

РЕЛАКСАЦИЯ СВОЙСТВ И СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПЬЕЗОКЕРАМИКЕ $Pb(Zr,Ti)O_3$ ПОСЛЕ ОТЖИГА

Д. В. Кузенко, А. И. Бажин, Н. Г. Кисель*, В. В. Дорофеева*, Н. А. Спиридонов*

*Государственное учреждение научно-технологический центр «Реактивэлектрон» НАН Украины, г. Донецк

Экспериментально исследовано поведение диэлектрических и структурных параметров поляризованных пьезокерамических образцов состава $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O_3$ тетрагональной симметрии после температурного отжига. Особое внимание уделено температурной области ниже точки Кюри ($T_C = 330^\circ C$). Введено понятие критической температуры $T_{кр.}$ ($T_{кр.} < T_C$) – температуры, отжиг при которой приводит к необратимым изменениям структуры и свойств образцов. Построена концентрационная (по содержанию ионов Zr и Ti) зависимость температуры $T_{кр.}$. Установлена взаимосвязь релаксационного поведения материала после отжига с необратимым изменением структуры (с-доменизация) в интервале температур $T_{кр.} < T < T_C$.

Ключевые слова: пьезокерамика, старение, деполяризация, цирконат-титанат свинца.

Введение. Исследование поведения сегнетоэлектрических материалов при различных температурных условиях представляет интерес как для фундаментальной, так и для прикладной науки. Несмотря на практически построенную теорию сегнетоэлектричества, остаются открытыми такие вопросы: поведение доменной структуры при воздействиях на сегнетоэлектрический материал [1, 2], влияние дефектов на стабильность доменной структуры [3], причины старения и усталости [4], вклад доменов в диэлектрические свойства сегнетоэлектриков [5, 6], релаксационные процессы [7–9].

В работе исследуется поведение диэлектрических и структурных параметров поляризованных пьезокерамических образцов состава $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O_3$ (тетрагональной симметрии, сегнетожестких за счет введения соответствующих примесей) после температурного отжига. Особое внимание уделено температурной области ниже точки Кюри ($T_C = 330^\circ C$). Обсуждается взаимосвязь температурного поведения диэлектрических свойств и структуры с точки зрения обратимых и необратимых воздействий на пьезокерамические материалы.

Методика эксперимента. Образцы в виде дисков $9\text{мм} \times 1\text{мм}$ приготовлены по керамической технологии: $T_{\text{синтеза}} = 980^\circ C$ в течение 2 часов, $T_{\text{спекания}} = 1320^\circ C$ в течение 2 часов. На поверхность образцов нанесены серебряные электроды. Поляризация в постоянном электрическом поле напряженностью 3кВ/мм при $140^\circ C$ в течение 1 часа с последующим охлаждением до $T_{\text{комн.}}$ в поле. После поляризации образцы находились 3 суток в закороченном состоянии. Перед отжигом измерялась емкость образцов на частоте 1кГц при напряжении не более $4,3\text{В}$ (L,C,R измеритель E7-8). Образцы в закороченном состоянии отжигались в течение 10 минут при постоянной температуре ($225, 250, 275, 300, 315, 330, 360^\circ C$); после отжига охлаждались до $T_{\text{комн.}}$ за 1 минуту. На протяжении суток измерялась емкость образцов C через постоянные интервалы времени. Т.е. проводились измерения релаксации свойств в процессе старения. Для отжига при каждой температуре был взят отдельный поляризованный образец. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости определена на точном полуавтоматическом мосте ВМ 484 ($U = 0.3\text{В}$, $f = 1592\text{Гц}$) и температурной приставке.

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3 ($Cu - k_\alpha$ излучение) в интервале углов Θ : $10-40^\circ$. Исследования проводились по схеме: образец в закороченном состоянии выдерживался 10 минут при постоянной температуре ($245, 290, 325, 335^\circ C$), затем охлаждался до $T_{\text{комн.}}$ за 1 минуту. Спустя сутки стравливались серебряные электроды в разбавленной кислоте HNO_3 и проводились рентгеновские измерения. Съёмка во всех случаях проводилась со стороны, имеющей отрицательный знак поляризации. Проведенные эксперименты показали, что у поляризованного образца поверхностные слои отличаются структурно (различные доли а- и с-доменов).

Результаты эксперимента. Анализ зависимостей величины $\epsilon(t)/\epsilon(0)$ ($\epsilon(t)$ – диэлектрическая проницаемость, измеренная в процессе старения; $\epsilon(0)$ – диэлектрическая проницаемость, измеренная до отжига) от времени показал, что при всех температурах отжига релаксация подчиняется закону близкому к логарифмическому:

$$\varepsilon(t) / \varepsilon(0) = -A \cdot \ln(t) + B \tag{1}$$

где коэффициент A характеризует скорость релаксации свойств во времени, B – постоянная, зависящая от значения диэлектрической проницаемости образца до и после отжига. На рис.1 показана температурная зависимость коэффициента A – скорости релаксации диэлектрической проницаемости в процессе старения после температурного отжига. Температурная зависимость скорости релаксации A проходит через максимум. Температура отжига, соответствующая этому максимуму обозначена как $T_{кр.}$ (критическая), T_C – температура точки Кюри.

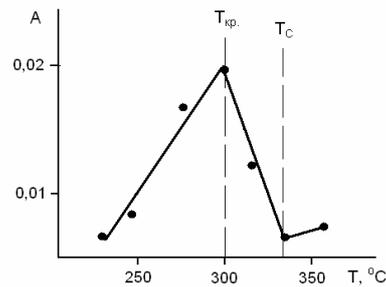


Рис. 1

Обозначения $T_{кр.}$ на всех рисунках соответствуют одной температуре ($300^{\circ}C$). Одновременно с этим температура $T_{кр.}$ является граничной для процессов обратимого и необратимого отжига: свойства образцов отожженных при температуре ниже $T_{кр.}$ в процессе старения возвращались к значению свойств до отжига, а отожженных в интервале $T_{кр.} < T < T_C$ – нет – релаксировали к новому равновесному значению.

На температурной зависимости обратной диэлектрической проницаемости (рис. 2) температура $T_{кр.}$ является характерной – происходит изменение угла наклона зависимости $1/\varepsilon(T)$ – возрастает относительное изменение величины $1/\varepsilon$ с ростом температуры.

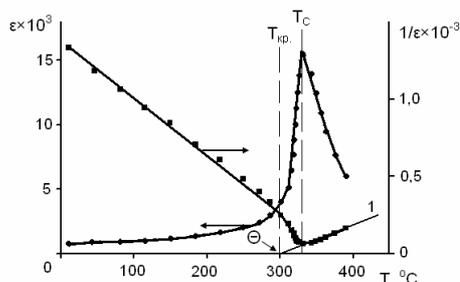


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической и обратной проницаемостей. Прямая 1 – экстраполяция температурной зависимости обратной диэлектрической проницаемости в парафазе к нулевому значению

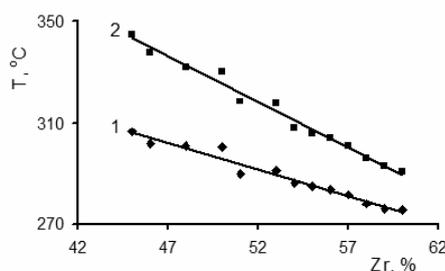
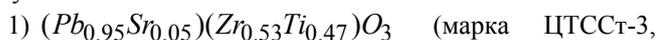


Рис. 3. Зависимость температур $T_{кр.}$ (1) и T_C (2) от относительного содержания ионов Zr в твердом растворе $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_xTi_{1-x})O_3$

Анализ температурных зависимостей обратной диэлектрической проницаемости для образцов с различным содержанием ионов Zr и Ti ($Zr/Ti = 45 / 55 - 60 / 40$) позволил определить концентрационную зависимость критической температуры $T_{кр.}$ и температуры точки Кюри T_C (рис. 3). Хорошо видно, что при изменении симметрии элементарной ячейки твердого раствора (с тетрагональной на ромбоэдрическую) происходит уменьшение температурного интервала $T_C - T_{кр.}$

Для установления причин смены линейного процесса деполяризации нелинейным при температуре $T_{кр.}$ проведены рентгеноструктурные исследования. Анализ результатов рентгеноструктурных исследований проводился следующим образом. Сравнивались интенсивности дублетов (001) и (100), (101) и (110), (002) и (200), (112) и (211) для образцов с различными температурами отжига. На рис. 4 приведена температурная зависимость отношений интенсивностей двойных рентгеновских линий (дублетов): 1 – $I(101)/I(110)$; 2 – $I(001)/I(100)$; 3 – $I(002)/I(200)$; 4 – $I(112)/I(211)$.

Обсуждение результатов. Ранее нами была исследована релаксация пьезо – и диэлектрических свойств в процессе старения после отжига пьезокерамических образцов следующих двух составов:



$T_C = 290^{\circ}C = 290^{\circ}C$) с высокой степенью сегнетожесткости

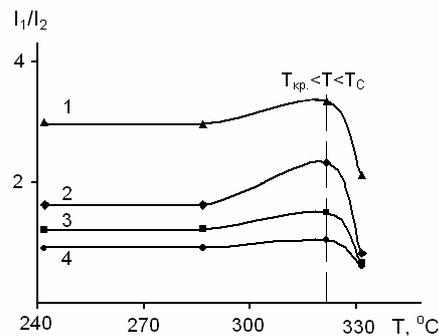


Рис. 4

(за счет введения соответствующих примесей); состав расположен в двухфазной области фазовой диаграммы $Pb(Zr, Ti)O_3$ (содержит тетрагональную и ромбоэдрическую фазы) [10];

2) $(Pb_{0,8}Sr_{0,1}Ba_{0,1})(Zr_{0,56}Ti_{0,44})O_3$ (марка ЦТСтБС-3, $T_C = 150^{\circ}C$) и $(Pb_{0,86}Sr_{0,1}Ba_{0,04})(Zr_{0,555}Ti_{0,445})O_3$ (марка ЦТСтТ-2, $T_C = 190^{\circ}C$) с низкой степенью сегнетожесткости (за счет введения соответствующих примесей); составы расположены в ромбоэдрической области фазовой диаграммы $Pb(Zr, Ti)O_3$ [11].

Релаксация свойств к равновесному состоянию длилась в течение суток и также описывалась законом близким к логарифмическому (1). Значения коэффициентов A и B различны для составов с различной степенью сегнетожесткости и симметрии кристаллической решетки, однако качественно зависимость $A(T)$ повторяет приведенную на рис. 1, т.е. проходит через максимум при температуре ниже T_C .

Зависимость вида (1) является феноменологическим проявлением эффекта старения материала после снятия внешних воздействий [12]. Как показано в [13], логарифмический закон старения может следовать из экспоненциального при наличии в исследуемом материале дефектных объектов структуры с различными временами релаксации и эффективными массами. В реальных поликристаллических материалах такими объектами могут выступать дефекты структуры: доменные и межфазные границы, дислокации, вакансии, границы зерен, приэлектродные слои.

Измерения температурной зависимости обратной диэлектрической проницаемости (рис. 2) показали, что на данной зависимости можно также выделить характерную температуру, численно совпадающую с $T_{кр.}$ (для данного состава – $300^{\circ}C$). Здесь практически линейная зависимость (ниже T_C) терпит излом – возрастает изменение обратной диэлектрической проницаемости с ростом температуры. При этой температуре диэлектрическая проницаемость также начинает резко возрастать с ростом температуры образца – возрастает податливость заряженных структурных элементов по отношению к измерительному электрическому полю.

При экстраполяции температурной зависимости обратной диэлектрической проницаемости в параэлектрической фазе до нулевого значения ($1/\epsilon \rightarrow 0$, $\epsilon \rightarrow \infty$), прямая пересекает температурную ось в точке Θ , расположенной в сегнетоэлектрической фазе. Численно значения температур Θ и $T_{кр.}$ совпадают. Согласно [14] Θ – температура, определяющая закон возрастания диэлектрической проницаемости в параэлектрической фазе. В связи с этим можно предположить, что одной из причин наличия температуры $T_{кр.}$ (или Θ согласно [14]) является конкуренция между возникающей параэлектрической фазой и исчезающей сегнетоэлектрической.

Концентрационные зависимость критической температуры $T_{кр.}$ и точки Кюри T_C ($Zr/Ti = 45/55 - 60/40$) приведены на Рис.3. С ростом относительного содержания ионов Zr (уменьшения количества ионов Ti) температура $T_{кр.}$ (как и T_C) линейно снижается. Одновременно с этим уменьшается температурный интервал $\Delta T = T_{кр.} - T_C$ (с 45 до $15^{\circ}C$). Причиной указанного поведения интервала ΔT может являться более высокая температурная стабильность составов с тетрагональным искажением кристаллической решетки за счет присутствия большего числа 90° -ных доменов и более высокое значение спонтанной деформации элементарной ячейки δ по сравнению с образцами с ромбоэдрическим искажением [15].

Анализ рентгенограмм показал, что для образцов, отожженных при температуре $T_{кр.} < T < T_C$, происходит заметное перераспределение в интенсивностях дублетных линий: (101) и (110), (001) и (100), (002) и (200) (рис.4). Согласно общепринятой терминологии домены, у которых плоскости (001) и (h00) расположены параллельно поверхности образца, называются а – и с – доменами соответственно [16]. Увеличение интенсивности максимумов линий (001), (002) и уменьшение интенсивности максимумов линии (100), (200) может свидетельствовать о переориентации а – доменов в с – домены, т.е. о с – доменизации образца.

Выводы. Таким образом, для состава $(Pb_{0,95}Sr_{0,05})(Zr_{0,48}Ti_{0,52})O_3$ однозначно установлена взаимосвязь необратимого изменения электрофизических свойств и структурных преобразований после отжига в температурной интервале $T_{кр.} < T < T_C$. Показано, что отжиг образцов при температуре, которая характеризуется максимальной скоростью релаксации свойств после отжига, приводит к структурным изменениям в образце – возможна с – доменизация. Концентрационная зависимость температуры $T_{кр.}$ и интервала ($T_C - T_{кр.}$), по-видимому, обусловлена влиянием степени искажения кристаллической решетки. Показана связь температуры $T_{кр.}$ с температурой Θ , определяющей закон возрастания ди-

электрической проницаемости в параэлектрической фазе. Температурный интервал $T_{кр.} < T < T_C$ предшествует фазовому переходу из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую – образуется устойчивое предпереходное состояние.

РЕЗЮМЕ

Експериментально досліджено поведінку діелектричних і структурних параметрів поляризованих п'єзокерамічних зразків складу $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O_3$ тетрагональної симетрії після температурного відпалу. Особливу увагу приділено температурній області нижче точки Кюрі ($T_C = 330^{\circ}C$). Введено поняття критичної температури $T_{кр.}$ ($T_{кр.} < T_C$) - температури, відпал при якій призводить до незворотних змін структури і властивостей зразків. Побудована концентраційна (за змістом іонів Zr та Ti) залежність температури $T_{кр.}$. Встановлено взаємозв'язок релаксаційної поведінки матеріалу після відпалу зі зміною структури (с - доменізація) в інтервалі температур $T_{кр.} < T < T_C$.

Ключові слова: п'єзокераміка, старіння, деполаризація, цирконат-титанат свинцю.

SUMMARY

Experimentally studied the behavior of dielectric and structural parameters of the polarized piezoelectric ceramic $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O_3$ tetragonal symmetry after thermal annealing. Particular attention is paid to the temperature range below the Curie point ($T_C = 330^{\circ}C$). Introduced the concept of the critical temperature $T_{kr.}$ ($T_{kr.} < T_C$) - the temperature at which the annealing leads to irreversible changes in the structure and properties of the samples. Constructed concentration (content of ions of Zr and Ti) the dependence of temperature $T_{kr.}$. The interrelation between the relaxation behavior of the material after annealing, the irreversible change in the structure (с - domenizatsiya) in the temperature $T_{kr.} < T < T_C$.

Keywords: piezoceramic, depolarization, aging, lead zirconate titanate.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ

1. Domain switching under cyclic mechanical loading in lead zirconate titanate / S. Pojprapai, J. L. Jones, M. Hoffman, S. C. Vogel // Journal of the American Ceramic Society. – 2006. – No 89(11). – P. 3567-3569.
2. Domain switching in polycrystalline ferroelectric ceramics / J. Y. Li, R. C. Rogan, E. Ustundag, K. Bhattacharya // Nature Materials. – 2005. – No 4. – P. 776-781.
3. Gopalan V. Defect–domain wall interactions in trigonal ferroelectrics / V. Gopalan, V. Dierolf, D. A. Scrymgeour // Annual Review of Materials Science. – 2007. – No 37. – P. 449-489.
4. Lou X. J. Polarization fatigue in ferroelectric thin films and related materials / X. J. Lou // Journal of Applied Physics. – 2009. – № 105. – P. 024101–024101-24.
5. О вкладе различных механизмов движения доменных границ в эффективную диэлектрическую проницаемость кристаллов триглицинульфата в средних (промежуточных) низко- и низкоинфракрасных полях / А.В. Шильников, А. П. Поздняков, В. Н. Нестеров и др. // Физика твердого тела. – 2001. – № 43(8). – С. 1516-1519.
6. Matyjasek K. Dynamics of the domain structure in non-uniform ferroelectric crystals / K. Matyjasek, R. Rogowski // Condensed Matter Physics. – 2007 – No 10(1(49)). – P. 95-99.
7. Evolution of a stable polarization state in lead zirconate titanate ceramics by repeated partial switching / T. Granzow, N. Balke, D. C. Lupascu, J. Rödel // Applied Physics Letters. – 2005. – № 87. – P. 212901–212901-3.
8. Evaluation of domain wall motion in lead zirconate titanate ceramics by nonlinear response measurements / J. E. García, R. Pérez, D. A. Ochoa et al. // Journal of Applied Physics. – 2008. – № 103. – P. 054108–054108-8.
9. Polarization relaxation kinetics and 180° domain wall dynamics in ferroelectric thin films / C. S. Ganpule, A. L. Roytburd, V. Nagarajan et al. // Physical Review B. – 2001. – № 65. – P. 014101–014101-7.
10. Relaxation processes in hard piezoelectric ceramics / D. V. Kuzenko, V. M. Ishchuk, A. I. Bazhin, N. A. Spiridonov // Functional Materials. – 2009. – №4(16). – P. 436-441.
11. Влияние возбуждающего напряжения на стабильность свойств пьезокерамических материалов / Д. В. Кузенко, А. И. Бажин, В. В. Дорофеева и др. // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2010. – № 1(85). – С. 58-61.
12. Яффе Б. Пьезоэлектрическая керамика / Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. – М.: Мир, 1974. – 288 с.
13. Крупица С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов / С. Крупица. - М.: Мир, 1976. – 504 с.
14. Сонин А. С. Введение в сегнетоэлектричество / А. С. Сонин, Б. А. Струков. – М.: Высшая школа, 1970. – 272 с.
15. Фесенко Е. Г. Доменная структура многоосных сегнетоэлектрических кристаллов / Е. Г. Фесенко, В. Г. Гавриляченко, А. Ф. Семенчев. – Ростов н/Д.: Ростовский университет, 1990. – 192 с.
16. Фесенко Е. Г. Поляризация пьезокерамики / Е. Г. Фесенко, А. Я. Данцигер, В. З. Бородин. – Ростов н/Д.: Ростовский университет, 1968. – 135 с.

Поступила в редакцию 01.06.2011 г.