

05;12

©1993 г.

ПОЛЯРИЗАЦИЯ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ В САМОСОГЛАСОВАННОМ ИМПУЛЬСНОМ ПОЛЕ: РОЛЬ НЕ 180°-НЫХ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЙ

С.А.Садыков, Е.Г.Бондаренко, А.Ш.Агаларов

В высоковольтных импульсных электрических полях проведены исследования влияния механических давлений при продольном сжатии на процесс поляризации сегнетокерамики системы ЦТС. Установлено, что по мере роста σ время и ток переключения поляризации уменьшаются, а динамическое коэрцитивное поле возрастает. Для объяснения экспериментальных результатов рассмотрено влияние одноосного давления σ на распределение по ориентациям вектора спонтанной поляризации P_s кристаллитов. Показано, что в сегнетокерамических материалах, лежащих вблизи границы МФО, поляризованное состояние может быть создано не только 180°-ными и другими, отличными от 180°-ных переориентациями, но и тетрагонально-ромбоэдрическим фазовым переходом в части кристаллитов под действием σ с изменением ориентации и, возможно, величины P_s .

При воздействии на сегнетокерамику (СК) быстронарастающего высоковольтного импульса напряжения в образце СК создается макроскопическая поляризованность, не уступающая по величине получаемой известными способами и отличающаяся высокой стабильностью во времени и к действию температуры [1-3]. Внутренние поля объемных зарядов, стабилизирующие поляризованное состояние, формируются при этом за времена, значительно меньшие времени максвелловской релаксации, что обеспечивает возможность поляризации СК в микросекундном диапазоне. Исследования равновесного состояния СК после импульсной поляризации показали, что оно описывается спектром глубоких уровней с энергиями активации 1.5-3 эВ. Основным механизмом возникновения внутренних полей смещения является генерация в образце СК свободных носителей заряда за счет ударной ионизации глубоких уровней с появлением короткоживущей твердотельной плазмы. Отличительной особенностью поляризации в импульсных полях с регулируемой скоростью нарастания является возможность получения поляризованных образцов СК с требуемыми электрофизическими параметрами без больших энергозатрат. Это достигается как сокращением времени поляризации, так и исключением операции нагрева диэлектрической среды.

Для создания алгоритма поляризации импульсным методом необходимо выявить механизмы этого процесса. С этой целью нами проводились исследования роли не 180°-ных переориентаций спонтанной поляризации

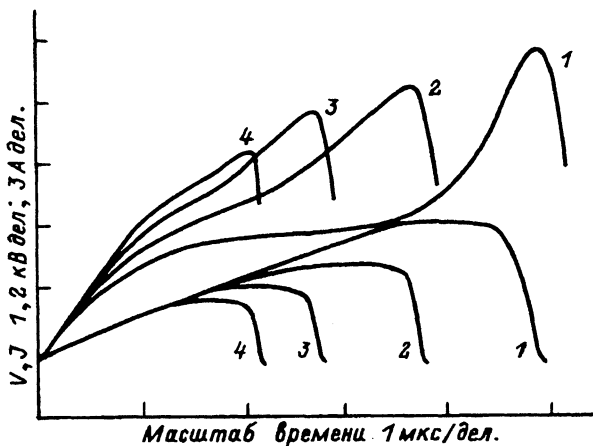


Рис. 1. Осциллограммы напряжения (верхние кривые) и тока поляризации СК ПКР-6М ($\varnothing 10 \times 1$ мм) в импульсном поле при различных механических давлениях. Продольное сжатие σ : 1 — 0, 2 — 170, 3 — 340, 4 — 510 МПа.

P_s в кристаллитах образца СК. Возможность разделения вкладов от реориентаций P_s , вызывающих изменение размеров кристаллитов и не вызывающих (180° -ные переключения), является преимуществом импульсного метода поляризации. Такая возможность обусловлена инерционным зажатием образца СК в импульсном поле, к которому приложено механическое давление вдоль оси поляризации.

Эксперименты выполнены на сегнетомягких составах СК системы ЦТС [4], расположенных вблизи границы морфотропной области в ромбоэдрической (ПКР-1, ПКР-57) и тетрагональной (ПКР-6М, ПКР-7М) фазах при изменении давления в пределах 0–510 МПа. Образцы имели форму дисков с вожженными серебряными электродами диаметром 10 и толщиной 1–2 мм. Исследования проводились при скорости нарастания поля 1–1.5 кВ/(мм·мкс) по методике, описанной в [1]. Принципиальное ее отличие состоит в том, что последовательно с поляризуемым образцом СК в электрическую цепь включается сосредоточенная индуктивность. Она служит для ограничения скорости нарастания поляризационного тока в импульсном поле, превышение которой может вызвать разрушение образца за счет пьезодеформаций. По достижении электрическим полем в СК величины E_c^* , названной нами в [1] динамическим коэрцитивным полем, через образец наряду с емкостной составляющей тока течет существенно превосходящий ее по величине ток поляризации, возрастающий примерно по линейному закону. Вследствие постоянства эдс индукции на этом участке поляризации напряжение на образце перестает увеличиваться и устанавливается на уровне, определяемом толщиной образца и величиной E_c^* . После завершения основной части поляризации ток убывает, эдс меняет знак, что приводит к достаточно резкому возрастанию напряжения на СК. Таким образом, напряжение на образце СК в процессе поляризации регулируется поляризационным током, а процессы переключения при этом протекают в самосогласованном электрическом поле.

На рис. 1 показаны типичные осциллограммы напряжения и тока, соответствующие поляризации образцов СК ПКР-6М при различных да-

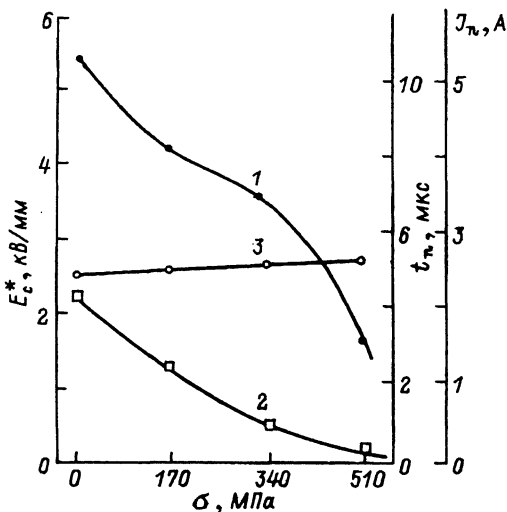


Рис. 2. Зависимости тока переключения J_n (1), времени переключения t_n (2) и динамического коэрцитивного поля E_c^* (3) процесса поляризации СК ПКР-6М ($\varnothing 10 \times 2$ мм) от механического давления при продольном сжатии.

влениях. Вид осциллограмм одинаков для всех исследованных типов СК, но зависит от величины приложенного давления. Если плато на кривой $V(t)$ обусловлено интенсивными доменными переориентациями, то его изменение во времени связано с влиянием механических напряжений на эти процессы. Сокращение длительности плато отражает по существу ослабление доменных переориентаций по мере роста давления вследствие исключения из этих процессов части зажатых доменов. Оно проявляется не только в уменьшении времени поляризации t_n и поляризационного тока J_n , но и в существенном увеличении динамического коэрцитивного поля E_c^* (рис. 2). Качественно эти результаты аналогичны результатам исследований влияния механических давлений на процессы поляризации в монокристаллах титаната бария также в сильных импульсных электрических полях [5]. Отметим, что наиболее сильному влиянию сжимающих напряжений подвержены сегнетокерамические образцы тетрагональной фазы. У этих составов при давлении порядка 500 МПа амплитуда поляризационного тока уменьшается почти в четыре раза, тогда как у образцов ромбоэдрической фазы она снижается незначительно.

Для объяснения результатов эксперимента рассмотрим влияние одноосного давления σ_3 (ось 3 системы координат образца параллельна направлению приложения поля) на распределение по ориентациям векторов спонтанной поляризации P_s кристаллов. Поворот P_s на 90° (рассмотрение других не 180° -ных поворотов, имеющих место в ромбоэдрических составах, приводит к качественно подобным результатам) произойдет в тех кристаллах, для которых присходящее при этом изменение свободной энергии $\Delta F_{i'} = (\sigma_{3'} - \sigma_{i'}) \cdot \delta$ будет больше или равно некоторому критическому значению $\Delta F_0 = \sigma_0 \cdot \delta$. Здесь $\sigma_{i'} = \alpha_{3i'}^2 \cdot \sigma_3$ — механические напряжения в системе координат кристаллита $i' = 1', 2', 3'$; ось $3' \parallel P_s$; $\alpha_{33'} = \cos \varphi$, $\alpha_{32'} = \sin \varphi \cdot \cos \psi$, $\alpha_{31'} = \sin \varphi \cdot \sin \psi$; φ и ψ — углы Эйлера; $\delta = U_c - U_a$, U_c и U_a — спонтанные деформации вдоль и перпендикулярно

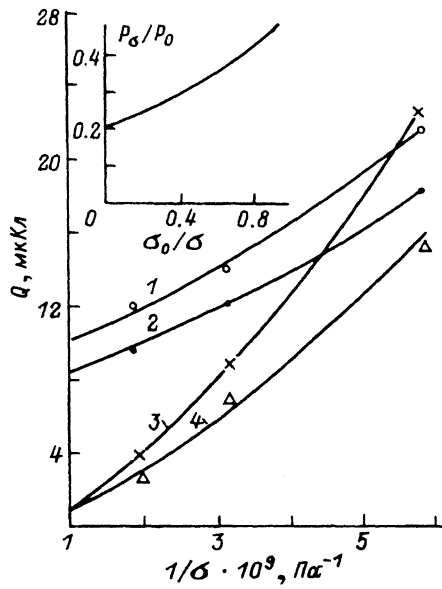


Рис. 3. Зависимость поляризационного заряда Q СК ПКР-57 (1), ПКР-1 (2), ПКР-7М (3) и ПКР-6М (4) от обратного механического давления $1/\sigma$. На вставке — зависимость расчетной величины P_σ/P_0 от σ_0/σ .

полярной оси; σ_0 — критические механические напряжения, начиная с которых происходит изменение ориентации P_s .

Под действием электрического поля, учитывая малость времен проведения эксперимента ($\sim 10^{-6}$ с) и значительную инерционность держателя образца во время измерений под давлением, в кристаллитах будут происходить только 180° -ные переключения P_s , не вызывающие механические деформации. Справедливость такого подхода подтверждается, например, данными [6,7]: в монокристаллах и керамике титаната бария 90° -ные переориентации P_s происходят, если приложенное давление превышает некоторое критическое значение, и требует некоторого времени (до нескольких секунд).

Следовательно, переориентированные давлением кристаллиты вносят меньший по сравнению со случаем $\sigma_3 = 0$ вклад в остаточную поляризацию образца P_σ на величину $\Delta P = P_s(\alpha_{33'} - \alpha_{31'})$. Выбор значения i' в ΔP ($1'$ или $2'$) определяется углом ψ . Как следует из сопоставления $\Delta F_{1'}$ и $\Delta F_{2'}$, переориентация P_s в направлении $1'$ энергетически более выгодна, чем вдоль $2'$, когда $0 \leq \psi \leq \pi/4$, $3\pi/4 \leq \psi \leq 5\pi/4$, $7\pi/4 \leq \psi \leq 2\pi$, и наоборот, если ψ имеет другие значения. Но так как вклады в P_σ при интегрировании по ψ от 0 до $\pi/4$, от $\pi/4$ до $\pi/2$ и т.д. равны, то P_σ при $\sigma \geq \sigma_0$ можно записать в виде

$$P_0 = P_0 - \frac{\pi}{4} P_s \int_0^{\pi/4} d\psi \int_0^\varphi \sin \varphi \cdot (d_{33'} - d_{31'}) d\varphi, \quad (1)$$

где P_0 — остаточная поляризация образца при $\sigma_3 \leq \sigma_0$; φ_0 — граница области переполаризации давлением, которая определяется из условия $\Delta F_1 = \Delta F_0 : \sin^2 \varphi_0 = (1 - \sigma_0/\sigma)/(1 + \sin^2 \psi)$.

Результаты численного расчета (1) представлены на рис. 3 в безразмерных координатах ($P_\sigma/P_0, \sigma_0/\sigma$) (P_0 принималось равным $0.5P_s$, т.е. совершены все возможные 180° -ные переориентации) и экспериментальных координатах ($Q, 1/\sigma$), где $Q = P_\sigma \cdot S$ — регистрируемый при поляризации заряд, S — площадь электрода образца. Согласие с экспериментальными данными удается достигнуть, предположив, что $\sigma_0 = 170$ МПа для всех составов, а P_0 и P_s соответственно равны $0.5P_s$ и 45.8 (ПКР-1), $0.5P_s$ и 54.7 (ПКР-57), $0.282P_s$ и 70 (ПКР-6М), $0.271P_s$ и 105.7 мкКл/см² (ПКР-7М).

Если для ромбоэдрических составов полученные величины разумны (например, остаточная поляризация P_0 , измеренная в режиме без нагрузки $\sigma_3 = 0$, близка к рассчитанной по формуле $0.866P_s$ [8] для керамик ромбоэдрического состава, в которых совершены все разрешенные симметрией повороты P_s : 44.6 и 47.4 для ПКР-57, 48.4 и 39.7 мкКл/см² для ПКР-1), то в случае тетрагональных составов (ПКР-6М и ПКР-7М) значения P_0 и P_s вызывают сомнения. Действительно, трудно предположить, чтобы в твердых растворах на основе ЦТС величина P_s превосходила P_s титаната свинца (81 мкКл/см² [9]). Небольшое значение P_0 ($P_0 < 0.5P_s$) показывает, что в тетрагональных составах под действием поля происходит только около 60% от всех 180° -ных поворотов. Сопоставление P_0 с рассчитанными по формуле $0.831P_s$ [8] (совершены все разрешенные в тетрагональном составе повороты) — 30.4 и 58.2 (ПКР-6М), 37.4 и 87.8 мкКл/см² (ПКР-7М) указывает, что совершаются также не все 90° -ные повороты.

Более вероятным представляется, что в составах ПКР-6М и ПКР-7М, расположенных вблизи морфотропной границы, в части кристаллитов под действием механических напряжений происходит переход из одной фазы в другую с изменением ориентации и, возможно, величины P_s . Этот дополнительный к рассмотренному выше механизм изменения распределения P_s кристаллитов в пространстве позволяет уменьшить значение P_s . Следует отметить, что во всех исследованных составах могут реализоваться все возможные при обычном методе поляризации 180° -ные и не 180° -ные переориентации в кристаллитах. Это подтверждается результатами микроскопических наблюдений доменной структуры в образцах СК, поляризованных в режиме без нагрузки $\sigma_3 = 0$. Однако проведенные исследования свидетельствуют, что в сегнетокерамических материалах, лежащих на морфотропной границе со стороны тетрагональной фазы, вклад в поляризацию могут давать не только 180° -ные и не 180° -ные переключения, то и тетрагонально-ромбоэдрические фазовые переходы в поляризующем поле с изменением величины и ориентации P_s в кристаллитах.

Список литературы

- [1] Новицкий Е.З., Садунов В.Д., Садыков С.А. и др. // ЖТФ. 1984. Т. 54. Вып. 2. С. 348–354.
- [2] Садыков С.А., Агаларов А.Ш. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. Вып. 17. С. 32–35.
- [3] Бирюкова Т.В., Бородин В.З., Садыков С.А. Докл. I Всесоюз. совещания “Диэлектрические материалы в экстремальных условиях”. Суздаль, 1990. Т. 1. С. 169–175.

- [4] Веневцев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985. 256 с.
- [5] Синяков Е.В., Дудник Е.Ф., Флерова С.А. // ФТТ. 1966. Т. 8. Вып. 10. С. 2848-2852.
- [6] Богданов С.В. // Кристаллография. 1962. Т. 7. № 5. С. 755-760.
- [7] Shetty M.N., Prasad V.C.S., Subbarao E.C. // Phys. Rev. B. 1974. Vol. 10. N 11. P. 4801.
- [8] Waerwald H.G. // Phys. Rev. 1957. Vol. 105. N 2. P. 480-485.
- [9] Яффе В., Кук Н., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир, 1974. 288 с.

Дагестанский университет
Махачкала

Поступило в Редакцию
2 февраля 1993 г.