意图(3* 试样)

二、极化前后的晶型及点阵常数

50/50 铅钛比的 PZT 陶瓷, 在居里点以下应该是在四方晶系的相区内^[6,9]. 为检验添加 Sr, Fe, Cr 对铁电相晶型及结构的影响, 测定了点阵常数. 可以看出, 无论哪一种试样都呈明显的四方晶系特征, 这可以从 (002) 及 (200) 线的分离及图 3 中 (112) 及 (211) 线的分离看出.

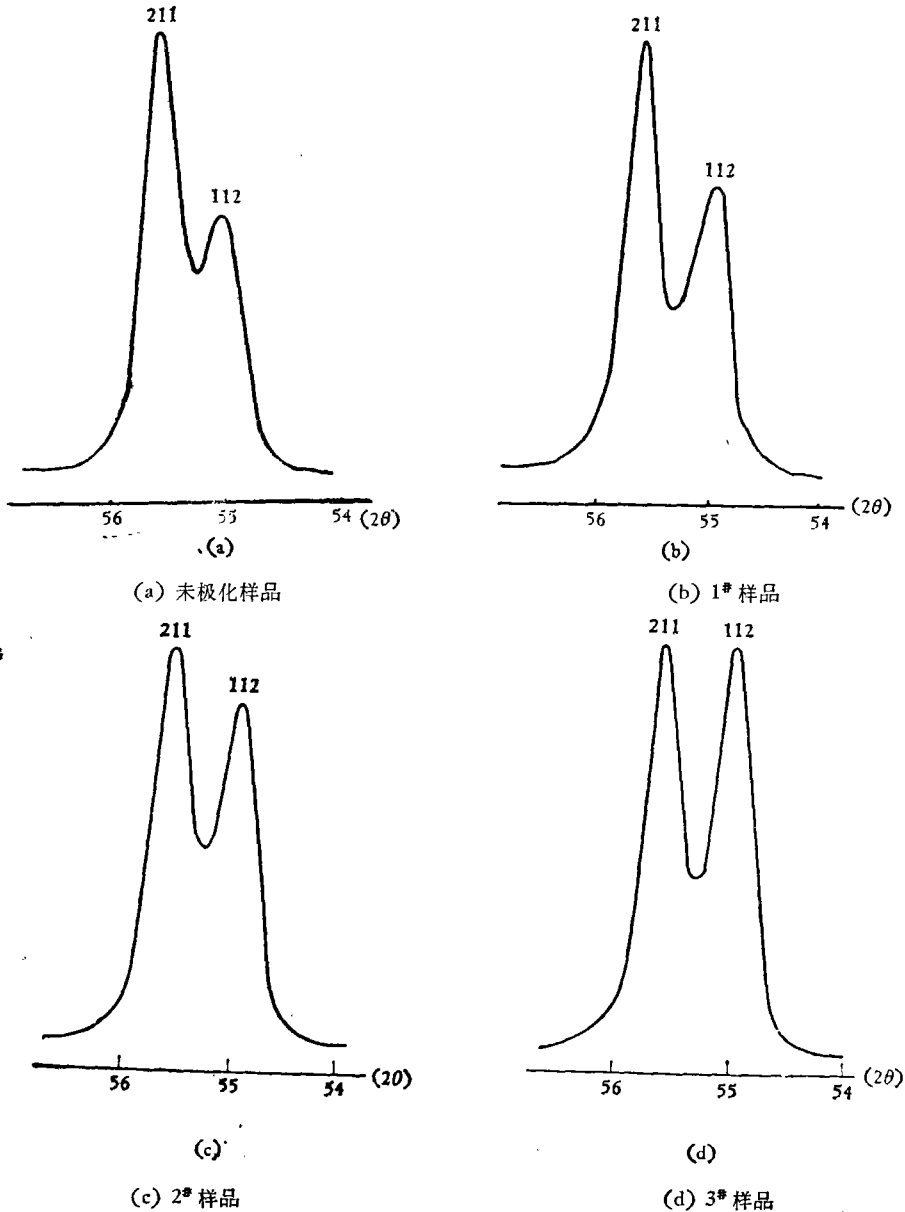


图3 不同试样的 (112) (211) 衍射线形

不同试样 (112) 及 (211) 线的 θ 值如下:

X 射线 \ 试样	未极化	1*	2*	3*
(112) 线	27.45°	27.50°	27.50°	27.45°
(211) 线	27.74°	27.80°	27.80°	27.75°

根据 (112) 及 (211) 线对的 θ 值可以按下式很快算出 c/a 值:

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{4 \left(\frac{\sin \theta_{211}}{\sin \theta_{112}} \right)^2 - 1}{5 - 2 \left(\frac{\sin \theta_{211}}{\sin \theta_{112}} \right)^2}} \quad (1)$$

所得结果列于表 2.

表 2 不同试样的点阵常数

点阵常数 \ 试样	未极化	1*	2*	3*
c/a	1.020	1.021	1.021	1.020
$c(\text{Å})$	4.115	4.115	4.115	4.115
$a(\text{Å})$	4.034	4.030	4.030	4.034

可以看出, 该材料极化前后晶型无变化, 为四方晶系. c/a 及点阵常数变化均不大.

三、 I_{200}/I_{002} 变化与 90° 畴转向的关系

按照 X 射线强度理论, 同组晶面反平行方向的衍射线强度是相同的, 这就是 Friedel 定律^[10]:

$$|F_{(HKL)}|^2 = |F_{(\bar{H}\bar{K}\bar{L})}|^2, \quad (2)$$

$|F|$ 为结构因素的模. 因此 X 射线强度不受 180° 畴反向的影响. I_{200}/I_{002} 的变化只反映极化过程 90° 畴的转向. 选 I_{200}/I_{002} 变化来计算 90° 畴的转向率是有利的, 因为这两条线强度较大, 容易分离, 其晶面互相垂直. 其中 (200) 线强度只来源于试样中 a 轴与试样表面垂直的电畴; 而 (002) 线强度只来源于极轴 (c 轴) 与试样表面垂直的电畴. 以下我们把这两种电畴分别称为 a 畴及 c 畴.

定义 $\rho_{HKL}(\phi)$ 为未极化样品中 (HKL) 晶面法线在空间的分布函数, 其中 ϕ 为在衍射平面内, (HKL) 晶面法线与试样表面法线的夹角. 在未极化试样中, 若完全没有择优取向而混乱分布时, $\rho_{HKL}(\phi)\Delta\phi$ 将为常数, 不随 ϕ 角变化. 因为在衍射仪中只有在试样表面附近 δ 角范围内的晶面能参加衍射, 故 (HKL) 晶面的衍射几率可以表示为

$$B_{(HKL)} = \int_{\delta} \rho_{HKL}(\phi) d\phi, \quad (3)$$

δ 是由实验条件所决定的 X 射线发散角, 当光阑尺寸、试样尺寸等实验参数确定后, δ 值不变.

对于晶粒取向在空间是等几率分布的多晶试样, 在衍射仪法中, 不同衍射线的相对强

度^[11]

$$I = P \cdot |F|^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \cdot e^{-2M}, \quad (4)$$

式中 P 为重复因素, $|F|$ 为结构因素的模, 带 θ 角度项为洛伦兹因子, e^{-2M} 为温度因子. 对 (002) 及 (200) 线对来说两者 θ 角非常接近, 仅差 $30'$ 左右, 因此温度因子及洛伦兹因子的差别可以完全不考虑. 在四方晶系中 $P_{002} = 2$, $P_{200} = 4$. 单色器对强度的减弱是常数项, 不影响相对强度, 故未列入 (4) 式.

在一般情况下, 不同晶面的 $\int \delta\rho_{HKL}(\phi)d\phi$ 的值是不一样的. 即由于空间电荷及工艺影响, 可能使表面造成部份择优取向, $\int \delta\rho_{002}(\phi)d\phi$ 与 $\int \delta\rho_{200}(\phi)d\phi$ 不一定是相等的.

这样对于未极化试样的 (200) 线强度与 (002) 线强度之比将等于

$$R = \frac{I_{200}}{I_{002}} = \frac{P_{200} \cdot |F_{200}|^2 \cdot \int \delta\rho_{200}(\phi)d\phi}{P_{002} \cdot |F_{002}|^2 \cdot \int \delta\rho_{002}(\phi)d\phi}. \quad (5)$$

由此可见, 只有在 $|F_{200}|^2 = |F_{002}|^2$ 及 $\int \delta\rho_{200}(\phi)d\phi = \int \delta\rho_{002}(\phi)d\phi$ 的情况下 R 才等于 2. 笼统地取 $R = 2$, 忽视了 $|F_{200}|^2$ 及 $|F_{002}|^2$ 的差异^[5,7], 在四方晶系中是不妥的. 为了计算 $|F|$, 需要了解具体材料中的离子坐标. 对于不同 Zr/Ti 比的 PZT 材料, 至今我们还未看到有包含离子坐标的晶体结构数据的报道. 但可采用 Shirane^[12] 对 PbTiO_3 (与 Zr/Ti 比为 50/50 PZT 同晶型) 的测定值进行估算, 其坐标值为

$$\begin{aligned} \text{Pb: } & 0 \ 0 \ 0, \quad \text{Ti: } \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ z, \quad \text{O}_1: \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ z_1, \quad 2\text{O}_2: \frac{1}{2} \ 0z_2, \ 0 \ \frac{1}{2} \ z_2, \\ & z = 0.54, \quad z_1 = 0.11, \quad z_2 = 0.61. \end{aligned}$$

这个坐标值用到 PZT 中, 由于不同锆钛比的 c/a 不一样, Zr, Ti 的离子半径也有区别, 不会完全适用. 但考虑到坐标值是相对值, 作为近似计算还是可以的. 结构因素可按下式计算^[11]:

$$|F| = \left\{ \left[\sum_{i=1}^n f_i \cos 2\pi(Hx_i + Ky_i + Lz_i) \right]^2 + \left[\sum_{i=1}^n f_i \sin 2\pi(Hx_i + Ky_i + Lz_i) \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (6)$$

(200) 及 (002) 的 θ 值在未极化试样中分别为 22.47° 及 21.95° . 对 Cu 靶 K_α 线均可用 $\sin \theta/\lambda \approx 0.24$, 查得 $f_{\text{Pb}} = 64.3$, $f_{\text{O}} = 4.8$, 并考虑到用 $\left(\frac{1}{2} f_{\text{Ti}} + \frac{1}{2} f_{\text{Kr}}\right)$ 来代替 PbTiO_3 中的 f_{Ti} , 其值为 21.7. 可得到

$$|F_{200}|^2 / |F_{002}|^2 \approx 1.25.$$

故即使晶面在空间完全无序分布, 在 PbTiO_3 及 PZT 中的 I_{200}/I_{002} 理论值也不应该等于 2. 实际测得的值比 2 还要小. 这是因为在板状样品表面已有择优取向存在.

我们的目的是考察不同极化条件下, a 畴转换成 c 畴的百分比.

因为在未极化时能参加衍射的 a 畴是与 $\int \delta\rho_{200}(\phi)d\phi$ 成正比的. 当极化后, 为使极轴方向与外场方向尽量一致, 部份 a 畴将转向, 若原有 a 畴中有 N (百分比) 转换成了 c 畴, 那末 (200) 面的衍射几率将减少 $N \cdot \int \delta\rho_{200}(\phi)d\phi$, 而 (002) 面的衍射几率将增加 $N \cdot \int \delta\rho_{002}(\phi)d\phi$. 在计算强度变化时还要考虑 P_{200} 的影响.

若极化后 (200) 及 (002) 的强度分别用 I'_{200} 及 I'_{002} 来代表, 那末两者强度比 R' 将符合:

$$\begin{aligned} R' &= \frac{I'_{200}}{I'_{002}} = \frac{|F_{200}|^2 \cdot [P_{200}B_{(200)} - P_{200}NB_{(200)}]}{|F_{002}|^2 \cdot [P_{002}B_{(002)} + P_{200}NB_{(200)}]} \\ &= \frac{2|F_{200}|^2 \cdot [B_{(200)} - NB_{(200)}]}{|F_{002}|^2 \cdot [B_{(002)} + 2NB_{(200)}]} \end{aligned} \quad (7)$$

把 (5) 式与 (7) 式相除得

$$\frac{R}{R'} = \frac{B_{(200)}[B_{(002)} + 2NB_{(200)}]}{B_{(002)}[B_{(200)} - NB_{(200)}]} \quad (8)$$

考虑到

$$R = \frac{2|F_{200}|^2 \cdot B_{(200)}}{|F_{002}|^2 \cdot B_{(002)}}$$

(8) 式可简化成

$$\frac{R}{R'} = \frac{1 + R \cdot \frac{|F_{002}|^2}{|F_{200}|^2} \cdot N}{1 - N} \quad (9)$$

整理后, 最后得到

$$N = \frac{R - R'}{R \left(1 + \frac{|F_{002}|^2}{|F_{200}|^2} \cdot R' \right)} \quad (10)$$

具体对现在试样, 当

$$\frac{|F_{200}|^2}{|F_{002}|^2} = 1.25 \text{ 时, } N = \frac{R - R'}{R(1 + 0.8R')} \quad (11)$$

这样只要从实验中测出 R 及 R' 值, 就可以很快地计算出 90° 畴的转向率 N 。

我们把本文实验的计算结果列于表 3, 把不同极化条件的宏观性能参数列于表 4, 以资比较。

表 3 不同极化条件下的 90° 畴转向率

X 射线强度 试样条件	(002) 强度	(200) 强度	$\frac{(200) \text{ 强度}}{(002) \text{ 强度}}$	$N (\%)$
未极化	7642	13782	1.80(R)	
1#	9320	13354	1.43(R'_1)	9.6
2#	11417	10779	0.94(R'_2)	27.3
3#	13010	9221	0.71(R'_3)	38.6

本文所提出的方法与 Berlincourt 等人在文献 [6] 中用形变方法间接换算 90° 畴转向率的方法有两个基本区别: (1) 该文所计算的是不同方向上的电畴进行 90° 转向的统计平均值, 本文所提出的方法则是直接测定 α 畴的 90° 转向百分比。 (2) 文献 [6] 中所引用的形变量与 90° 畴转向率关系式是假定未极化试样中电畴取向是混乱分布的, 这与 X 光实验不符。事实上择优取向的存在对统计平均的结果是会有影响的。这两种方法所得结

表 4 不同极化条件下的宏观性能数据

样品号	电性能参数	K_P	K_T	$d_{31}(\text{coul/N})$
1*		40%	10.5%	39.8×10^{-12}
2*		45%	19.5%	46.5×10^{-12}
3*		53%	28.5%	49.9×10^{-12}

果虽较接近,但略有差异也就不难理解。

讨论若忽略了(002)及(200)结构因素的区别,对总的结果可能造成的误差是有益的。

设: $|F_{002}|^2/|F_{200}|^2 = K$, 对(10)式全微分后可得

$$\Delta N = - \left(\frac{R - R'}{R} \right) \frac{R'}{(1 + KR')^2} \cdot \Delta K. \quad (12)$$

对 3* 样品, $\Delta N = 0.17\Delta K$, 相对误差 $\frac{\Delta N}{N} = 0.44\Delta K$, 对 1* 样品, $\Delta N = 0.064\Delta K$, 相对误差 $\frac{\Delta N}{N} = 0.67\Delta K$, 如忽略了(002)及(200)结构因素的区别,即误认为 $K = 1$, 则 $\Delta K \approx 25\%$. 对 3* 样品及 1* 样品的计算表明,可能产生的相对误差将分别为 11% 及 17%. 这说明(002)及(200)结构因素的区别是不应忽略的。对 90° 畴转向率较小的试样或材料这一项影响更大。

在一些工作中发现在相界区,即 Zr/Ti 比为 53/47 附近时,极化过程有场致相变现象,就是说极化以后出现四方 \rightarrow 三方相变。本实验中试样的锆钛比虽是 50/50,但极化后(002)强度的增加究竟是 90° 畴转向引起的呢? 还是有立方对称的三方相存在,必须作进一步的讨论。

由于极化前后,无论是(002)或(200)线条均未见加宽,因此如果极化后出现立方对称的三方相与四方相共存,只有可能是三方相的(200)线恰好落在四方相的(002)线条上,导致(002)强度的增加。那末三方相的点阵常数 a 应该是四方相的 c 值(4.115 \AA)。若三方相 $a = 4.115 \text{ \AA}$, 可算出其(112)线条的 $\theta = 27^\circ 19'$, 即 $2\theta = 54^\circ 38'$ 。实验表明,在 $54^\circ 38'$ 处没有任何衍射线形,极化前后的(112)线均在 $54^\circ 54' - 55^\circ$ 处。该线形的半高宽度也只有 $26'$, 而且在极化前后没有任何变化(见图 3)。因此可以确定: 试样极化后(002), (112)线条强度的增加不是由于存在三方相所引起。

对 I_{211}/I_{112} 也随极化程度增大而系统下降的规律,可以解释如下:

在 PZT 多晶陶瓷中晶粒取向是任意的。在外电场 E 作用下,只有 c 轴的方向与试样表面法线方向之间的夹角 ϕ 比较接近 90° 的畴胞,才需要通过 90° 的转向来使其极化方向趋近于外加电场方向。对于 ϕ 角较小的畴胞,只要通过 180° 反向即可使其自发极化方向与外加电场趋近。 180° 反向是不会引起剩余形变的,自然较容易实现。上述情况可由图 4 示意说明。

这样就不难理解: 与(001)面夹角较小的(HKL)极化后衍射几率上升(图 4(a)中所示),强度增加。而与(001)面夹角较大的(HKL)面,极化后衍射几率下降,强度降

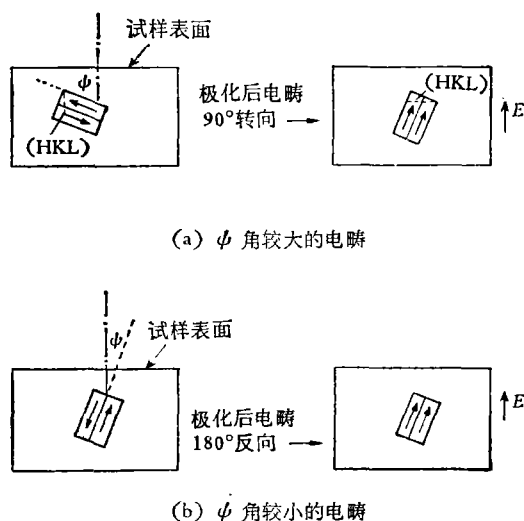


图 4 不同取向晶粒的电畴在极化前后变化示意图(为便于说明把 c/a 夸大了)

低。

在四方晶系中,对我们这个试样来说:

$$(001) \wedge (112) \quad 36^{\circ}18'; \quad (001) \wedge (211) \quad 66^{\circ}15'.$$

故极化后 I_{211}/I_{112} 下降, I_{301}/I_{103} 等等均有类似现象,理由相同. 这也进一步证实在我们试样中,极化后不存在四方相 \rightarrow 三方相的变化,而 X 射线强度变化是 90° 畴转向的结果。

附带说明,对于不同 Zr/Ti 比及不同掺杂改性材料的 (110) 线条,强度往往会有很大波动. 这主要是因为 c/a 很小时,四方晶系中的 (110) 线与 (011) 线重叠. 在 $c/a = 1.02$ 时两者 $\Delta\theta$ 仅为 $19'$. 故实验所得的线条是 (110) 及 (011) 重叠的结果. $\Delta\theta$ 值与 c/a 成正比, c/a 愈大, $\Delta\theta$ 也愈大, (110) 及 (011) 分得开,衍射线强度就下降. 反之就上升. 故 (110) 线强度变化是 c/a 变化的结果。

最后,还应指出:要用本方法正确测定 90° 畴的转向率,线对选择很重要,若 c/a 值太小, (200) 及 (002) 线形难以分离,选用这个线对就会带来较大误差。

四、极化前后晶体内的晶格畸变

X 射线衍射理论告诉我们,由于晶格畸变及相干散射区的变小会引起衍射线变宽,其中晶格畸变引起的线宽效应符合:

$$n = 4 \frac{\Delta d}{d} \operatorname{tg} \theta, \quad (13)$$

式中 n 为衍射线半高处的角宽度, d 为晶面距, θ 角为布拉格衍射角。

利用“线宽法”测定内应力,在金属材料中有着广泛的应用,后来在陶瓷材料中也观察到了这种应力变宽效应^[7,13,14]. 我们把板状样品磨成粉末后测定,也发现有明显的线宽效应,图 5 是未极化的样品,板状试样及磨成粉末后试样的 (002) 及 (200) 线形。

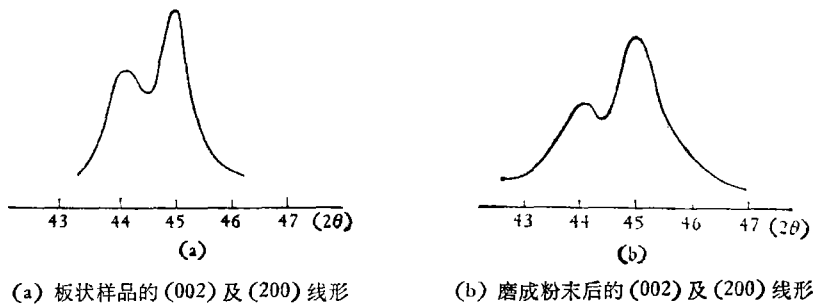


图 5

我们设想：若按通常所说极化前后 90° 畴转向会在材料内部引起应力，那末应该有线宽效应产生。曾经把未极化样品及热去极化样品为标准样品，选 θ 角较大的 (213) 线进行测定。做了大量重复的试验，说明未极化与极化试样以及热去极化样品中 X 射线宽度没有什么明显变化。图 6 为不同极化条件下 (213) 线形变化曲线图。

这个原因值得进一步研究。是否可能未极化样品在过居里点时由立方晶系转向四方晶系时就已有较大的应力，因此用未极化样品做标样显不出极化前后的应力差别。

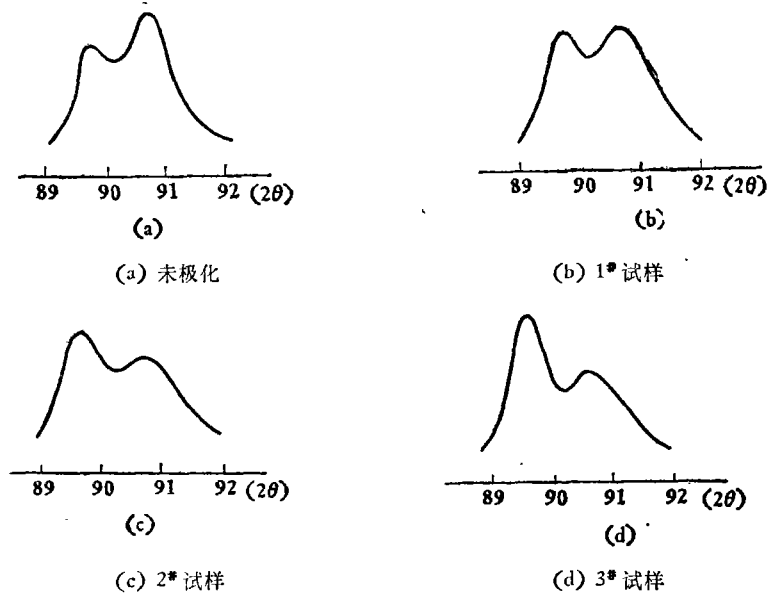


图 6 不同极化条件下的 (213) 线形

结 论

1. 添加少量 Sr, Fe, Cr 的锆钛比为 50/50 的 PZT 陶瓷极化前后均为四方晶系，点阵常数及 c/a 均无显著变化。没有发现极化过程有四方 \rightarrow 三方的相变。

2. 提出了用测量 I_{200}/I_{002} 的变化计算四方铁电相极化过程 α 畴 90° 转向率的简便方法。对不同极化条件下的试样进行了计算。充分极化条件下 α 畴 90° 转向率为 38.6%。

不同极化条件下 90° 畴转向率的变化与宏观性能参数的变化平行。与文献 [6] 中用应变间接推算的方法进行了对比。讨论了结构因素对结果的影响, 说明在四方铁电相中(002) 及 (200) 的结构因素差异不能忽略。对其他线对强度的变化也作了解释。

3. 用 X 射线变宽法测定极化前后晶体内的第二类畸变, 极化前后的试样 X 射线宽无明显变化, 原因值得进一步研究。

实验过程中得到了中国科学院物理研究所李荫远同志的指导, 在此表示谢意。

参 考 文 献

- [1] B. Hardiman, R. Zeyfang and C. Reeves, *J. Appl. Phys.*, **44** (1973), 5266.
- [2] J. P. Roberts and P. Popper, "Piezoelectric Ceramics" Academic Press, London and New York (1971), 160.
- [3] 宫内克己, 户田尧三, 寮业协会志, **85** (1977), 340.
- [4] T. Malis and H. Gleiter, *J. Appl. Phys.*, **47** (1976), 5195.
- [5] E. C. Subbarao, M. C. McQuarrie, W. R. Buessem, *J. Appl. Phys.*, **28** (1957), 1194.
- [6] D. Berlincourt, H. H. A. Krueger, *J. Appl. Phys.*, **30** (1959), 1804.
- [7] I. A. Cutler, R. Mcpherson, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **55** (1972), 334.
- [8] G. Shirane, K. Suzuki, *J. Phys. Soc. Japan*, **7** (1952), 333.
- [9] E. Sawaguchi, *J. Phys. Soc. Japan*, **8** (1953), 615.
- [10] R. W. James, "The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays", London (1959), 33.
- [11] 许顺生, 金属 X 射线学, 上海科学技术出版社 (1962), 181, 111.
- [12] G. Shirane, R. Pepinsky, B. C. Frazer, *Acta Crystallogr.*, **9** (1956), 131.
- [13] P. Lewis, M. W. Linley, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **47** (1964), 652.
- [14] E. H. Bogardus, R. Rog, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **48** (1965), 205.

X-RAY INVESTIGATION BEFORE AND AFTER POLARIZATION OF PZT CERAMICS (Zr/Ti = 50/50)

ZHANG XIAO-WEN

YE CHU-CAI

LI CHENG-CUI

ABSTRACT

The domain structure of ferroelectric ceramics changes in the process of polarization and in the course of application. This kind of change has a direct influence on the macroscopic properties of the materials. A simple method for determining quantitatively the fraction of 90° domain-rotation in the tetragonal ferroelectric phase by measuring the changes of the intensity of X-ray diffraction has been put forward in this article. The percentage of 90° domain-rotation in the process of polarization could be obtained directly as soon as the intensity ratios of I_{200} and I_{002} of the nonpolarization and polarization are respectively measured out correctly. The structure factors and preferred orientation which may exist have been taken into account in the deduction of the formula. For PZT ceramics of 50/50(Zr/Ti), the fraction of 90° domain-rotation under different conditions of polarization has been calculated by using the above method. The result obtained are parallel to the changes of the macroscopic properties. A comparison with the indirect method was used previously in the mechanical strain experiments has been made. In addition, the problem of determining the internal stress prior to and after polarization by measuring the broadening of the diffracted X-ray lines has also been discussed.