

05;06

Распределение 90°-ных доменных переориентаций в пьезокерамике типа цирконата титаната свинца под действием продольного сжатия

© М.Г. Минчина, О.И. Янковский

Ростовский государственный университет,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

(Поступило в Редакцию 24 сентября 1997 г. В окончательной редакции 18 марта 1998 г.)

На основе статической модели предельно поляризованной керамики рассмотрено поведение пьезокоэффициента d_{33} керамики состава цирконата-титаната свинца, находящейся под действием продольного напряжения сжатия σ , и проведен количественный анализ совершенных 90°- и 180°-ных доменных переориентаций. Показано, что для керамики состава ЦТГ-83Г при напряжениях сжатия $\sigma > 10^8 \text{ N/m}^2$ возникает 180°-ная антипараллельная доменная структура.

Введение

Известно, что пьезокоэффициент d_{33} пьезокерамической пластины состава типа цирконата-титаната свинца (ЦТС) уменьшается за счет 90°-ных доменных переориентаций, совершенных под действием продольного механического напряжения σ [1,2]. При увеличении напряжения σ в кристаллах титаната свинца (ТС) домены с полярной осью e , перпендикулярной направлению сжатия, растут в объеме, уничтожая домены с полярной осью e , параллельной этому направлению за счет перемещения доменных стенок по нормали к их собственным плоскостям. При снятии напряжения двойниковая структура частично возвращается в исходное состояние [3,4]. Раздвоение кристаллов ТС показало, что одновременно с 90°-ной переориентацией полярных осей e происходят процессы 180°-ной реполяризации, которые возникают при быстром смещении 90°-ной доменной стенки ($V_d > 1 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$) [5]. Образование антипараллельной 180°-ной доменной структуры происходит и в поляризованной керамике составов типа ЦТС под действием сжимающих напряжений $\sigma > 90 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ [6]. В кристаллах ТС домены переориентируются лишь в том случае, когда механическое напряжение σ превышает коэрцитивное напряжение σ_c домена [7,8]. В работе [9] распределение доменов по коэрцитивным напряжениям σ_c в керамике представлено с помощью функции распределения $f(\sigma)$, равной плотности вероятности поворота полярной оси e домена при продольном сжатии σ . В данной работе предложено рассмотреть усредненную по всем доменам величину коэрцитивного напряжения σ_c , считая распределение полярных осей e доменов неоднородным в керамике состава типа ЦТС-83Г, находящейся под действием продольного напряжения σ .

Целью настоящей работы является анализ поведения пьезокоэффициента $d_{33} = d_{33}(\sigma)$ и распределение 90°-ных доменных переориентаций в пьезокерамике состава ЦТС-83Г, находящейся под действием продольного сжатия σ , на основе статической модели для случая предельно поляризованной керамики.

Методика эксперимента

Сегнетокерамика состава ЦТС-83Г была получена методом горячего прессования. Блок диаметром 100 mm и высотой 12 mm спекали при $T = 1100^\circ\text{C}$, выдержке 5 h и нагрузке 90 kg/cm^2 . Блок был заполяризован в силиконовом масле при $T = 120^\circ\text{C}$ в течение 1 h при $E = 25 \text{ kV/cm}$. Направление поляризующего поля E совпадало с главной кристаллофизической осью Z керамики. При соблюдении ориентации главной кристаллофизической системы координат XYZ и направления поляризующего поля E с помощью алмазного диска были вырезаны образцы размером $4 \times 4 \times 4 \text{ mm}$. Электроды наносили на ориентированные поляризованные образцы методом катодного распыления из $\text{Al} + \text{Cr}$ при $T = 80^\circ\text{C}$ в течение 30 min. Измерения пьезокоэффициентов d_{33} и $d_{33} = d_{33}(\sigma)$ проводили в квазистатическом режиме на установке "Пьезомодуль".

Результаты и их обсуждение

Рассмотрим пьезокремическую пластину класса $4mm$ в главной кристаллофизической системе координат XYZ (вектор поляризации P совпадает по направлению с осью OZ). Приложим к пластике одноосное механическое напряжение $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma \end{bmatrix}$, тогда на заштрихованных гранях пластины, перпендикулярных оси OZ , будет индуцироваться электрический заряд (рис. 1), величина которого пропорциональна пьезокоэффициенту d_{33} .

Уравнение пьезокоэффициента d_{33} сегнетокерамики группы $4mm$ при переходе из кристаллофизической системы координат XYZ в систему координат $X'Y'Z'$ по закону преобразования тензора третьего ранга имеет вид [9]

$$d_{33} = (d'_{15} + d'_{31}) \cos \Theta \sin^2 \Theta + d'_{33} \cos^3 \Theta, \quad (1)$$

где d_{33} — пьезокоэффициент в системе координат XYZ ; d'_{33} , d'_{31} и d'_{15} — пьезокоэффициенты в системе координат $X'Y'Z'$.

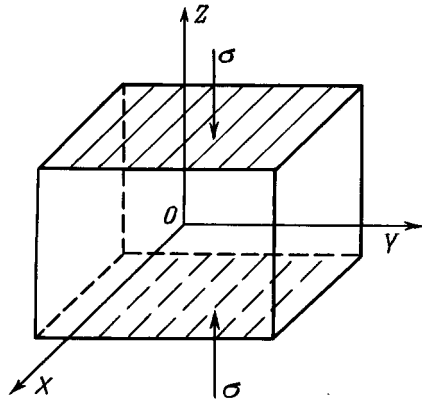


Рис. 1. Пьезокерамическая пластина, к заштрихованным граням которой приложено продольное механическое напряжение σ .

Уравнение (1) позволяет учесть связь между пьезокоэффициентом d_{33} поляризованной керамики и пьезокоэффициентами d'_{33} , d'_{31} и d'_{15} кристаллитов (считая их однодоменными). Экспериментально полученные пьезокоэффициенты керамики состава ЦТС-83Г равны $d_{33} = 360$ pC/N, $d_{31} = -180.9$ pC/N и $d_{15} = 508.2$ pC/N. По литературным источникам, пьезокоэффициенты керамики и монокристаллов ТС различаются незначительно [10,11], поэтому в качестве пьезокоэффициентов d'_{33} , d'_{31} и d'_{15} кристаллита (домена) были взяты пьезокоэффициенты керамики ЦТС-83Г.

На основе статической модели для случая предельно поляризованной керамики было составлено уравнение пьезокоэффициента d_{33} для керамики, находящейся под действием продольного сжатия σ [12]. В данной модели не учитывали взаимодействие между кристаллитами (доменами), движение доменных стенок. Предполагали, что внутренние механические напряжения, возникшие в керамике при ее спекании, неизменны при внешних воздействиях и на каждый кристаллит действует лишь поле, прилагаемое к керамике.

Поляризованная керамика представлена как система N поляризованных до насыщения однодоменных кристаллитов, полярные оси c которых имеют преимущественную ориентацию и располагаются в верхней части сферы ориентации в телесном угле $\Theta = 54^\circ 44'$. Согласно модели, распределение полярных осей c в зонах полной и частичной устойчивости, учитывая все возможные 180- и 90°-ные переориентации, является неоднородным ($\rho_c^I = 3N/2\pi$ и $\rho_c^{II} = 3N/2\pi(1 - (4 \arccos(\text{ctg } \Theta))/\pi)$ — плотность полярных осей c в зонах полной и частичной устойчивости соответственно). Условие полной устойчивости полярных осей c в керамике, к которой приложено внешнее напряжение σ_{33} , имеет вид (рис. 2)

$$\cos \gamma_c - \cos \gamma_a \geq \sigma_c / \sigma, \quad (2)$$

где γ_c — угол между направлением поля E и осью c домена; γ_a — угол между осью a , ближайшей к

полю, и полем E ; σ_c — коэрцитивное напряжение ($\sigma_c = 16.555 \cdot 10^6$ N/m² для кристаллов РbTiO₃ [4]); σ — внешнее механическое напряжение.

Используем геометрическую связь углов γ_c , γ_a и φ , характеризующих положение домена по отношению к поляризирующему полю E [13],

$$\cos \gamma_a = \sin \gamma_c \cos \varphi, \quad (3)$$

где φ — угол между осью a , ближайшей к полю E , и прямой, образующейся за счет пересечения плоскости, проходящей через оси a домена, и плоскости, проходящей через ось c домена и E .

Рассмотрим условие полной устойчивости полярных осей c (2), когда оси a домена (кристаллита) находятся в положении, наиболее близком к направлению поляризирующего поля E ($\varphi = 0^\circ$),

$$\cos \gamma_c - \text{tg } 45^\circ \sin \gamma_c \geq \sigma_c / \sigma. \quad (4)$$

После несложных преобразований уравнение (4) примет вид

$$0 \leq \gamma_c \leq (\arccos(\sigma_c / \sigma) \cdot (\sqrt{2}/2)) - 45^\circ. \quad (5)$$

Неравенство (5) соответствует угловым границам зоны полной устойчивости полярных осей c , когда к керамике приложено продольное напряжение σ .

Условие частичной устойчивости полярных осей c , когда оси a наиболее удалены от направления поляризирующего поля E ($\varphi = 45^\circ$), имеет вид

$$\cos \gamma_c - (\sqrt{2}/2) \sin \gamma_c \geq \sigma_c / \sigma. \quad (6)$$

Уравнение (6) можно привести к виду

$$45^\circ \leq \gamma_c \leq 54.733^\circ - \arcsin((\sigma_c / \sigma) \cdot (\sqrt{2}/3)). \quad (7)$$

Неравенство (7) соответствует угловым границам зоны частичной устойчивости полярных осей c для случая предельно поляризованной керамики.

В зоне частичной устойчивости полярных осей c учтем ту часть осей c , которая после 90°-ного переключения

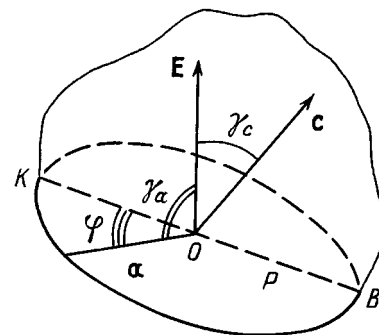


Рис. 2. Геометрическая связь углов γ_c , γ_a и φ , характеризующих положение доменов по отношению к поляризирующему полю E .

превратилась в оси **a**, тогда условие устойчивости осей **a** в этой зоне будет иметь вид

$$\cos \gamma_a - \cos \gamma_c \geq \sigma_c / \sigma. \quad (8)$$

Подставив условие (3) в (8), найдем угол $|\varphi|$, в котором расположены оси **c**, близкие к полю **E**,

$$|\varphi| \leq \arccos(\operatorname{ctg} \gamma_c + \sigma_c / (\sigma \sin \gamma_c)). \quad (9)$$

Доля кристаллитов β_c , оси **c** которых "уйдут" при 90°-ном переключении из зоны частичной устойчивости полярных осей $|bfc$, будет равна

$$\begin{aligned} \beta_c &= 4|\varphi|/\pi \\ &= \left(4 \arccos(\operatorname{ctg} \gamma_c + \sigma_c / (\sigma \sin \gamma_c))\right) / \pi. \end{aligned} \quad (10)$$

Доля кристаллитов β'_c , оси **c** которых останутся после переключения в зоне частичной устойчивости полярных осей, будет равна

$$\beta'_c = 1 - \left(4 \arccos(\operatorname{ctg} \gamma_c + \sigma_c / (\sigma \sin \gamma_c))\right) / \pi. \quad (11)$$

Величина Δd_{33}^T , на которую изменился пьезокоэффициент d_{33} под действием продольного напряжения σ , была вычислена с помощью интегрирования по сфере ориентаций полярных осей **c** согласно угловым границам зон полной и частичной устойчивости осей **c** и усреднения пьезоэлектрических констант d'_{33} , d'_{31} и d'_{15} по всем кристаллитам (доменам) керамики по формуле

$$\begin{aligned} \Delta d_{33} &= 1/N \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\Theta=0}^{\arccos((\sqrt{2}/2) \cdot (\sigma_c/\sigma)) - 45^\circ} d_{33}(\Theta) (3N/2\pi) \sin \Theta d\Theta d\varphi \\ &+ 1/N \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\Theta=0}^{54.733^\circ - \arcsin((\sqrt{2}/3) \cdot (\sigma_c/\sigma))} d_{33}(\Theta) (3N/2\pi) \\ &\times \left(1 - (4 \arccos(\operatorname{ctg} \Theta + \sigma_c / (\sigma \sin \Theta))) / \pi\right) \\ &\times \sin \Theta d\Theta d\varphi, \end{aligned} \quad (12)$$

где $d_{33}(\Theta)$ является уравнением (1).

Для упрощения вычислений в формуле (12) пренебрегается долей кристаллитов β_c , оси **c** которых уходят при 90°-ном переключении из зоны частичной устойчивости. Разделив вклады 90°- и 180°-ных доменных переключений (по формуле (12), например для зоны полной устойчивости полярных осей плотность осей **c** при 180°-ном переключении составляет $\rho^{180^\circ} = N/2\pi$, а при 90°-ном переключении $\rho^{90^\circ} = N/\pi$), определили относительное количество 90°- и 180°-ных доменных переключений, совершенных под действием напряжений σ (для данного σ , в %) — A^{90° , A^{180° (%). Пьезокоэффициент d_{33}^T

Экспериментальные и теоретические значения пьезокоэффициента $d_{33} = d_{33}(\sigma)$ и распределение 90°- и 180°-ных доменных переориентаций в керамике состава ЦТС-83Г

| $\sigma \cdot 10^{-6} \text{ N/m}^2$ | $d_{33}^D, \text{ pC/N}$ | $d_{33}^T, \text{ pC/N}$ | $A^{90^\circ}, \%$ | $A^{180^\circ}, \%$ |
|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------|---------------------|
| 24.5 | 360 | 360 | — | — |
| 42.9 | 340 | 338.8 | 17 | — |
| 61.3 | 300 | 298.9 | 37 | — |
| 91.9 | 200 | 198.5 | 88 | — |
| 128.7 | 140 | 139.2 | 100 | 23 |
| 165.5 | 100 | 99.5 | 100 | 53 |
| 202.3 | 84 | 83.7 | 100 | 62 |
| 220.7 | 68 | 67.5 | 100 | 75 |

керамической пластины, находящейся под действием напряжения σ , в окончательном виде вычислен по формуле

$$d_{33}^T = d_{33} - \Delta d_{33}^T, \quad (13)$$

где d_{33} — пьезокоэффициент, полученный по формуле (1).

Экспериментальные и теоретические значения пьезокоэффициента $d_{33} = d_{33}(\sigma)$, относительное количество 90°- и 180°-ных доменных переориентаций, совершенных в керамике под действием продольного напряжения σ , приведены в таблице. Из таблицы видно, что с возрастанием продольного напряжения σ от 25 до $221 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ пьезокоэффициент d_{33}^D уменьшается от 360 до 68 pC/N, что подтверждает данные работы [1,2]. Относительное количество совершенных 90°-ных поворотов под действием продольного напряжения σ для керамики ЦТС-83Г возрастает достаточно быстро (при $\sigma = 91.9 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$, $A^{90^\circ} = 88\%$). Рентгеноструктурные исследования керамики ВаТiO₃, находящейся под действием двусосного равновесного напряжения сжатия σ_{22} (керамика ЦТС-83Г является "сегнетожесткой" по сравнению с керамикой ВаТiO₃), косвенно подтверждают теоретическое распределение 90°-ных доменных переориентаций в керамике ЦТС-83Г (для керамики ВаТiO₃ при $\sigma_{22} = 4 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ $A^{90^\circ} = 45\%$; при $\sigma_{22} = 30 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ $A^{90^\circ} = 80\%$) [14]. Согласно теоретическому анализу, начиная с напряжений $\sigma > 100 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ в керамике ЦТС-83Г реализуются все возможные 90°-ные повороты (для данного значения σ) и возникает антипараллельная 180°-ная доменная структура, при этом относительное количество 180°-ных доменных переключений A^{180° возрастает до 75% (при $\sigma = 221 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$), что согласуется с экспериментальными результатами работы [6]. Вклад смещения σ незначителен, поэтому при оценке A^{90° и A^{180° этот вклад не учитывали (в керамике титаната свинца (ТС) вклад смещений 90°-ных доменных границ составляет 0.14–0.61 pC/N [15]).

Выводы

1. На основе статической модели предельно поляризованной керамики, находящейся под действием продольного напряжения σ , рассмотрено поведение пьезокоэффициента d_{33} керамики состава ЦТС-83Г и проведен количественный анализ совершенных 90°- и 180°-ных доменных переориентаций $A^{90^\circ} = A^{90^\circ}(\sigma)$ и $A^{180^\circ} = A^{180^\circ}(\sigma)$.

2. Показано, что для керамики состава ЦТС-83Г при $\sigma > 100 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ реализуются все возможные 90°-ные доменные повороты и возникает антипараллельная 180°-ная доменная структура.

Список литературы

- [1] Бородин В.З., Дорошенко В.А., Крамаров О.П. и др. // Пьезоэлектрические материалы и преобразователи. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1971. С. 49–58.
- [2] Krueger H.H.A. // J. Acoust. Soc. Am. 1967. Vol. 12. P. 636–645.
- [3] Kay H.F. // Acta Cryst. 1948. Vol. 1. Pt 5. P. 229–237.
- [4] Фесенко Е.Г., Гавриляченко В.Г., Семенчев А.Ф. // Доменная структура многоосных сегнетоэлектрических кристаллов. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1990. 192 с.
- [5] Юфатова С.М., Семенчев А.Ф., Гавриляченко В.Г. и др. // Письма в ЖТФ. 1978. Т. 4. Вып. 12. С. 713–715.
- [6] Дорошенко В.А. Канд. дис. Ростов-на-Дону, 1971.
- [7] Богданов С.В., Вул Б.М., Разбаш Р.Л. // Кристаллография. 1961. Т. 6. № 1. С. 72–77.
- [8] Синяков Е.Ф., Флерова С.А. // ФТТ. 1970. Т. 12. Вып. 9. С. 2728–2730.
- [9] Дорошенко В.А., Крамаров О.П., Виталинская Г.Н. // Пьезоэлектрические преобразователи. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1972. С. 57–65.
- [10] Devonshire A.F. // Phil. Mag. 1949. Vol. 40. P. 1040–1045.
- [11] Marutake M. // J. Phys. Soc. Jap. 1956. Vol. 11. N 8. P. 807–812.
- [12] Минчина М.Г., Дудкевич В.П. // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 7. С. 75.
- [13] Поляризация пьезокерамики / Под ред. Е.Г. Фесенко. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1962. 180 с.
- [14] Кулемов В.В. // Канд. дис. Ростов-на-Дону, 1980.
- [15] Бондаренко Е.И., Тополов В.Ю., Турик А.В. // Пьезоактивные материалы. Физика. Технология. Применение в приборах. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1991. С. 33–37.