

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  $\sigma$ , 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  $\sigma$  [1,2]. При увеличении напряжения  $\sigma$  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  $\sigma$  превышает коэрцитивное напряжение  $\sigma_c$  домена [7,8]. В работе [9] распределение доменов по коэрцитивным напряжениям  $\sigma_c$  в керамике представлено с помощью функции распределения  $f(\sigma)$ , равной плотности вероятности поворота полярной оси  $e$  домена при продольном сжатии  $\sigma$ . В данной работе предложено рассмотреть усредненную по всем доменам величину коэрцитивного напряжения  $\sigma_c$ , считая распределение полярных осей  $e$  доменов неоднородным в керамике состава типа ЦТС-83Г, находящейся под действием продольного напряжения  $\sigma$ .

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  $\sigma$ , 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  $90 \text{ kg/cm}^2$ . 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".

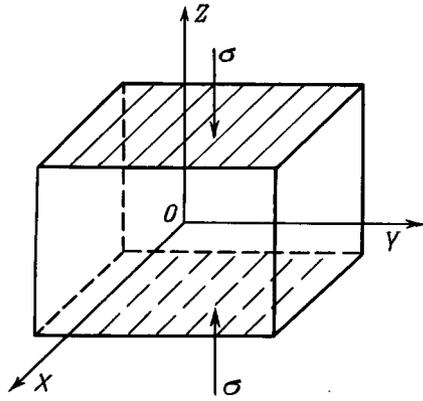
### Результаты и их обсуждение

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  $\sigma$ .

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  $\sigma$  [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  $\mathbf{c}$  которых имеют преимущественную ориентацию и располагаются в верхней части сферы ориентации в телесном угле  $\Theta = 54^\circ 44'$ . Согласно модели, распределение полярных осей  $\mathbf{c}$  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  $\mathbf{c}$  в зонах полной и частичной устойчивости соответственно). Условие полной устойчивости полярных осей  $\mathbf{c}$  в керамике, к которой приложено внешнее напряжение  $\sigma_{33}$ , имеет вид (рис. 2)

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

где  $\gamma_c$  — угол между направлением поля  $\mathbf{E}$  и осью  $\mathbf{c}$  домена;  $\gamma_a$  — угол между осью  $\mathbf{a}$ , ближайшей к

полю, и полем  $\mathbf{E}$ ;  $\sigma_c$  — коэрцитивное напряжение ( $\sigma_c = 16.555 \cdot 10^6$  N/m<sup>2</sup> для кристаллов РbTiO<sub>3</sub> [4]);  $\sigma$  — внешнее механическое напряжение.

Используем геометрическую связь углов  $\gamma_c$ ,  $\gamma_a$  и  $\varphi$ , характеризующих положение домена по отношению к поляризирующему полю  $\mathbf{E}$  [13],

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

где  $\varphi$  — угол между осью  $\mathbf{a}$ , ближайшей к полю  $\mathbf{E}$ , и прямой, образующейся за счет пересечения плоскости, проходящей через оси  $\mathbf{a}$  домена, и плоскости, проходящей через ось  $\mathbf{c}$  домена и  $\mathbf{E}$ .

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

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

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  $\mathbf{c}$ , когда к керамике приложено продольное напряжение  $\sigma$ .

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

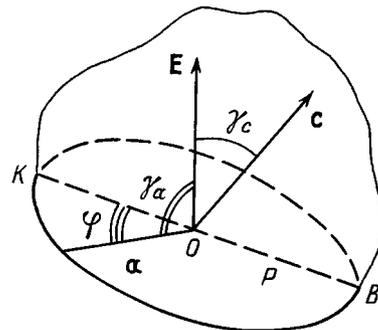
$$\cos \gamma_c - (\sqrt{2}/2) \sin \gamma_c \geq \sigma_c / \sigma. \quad (6)$$

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  $\mathbf{c}$  для случая предельно поляризованной керамики.

В зоне частичной устойчивости полярных осей  $\mathbf{c}$  учтем ту часть осей  $\mathbf{c}$ , которая после 90°-ного переключения



**Рис. 2.** Геометрическая связь углов  $\gamma_c$ ,  $\gamma_a$  и  $\varphi$ , характеризующих положение доменов по отношению к поляризирующему полю  $\mathbf{E}$ .

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  $\beta_c$ , 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  $\beta'_c$ , 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  $\Delta d_{33}^T$ , на которую изменился пьезокоэффициент  $d_{33}$  под действием продольного напряжения  $\sigma$ , 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  $\beta_c$ , 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  $\sigma$  (для данного  $\sigma$ , в %) —  $A^{90^\circ}$ ,  $A^{180^\circ}$  (%). 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  $\sigma$ , 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  $\sigma$ , приведены в таблице. Из таблицы видно, что с возрастанием продольного напряжения  $\sigma$  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  $\sigma$  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 ВаТiO<sub>3</sub>, находящейся под действием двусосного равновесного напряжения сжатия  $\sigma_{22}$  (керамика ЦТС-83Г является "сегнетожесткой" по сравнению с керамикой ВаТiO<sub>3</sub>), косвенно подтверждают теоретическое распределение 90°-ных доменных переориентаций в керамике ЦТС-83Г (для керамики ВаТiO<sub>3</sub> 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  $\sigma$ ) и возникает антипараллельная 180°-ная доменная структура, при этом относительное количество 180°-ных доменных переключений  $A^{180^\circ}$  возрастает до 75% (при  $\sigma = 221 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ ), что согласуется с экспериментальными результатами работы [6]. Вклад смещения  $\sigma$  незначителен, поэтому при оценке  $A^{90^\circ}$  и  $A^{180^\circ}$  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  $\sigma$ , 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.