

УДК 537.226.33

ОСОБЕННОСТИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В КЕРАМИКЕ

$Pb(Zr,Ti)O_3$ ВБЛИЗИ ТОЧКИ ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИИ

Кузенко Д.В.^{1,2}, Ищук В.М.¹, Бажин А.И.², Спиридонов Н.А.¹

¹ Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» НАНУ, Донецк, Украина

² Донецкий национальный университет, Донецк, Украина

E-mail: daniil.kuzenko@gmail.com

Экспериментально изучено релаксационное поведение керамики $Pb(Zr,Ti)O_3$ после возбуждения постоянным электрическим полем. Релаксация свойств является долговременной – десятки часов, и идет по закону близкому к логарифмическому. Экспериментально показано, что электрическое поле, соответствующее максимальной скорости релаксации, расположено ниже точки фазового перехода. Такое поведение связывается с образованием зародышей новой фазы.

Ключевые слова: цирконат-титанат свинца (ЦТС), сегнетоэлектрик, керамика, релаксация.

ВВЕДЕНИЕ

Целью настоящей работы является исследование релаксационного поведения диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик сегнетоэлектрической керамики $Pb(Zr,Ti)O_3$ после выведения ее постоянным электрическим полем E_0 из состояния термодинамического равновесия. Несмотря на обширное число работ [1-4], проведенных в этой области, остаются не вполне понятными процессы, происходящие в сегнетокерамике при приближении к точке фазового перехода (точке переполяризации). Практическая значимость подобных исследований состоит в необходимости прогнозирования поведения свойств сегнетокерамических материалов при высоких амплитудах воздействия. В одних случаях требуется стабилизация свойств, в других, наоборот, необходимо управлять параметрами элементов при помощи внешних воздействий. С точки зрения фундаментальных исследований необходимо уточнение поведения пьезоэлектрических материалов вблизи точек фазовых переходов. Дискуссия по последнему вопросу в настоящее время открыта.

1. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве исследуемых материалов использовали твердые растворы из различных участков фазовой диаграммы ЦТС: ЦТССт-3 - морфотропный, $Pb(Zr_{0,53},Ti_{0,47})O_3$ – тетрагональный, $Pb(Zr_{0,65},Ti_{0,35})O_3$ – ромбоэдрический. Образцы были изготовлены в виде дисковых элементов ($d=10\text{mm}$, $h=1\text{mm}$). Совершенство кристаллической структуры и однофазность образцов контролировали с помощью диффрактометра SIEMENS D-500, предназначенного для исследований поликристаллических материалов. Использовали $Cu K_{\alpha 1}$ излучение (с германиевым монохроматором) и газовый позиционный BRAUN-детектор. Разрешение по углу 2θ составляла 0.01° .

Результаты рентгеновских исследований показали, что твердые растворы с соотношением Zr/Ti 53/47 и 65/35 являются однофазными (Рис.1 и 2).

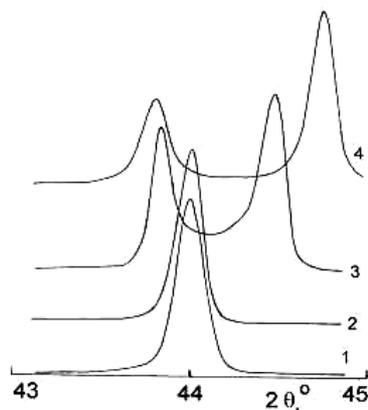


Рис. 1. Профили рентгеновских линий (200) для твердых растворов с различной концентрацией Ti. х, 1- 0.35; 2- 0.45; 3- 0.46; 4- 0.47.

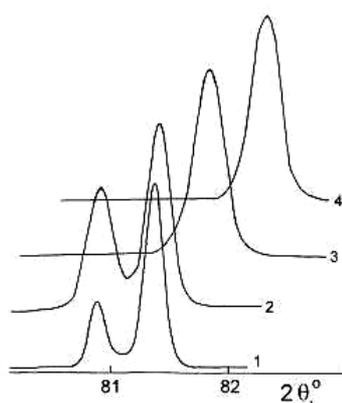


Рис. 2. Профили рентгеновских линий (222) для твердых растворов с различной концентрацией Ti. х, 1- 0.35; 2- 0.45; 3- 0.46; 4- 0.47.

Исследование релаксации, вызванной постоянным электрическим полем, проводили следующим образом. К поляризованному образцу прикладывали постоянное электрическое поле в течение 10 минут. Максимальное значение напряженности постоянного электрического поля составляло при этом 2,3кВ/мм. После выключения поля измеряли диэлектрическую проницаемость образца в течение нескольких суток. Для каждого значения поля использовали отдельно взятый поляризованный образец, до этого не подвергавшийся внешнему воздействию.

Петли диэлектрического гистерезиса записывали на модифицированной установке Сойера-Тауэра в квазистатическом режиме ($f = 10^{-3}$ Гц). Для морфотропных образцов петли изображены на Рис.3.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для образцов из материала ЦГССт-3 (из морфотропной области фазовой диаграммы ЦТС) релаксационные кривые в виде временных зависимостей нормированной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(t)/\varepsilon(0)$ после воздействия поля различной напряженности изображены на Рис.4. ($\varepsilon(0)$ – диэлектрическая проницаемость, измеренная до возбуждения, $\varepsilon(t)$ – диэлектрическая проницаемость, измеренная в процессе старения).

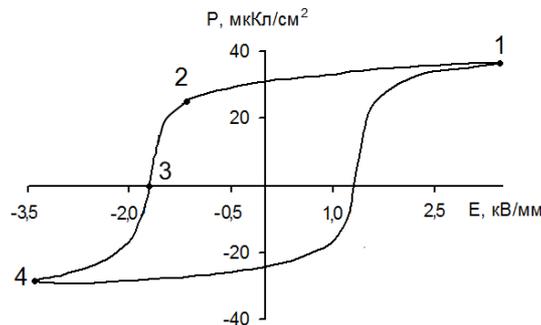


Рис. 3. Петля диэлектрического гистерезиса для морфотропных образцов. 1-2, 2-3, 3-4 – характерные участки на петле гистерезиса.

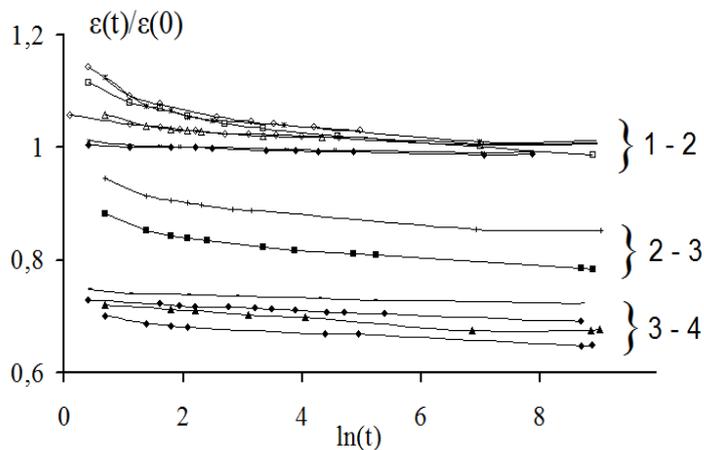


Рис. 4. Кривые релаксации диэлектрической проницаемости после возбуждения постоянным полем различной напряженности E . 1-2, 2-3, 3-4 – электрические поля соответствующие участкам на петле гистерезиса.

Как видно из Рис.4, можно выделить 3 интервала полей, в которых старение образцов проходит по-разному. На участке 1-2 релаксационный процесс является обратимым – зависимости в процессе длительного старения возвращаются к своему значению до приложения электрического поля ($\varepsilon(t)/\varepsilon(0) \rightarrow 1$). На участках 2-3 и 3-4 в процессе старения диэлектрическая проницаемость не возвращается к начальному значению.

На начальном участке времени релаксационные кривые не описываются логарифмической функцией. Поэтому для описания кривых релаксации ввелось разделение отдельно взятых кривых на экспоненциальную и логарифмическую части:

$$\begin{aligned}\varepsilon(t) &= \varepsilon_1(t) + \varepsilon_2(t) \\ \varepsilon_1(t) &= A \cdot \exp(-B \cdot t) \\ \varepsilon_2(t) &= -C \cdot \ln(t) + D.\end{aligned}$$

Анализ полевой зависимости коэффициентов В и С показал, они имеют максимумы в районе полей, близких к коэрцитивным (но меньше последних (Рис.5)). Поскольку эти коэффициенты характеризуют скорость релаксации, то и скорость релаксации максимальна в районе этих полей.

На Рис.6 показано как меняется характер зависимость $\varepsilon(t)/\varepsilon(0)$ в процессе старения после воздействия на образцы поля различной напряженности. Максимумы на этих кривых соответствует некоторому полю E_1 , при котором также наблюдаются максимумы на Рис.5.

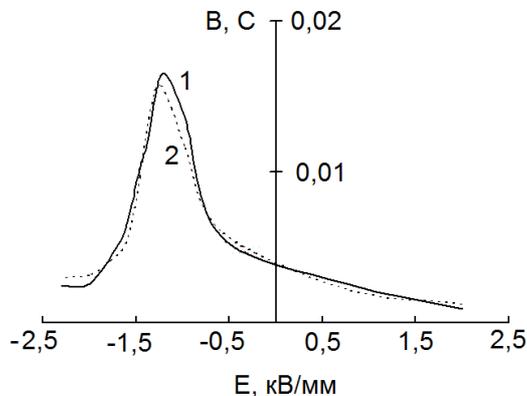


Рис. 5. Полевая зависимость коэффициентов В и С, характеризующих скорость релаксации диэлектрической проницаемости во времени.

$$1 - \varepsilon = A \cdot \exp(-B \cdot t); 2 - \varepsilon = -C \cdot \ln(t) + D.$$

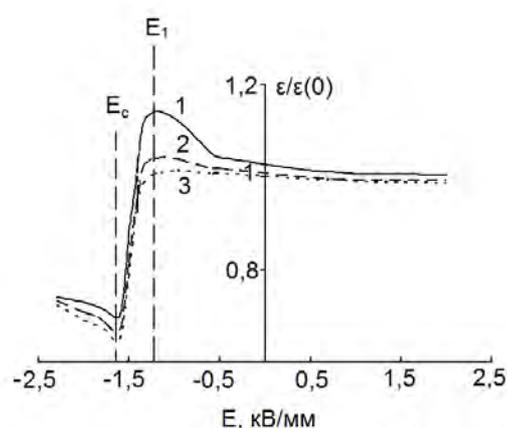


Рис. 6. Зависимости диэлектрической проницаемости от напряженности постоянного поля, полученные через разные промежутки времени старения. t , мин.: 1 – 2; 2 – 60; 3 – 6000.

На Рис.7 и 8 показано поведение диэлектрической проницаемости после приложения постоянного поля различной амплитуды для твердых растворов, принадлежащих тетрагональной и ромбоэдрической частям диаграммы фазовых состояний ЦТС. Приведенные зависимости аналогичны рассмотренной выше для морфотропного образца (ЦТССт-3). Существуют критические поля, которые соответствуют максимальной скорости релаксации (E_1). Как и ранее, в районе коэрцитивного поля E_c наблюдаются минимумы на зависимостях нормированной диэлектрической проницаемости (после 1 минуты старения) от напряженности поля. В промежутке между этими полями ($E_1 < E < E_c$) наблюдается уменьшение диэлектрических и пьезорезонансных свойств – возникает состояние, предшествующее переполяризации.

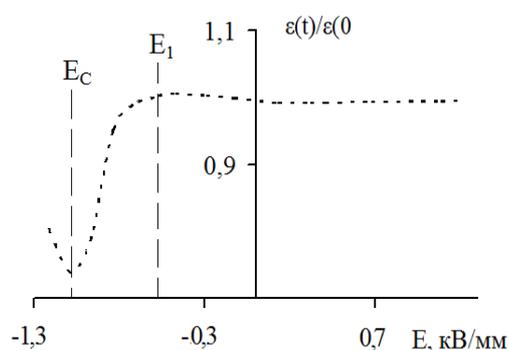


Рис. 7. Зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля для образцов тетрагонального состава. Измерение каждой точки проводилось через 1 минуту после снятия поля.

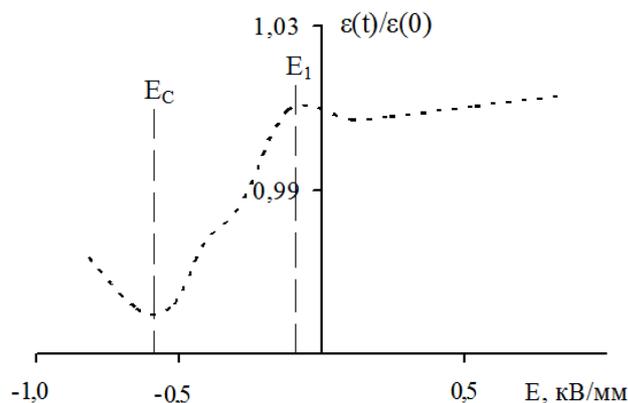


Рис. 8. Зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля для образцов ромбоэдрического составов. Измерение каждой точки проводилось через 1 минуту после снятия поля.

3. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из Рис.5 существуют электрические поля, при которых скорость релаксации максимальна. Причем, значения этих полей находятся ниже по сравнению с коэрцитивным полем для данных материалов (см. Рис.6). Приведенные экспериментальные данные позволяют предложить механизм, ответственный за максимальную скорость релаксации вблизи точки электрической переполяризации.

Можно говорить о существовании некоего промежуточного состояния, которое, являясь термодинамически устойчивым, предшествует фазовому переходу в реальном сегнетоэлектрике. При таком подходе процесс переполяризации связывается с фазовым переходом между энергетически вырожденными состояниями ($P_s > 0$ и $P_s < 0$).

О подобном промежуточном состоянии в материалах на основе $Pb(Zr,Ti)O_3$ упоминается в работах [5,6]. Здесь, в частности, показано, что с помощью подобного состояния возможно управлять свойствами пьезокерамических элементов.

В качестве объяснения релаксационных особенностей мы привлекаем теорию зародышеобразования [7]. Ниже электрического поля, которое соответствует максимальной скорости релаксации, происходит образование докритических (неустойчивых) зародышей новой фазы. А выше этого поля – образуются закритические (устойчивые) зародыши. Образование критических зародышей как раз и сопровождается максимальной скоростью релаксации при старении. Имеются экспериментальные данные о наблюдении подобных выделений при помощи электронной микроскопии в материалах на основе $Pb(Zr,Ti)O_3$ [8,9].

ВЫВОДЫ

При исследовании релаксационного поведения поляризованной керамики $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ после возбуждения постоянным электрическим полем были установлены следующие особенности:

1. Скорость релаксации свойств имеет максимум в поле ниже коэрцитивного ($E_1 < E_C$).
2. Электрическое поле, соответствующее максимальной скорости релаксации, является критическим (E_1). Возбуждение полем, меньше чем E_1 - обратимое. Возбуждение полем больше чем E_1 - необратимое.
3. Фазовому переходу (переполяризации) предшествует промежуточное состояние, характеризующееся снижением диэлектрической проницаемости и пьезоэлектрических свойств.
4. Подобное поведение связывается с процессом зародышеобразования при приближении к точке фазового перехода.

Список литературы

1. Бурханов А.И. Влияние предистории на диэлектрические свойства керамики и монокристаллов $\text{NaNbO}_3\text{-Gd}_{1/3}\text{NbO}_3$ / А.И. Бурханов, П.В. Бондаренко, С.И. Раевская и др. // ФТТ, 2006. – Т. 48, вып. 6. – С. 1049–1051.
2. Гриднев С.А. Процессы медленной релаксации в монокристаллах триглицинсульфата / С.А. Гриднев, В.М. Попов, Л.А. Шувалов // Изв. АН СССР: Сер. физ., 1984. – Т. 48, № 6. – С. 1226–1229.
3. Прасолов Б.Н. Влияние постоянного электрического поля на релаксационные процессы, обусловленные взаимодействием доменных границ и подвижных точечных дефектов, в кристаллах ТГС / Б.Н. Прасолов, Н.В. Постников, И.А. Сафонова // Изв. АН СССР: Сер. физ., 1997. – Т. 61, № 5. – С. 1002–1004.
4. Гладкий В.В. Релаксация неравновесной солитонной структуры в несоразмерной фазе сегнетоэлектрика / В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Е.С. Иванова // ЖЭТФ, 1996. – Т. 110, вып 1(7). – С. 298-310.
5. Ishchuk V.M. Electric field dependence of piezoelectric properties of lanthanum-modified lead-zirconate-titanate solid solutions at the phase transition via intermediate state / V.M. Ishchuk, V.L. Sobolev, N.A. Spiridonov // J. Appl. Phys., 2007. – V. 101. – P. 124103.
6. Ishchuk V.M. Phase transitions via intermediate state and control of piezoelectric parameters / V.M. Ishchuk, V.L. Sobolev, N.A. Spiridonov // Ferroelectrics, 2008. – V. 362. – P. 64.
7. Ролов Б.Н. Физика размытых фазовых переходов / Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич // Изд. Ростовского ун-та, 1983.
8. Ищук В.М. Сосуществование фаз и размытые фазовые переходы в цирконате-титанате свинца-лантана / В.М. Ищук, Э.А. Завадский, О.В. Преснякова // ФТТ, 1984. – Т. 26, № 3. – С. 724.
9. Ishchuk V.M. Peculiarities of ferro-antiferroelectric phase transitions. II. Effects caused by dipole ordered phases coexistence / V.M. Ishchuk, S.V Matveev // Ferroelectrics, 1994. – V. 163. – P. 89.

Кузенко Д.В. Особливості релаксацийних процесів в кераміці $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ поблизу точки переполяризації / Д.В. Кузенко, В.М. Ищук, А.І. Бажин, М.А. Спірідонов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія: Фізика. – 2009. – Т. 22(61), № 1. – С. 149-156.

Експериментально досліджено релаксацийне поведіння кераміки $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ після збудження постійним електричним полем. Релаксація властивостей є довгостроковою - десятки годин, і йде за законом близькому до логарифмічного. Експериментально показано, що електричне поле, що

відповідає максимальній швидкості релаксації, розташоване нижче точки фазового переходу. Таке поведіння зв'язується з утворенням зародків нової фази.

Ключові слова: цирконат-титанат свинцю (ЦТС), сегнетоелектрик, кераміка, релаксація.

Kuzenko D.V. Relaxation features of ceramics $Pb(Zr,Ti)O_3$ close to the point of polarization switching / D.V. Kuzenko, V.M. Ishchuk, A.I. Bazhin, N.A. Spiridonov // Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. – Series: Physics. – 2009. – Vol. 22(61), No. 1. – P. 149-156.

Relaxation behavior of ceramics $Pb(Zr,Ti)O_3$ after excitation by constant electric field is experimentally studied. The relaxation of properties is long-time - tens hours, and goes under the law close to the logarithmic. It is experimentally show that electric field corresponding to the maximum speed of relaxation are located below the points of phase transition. Such behavior is connected with formation of germs of a new phase.

Keywords: PZT, ferroelectric material, ceramics, relaxation.

Поступила в редакцію 14.11.2009 г.