

Особенности процессов переключения сегнетомягкой керамики на основе цирконата-титаната свинца

© Г.М. Акбаева¹, В.З. Бородин²

¹ Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

² Российский государственный метеорологический университет, филиал в г. Ростове-на-Дону, Россия

E-mail: gakbaeva@mail.ru, rggmurd@mail.ru

Исследованы процессы переключения сегнетомягких керамических материалов на основе цирконата-титаната свинца. Установлено, что у данных материалов, обладающих свойствами релаксоров и имеющих дополнительный низкотемпературный фазовый переход между двумя ромбоэдрическими фазами $R3c \rightarrow R3m$, при переполяризации в области этого перехода имеются некоторые особенности: наряду со снижением коэрцитивного поля исчезает эффект „доменного зажатия“, что указывает на изменения механизма переключения.

1. Введение

Многокомпонентные твердые растворы на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) широко применяются в электронной технике [1]. Введение новых компонентов в систему ЦТС позволяет получить материалы с заданными свойствами. Многокомпонентные системы отличаются высокой степенью разупорядочения катионов, что характерно для релаксоров [2,3]. Исследованные составы представляют собой твердые растворы с добавлением модификаторов вида [4]

- 1) $(\text{PbTiO}_3)_{0.35} - (\text{PbZrO}_3)_{0.3705} - [\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3} - \text{W}_{1/2}\text{Zn}_{1/2} - \text{W}_{1/2}\text{Mg}_{1/2})\text{O}_3]_{0.2695} - (\text{PbGeO}_3)_{0.01}$
- 2) $(\text{PbTiO}_3)_{0.3489} - (\text{PbZrO}_3)_{0.3659} - [\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3} - \text{W}_{1/2}\text{Mg}_{1/2} - \text{W}_{3/5}\text{Li}_{2/5})\text{O}_3]_{0.2802} - (\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0.005}$.

Эти составы находятся в ромбоэдрической области фазовой $x-T$ -диаграммы вблизи границы с морфотропной областью и имеют значения коэрцитивного поля E_c порядка 4–5 kV/cm и температуру Кюри T_c порядка 215°C. При исследовании электрофизических свойств этих составов обнаружены аномалии диэлектрических, пирозлектрических и электромеханических свойств, указывающие на существование структурного фазового перехода (ФП) на 40–60°C ниже T_c . Кроме того, в данных составах проявляются признаки релаксорного состояния [5].

Цель настоящей работы — исследовать процессы переключения и их особенности в области низкотемпературного ФП.

2. Образцы и методика эксперимента

Для исследований использовались стандартные образцы в виде дисков ($\phi 10 \times 1$) mm, вырезанные из горячепрессованных блоков с электродами, нанесенными методом вжигания серебряной пасты. Коэрцитивное поле определялось по петлям диэлектрического гистерезиса на осциллографической установке, собранной по известной схеме Сойера–Гауэра с использованием запоминающего осциллографа С8-17 (220 V, 50 Hz). Измерения

реверсивных (полевых) зависимостей диэлектрической проницаемости проводились мостовым методом на частоте 1 kHz при ступенчатой подаче смещающего поля E_{\pm} с выдержкой 1 min. Величина измерительного напряжения не превышала 1 V/cm.

3. Результаты и обсуждение

Полученные при кратковременном включении переменного поля (0.07 s) при комнатной температуре петли диэлектрического гистерезиса являются практически прямоугольными ($k_{sq} = 0.9$) и имеют выраженное насыщение. У них нет „перетяжек“, свидетельствующих о наличии внутреннего поля смещения. Можно утверждать, что диполи, связанные с дефектами кристаллической структуры, переключаются полем. Формовка петель завершается всего за 3,5 периода приложения сильного электрического поля $E_m \approx 3E_c$. Длительное воздействие переменного поля сопровождается уменьшением величины переключаемой поляризованности P и коэрцитивного поля E_c , т. е. проявляется эффект динамической усталости. Величина коэрцитивного поля зависит от температуры, амплитуды, частоты переключающего поля и времени выдержки под полем.

Для состава 1 проведено исследование в интервале напряженности $E_m = 2.0 - 8.0$ kV/cm, частот поля $f = 0.1, 1, 10$ Hz при температурах $T = 30 - 240^\circ\text{C}$ (рис. 1). При кратковременном ($\tau \sim 10$ s) воздействии переменного поля зависимость $P(E)$ выглядит как двуугольник, который с увеличением температуры сужается (убывают потери на гистерезис), но петля гистерезиса обычного типа не возникает (рис. 1). При более сильных полях ширина двуугольника аномально увеличивается, преобразуясь при $T = 200^\circ\text{C}$ в конфигурацию, несколько похожую на петлю гистерезиса. При дальнейшем возрастании температуры нелинейность зависимости $P(E)$ не просматривается [6]. В интервале температур $T = 30 - 100^\circ\text{C}$ в полях с $E_m = 4 - 6$ kV/cm формируется петля диэлектрического гистерезиса обычного типа, а

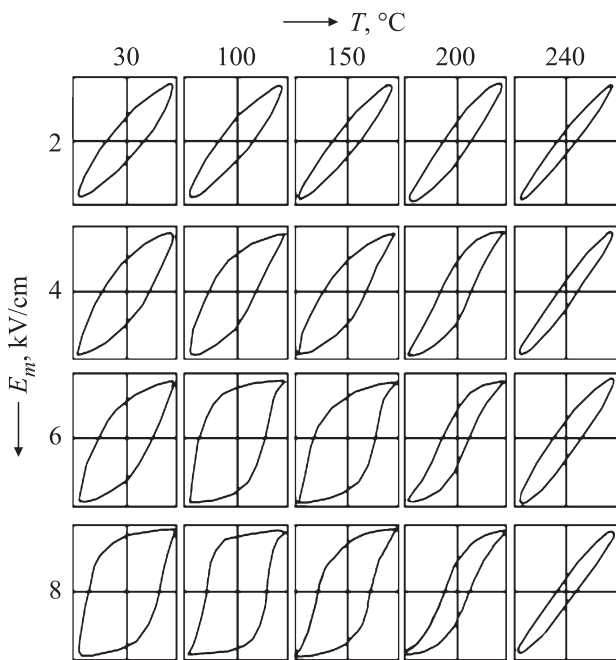


Рис. 1. Петли диэлектрического гистерезиса состава 1 при изменении температуры и амплитуды E_m переключающего поля с частотой $f = 1$ Hz. Исследования на частотах 0.1 и 10 Hz дали аналогичные результаты.

в поле с $E_m = 8$ kV/cm зависимость $P(E)$ становится „нормальной“ петлей гистерезиса уже при 30°C . В интервале $T = 150\text{--}200^\circ\text{C}$ форма петли гистерезиса изменяется: с возрастанием температуры она заметно сужается, нелинейность зависимости $P(E)$ сохраняется вплоть до 240°C , затем исчезает.

У данных составов ток утечки значительно меньше тока переключения и практически не влияет на форму петли гистерезиса, в том числе и на величину поляризованности, о чем свидетельствует отсутствие размытия в вершинах петель гистерезиса.

Для состава 2 проведено исследование петель диэлектрического гистерезиса при непрерывном включении поля $E_m \approx 1.5E_c$, температуре от 25 до 210°C и частоте поля $f = 10, 1, 0.1$ Hz (рис. 2).

Петли гистерезиса состава 2 уже разворачиваются при комнатной температуре, четко прослеживается зависимость амплитуды поляризованности от частоты поля: с понижением частоты поляризованность возрастает, а повышение температуры до $T = 80^\circ\text{C}$ усиливает эту тенденцию (рис. 2). Далее в интервале температур $T = 160\text{--}180^\circ\text{C}$ и при частоте поля $f = 0.1$ Hz максимальная поляризованность стабилизируется на величине $P_m = 51 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. На частотах поля $f = 1$ и 10 Hz она растет с увеличением температуры, приближаясь к максимумам $P_m = 50$ и $47 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ соответственно. При температуре выше 180°C происходит резкий спад переключаемой поляризованности, а зависимость P_m от частоты поля является уже не столь существенной (рис. 3, а). Заметим, что максимум диэлектрической проницаемости

образцов составов 1 и 2 располагается вблизи 215°C , а аномалия ее температурной зависимости („ступенька“) для предварительно поляризованных образцов данного

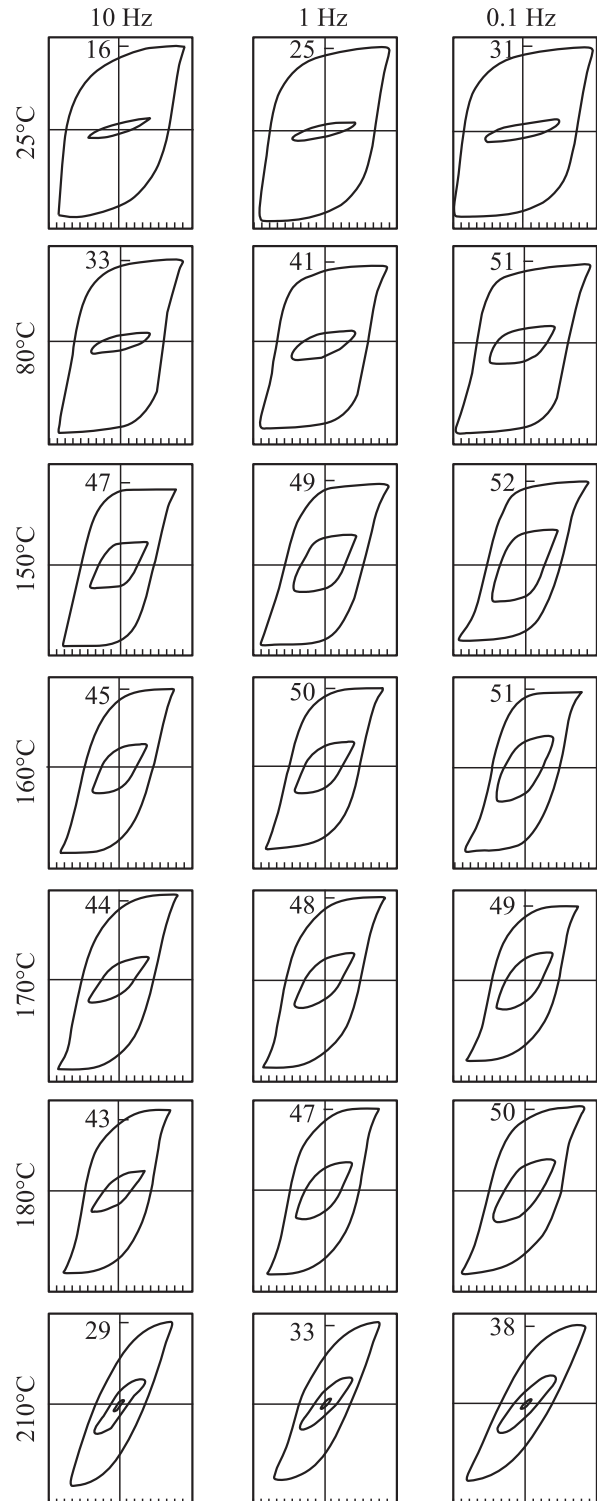


Рис. 2. Петли диэлектрического гистерезиса состава 2 при изменении частоты переключающего поля (с амплитудой $E_m = 8.4$ kV/cm и температурой). На вертикальной оси каждого фрагмента указано соответствующее значение максимальной поляризованности (в $\mu\text{C}/\text{cm}^2$).

состава наблюдается вблизи 150–180°С. На температурных зависимостях коэрцитивного поля $E_c(T)$ (рис. 3, *b*) обращают на себя внимание аномалии в виде минимума

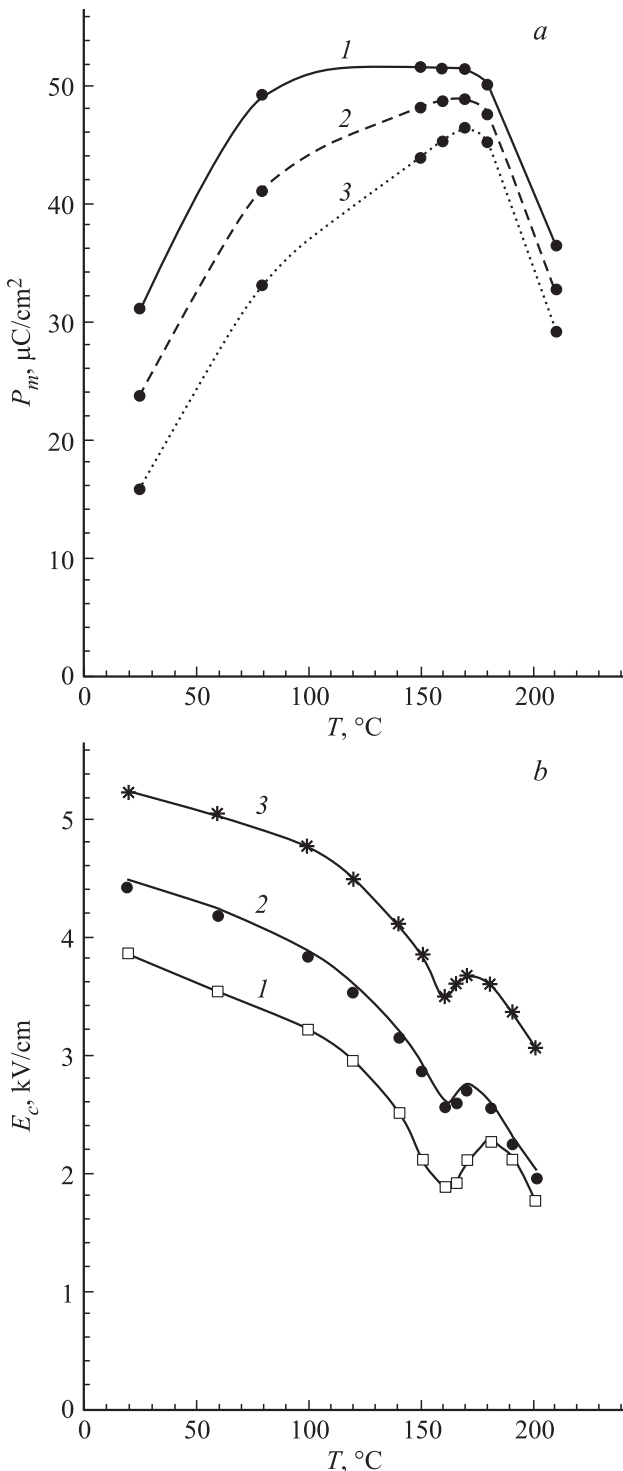


Рис. 3. Температурные зависимости максимальной поляризованности P_m (*a*) и коэрцитивного поля E_c (*b*) состава 2, построенные по данным для петель гистерезиса, полученным при непрерывном воздействии переменного электрического поля с амплитудой $E_m = 8.4 \text{ kV/cm}$ и частотами $f = 0.1$ (1), 1 (2) и 10 Hz (3).

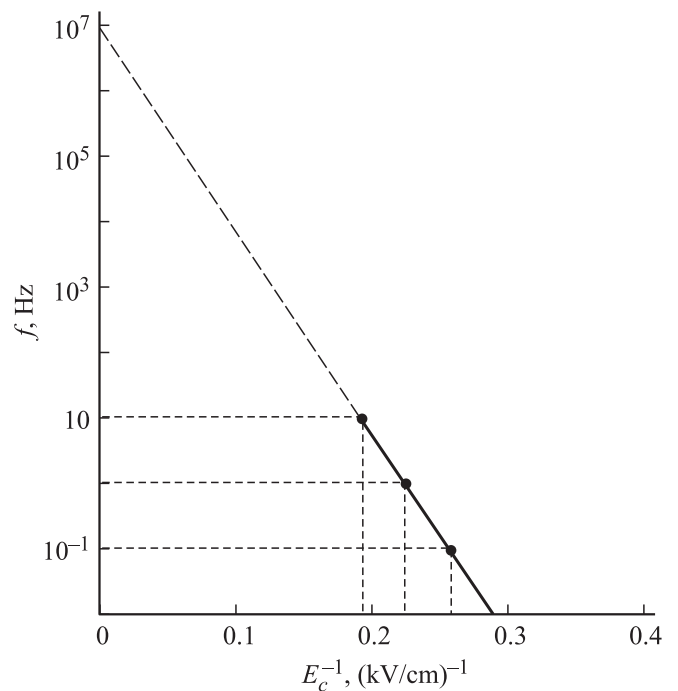


Рис. 4. Зависимость f в логарифмическом масштабе от обратной величины E_c по данным для петель гистерезиса на частотах $f = 0.1, 1, 10 \text{ Hz}$ для образцов состава 2 при комнатной температуре.

в интервале температур $T = 150\text{--}180^\circ\text{C}$: более глубокий минимум отмечается при частоте $f = 0.1 \text{ Hz}$, по мере роста частоты глубина минимума уменьшается. Можно предположить, что обнаруженная аномалия E_c указывает на изменения механизма переполяризации в области фазового перехода между двумя полярными фазами.

Если по экспериментальным данным построить зависимость $(E_c)^{-1}$ от $\ln f_0$, то можно убедиться в справедливости соотношения $\ln f_0 - \ln f = \alpha/E_c$. Величина α является аналогом поля активации при процессах зародышеобразования и движения доменных стенок в сегнетоэлектрических кристаллах [7]. Зависимость $\ln f((E_c)^{-1})$, полученная по петлям гистерезиса состава 2, имеет линейный характер, что указывает на то, что с увеличением частоты происходит уменьшение времени переключения. При этом можно ожидать, что зародыши антипараллельных доменов не успевают прорасти (рис. 4).

Данные по диэлектрическому гистерезису дополняются реверсивными зависимостями диэлектрической проницаемости $\epsilon_{rev}(E)$ [8], полученными при разных температурах, на примере образцов состава 1 (рис. 5). Эти зависимости имеют характерный для сегнетокерамики вид: при возрастании поля сначала ϵ_{rev} достигает максимума, что связано с образованием и исчезновением механических двойников, обусловленных пьезореакцией кристаллитов, затем отмечается минимум ϵ_{rev} , вызванный образованием антипараллельной 180° доменной

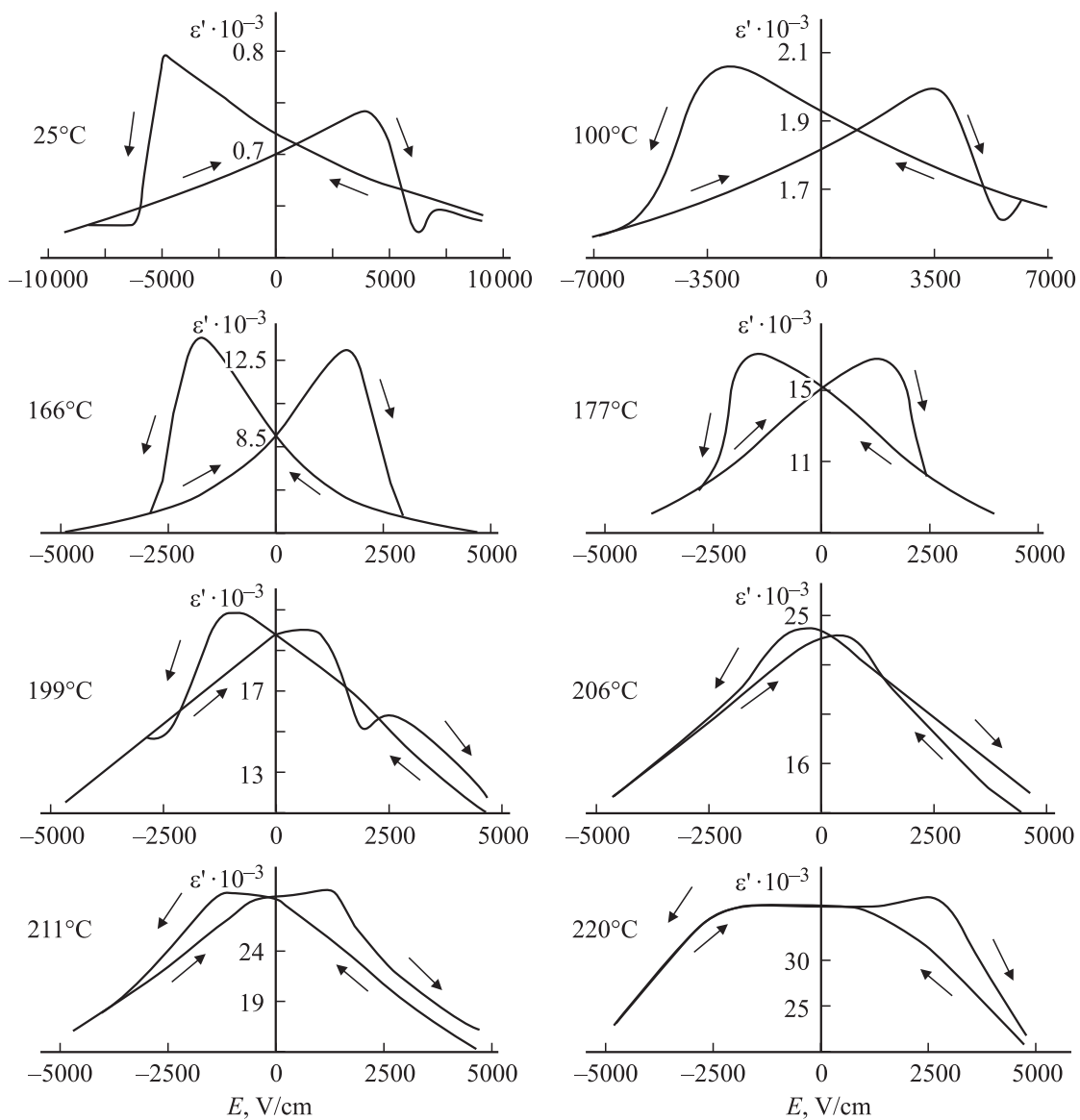


Рис. 5. Реверсивные зависимости $\varepsilon_{\text{rev}}(E)$ для образцов состава 1 при различных температурах в интервале $T = 25\text{--}220^\circ\text{C}$.

структуры, для которой характерно пьезоэлектрическое зажатие. Подобный вид зависимостей отмечается по обе стороны области низкотемпературного ФП, в области которого максимумы ε_{rev} заметно возросли, а минимумы ε_{rev} исчезли (см. кривые при 166 и 177°C).

В интервале температур, соответствующем переходу в параэлектрическую фазу, зависимости $\varepsilon_{\text{rev}}(T)$ приобретают вид, характерный для области ФП, т. е. увеличение температуры расширяет интервал напряженностей поля, в котором ε_{rev} практически от него не зависит (см. кривые при 206 и 220°C).

4. Заключение

При кратковременном включении переключающего поля во всех образцах исследуемых составов наблю-

даются петли гистерезиса без смещения относительно оси P и без перетяжек, обусловленных внутренним полем диполей, созданных дефектами, вклад которых в поляризованность образца ΔP не обращается внешним полем. Отсутствие смещения петли относительно оси P может свидетельствовать о переключении ΔP .

Непрерывное воздействие переключающего поля приводит к снижению E_c и переключаемой поляризованности. Время переключения при этом возрастает. Для образцов составов 1 и 2 характерна высокая устойчивость к воздействию большого числа циклов переключения: в образцах этих составов спад P на 10% достигается при $n = 10^6$.

Температурная зависимость параметров петли гистерезиса позволяет установить две существенные особенности исследуемых составов. Первая следует из наличия аномалии на зависимости $E_c(T)$ в области ФП между

двумя полярными фазами $R3c$ и $R3m$ и указывает на возможную смену механизма переключения образцов. Вторая связана с температурной областью, соответствующей ФП в параэлектрическую фазу, и заключается в том, что переключающее поле в области T_c индуцирует релаксорную фазу. При этом формируются характерные для релаксоров петли гистерезиса; кроме того, индуцированная поляризованность заметно преобладает над остаточной.

Частотная зависимость E_c указывает на общий характер процесса переключения образцов исследуемых составов. Данный процесс переключения определяется зарождением и ростом антипараллельных доменов в кристаллитах. При комнатной температуре поле активации процесса $\alpha \approx 66$ kV/cm, а увеличение частоты внешнего поля ведет к возрастанию E_c . Можно ожидать, что при приближении частоты поля к значениям $3 \cdot 10^6$ Hz процесс переключения поляризованности вследствие инерционности происходить не будет. Можно полагать, что импульсы поля длительностью $\tau \leq 3 \cdot 10^{-8}$ s не будут оказывать на поляризованность образца заметного воздействия.

Список литературы

- [1] А.Я. Данцигер, А.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, В.П. Сахненко, А.Н. Клевцов, С.И. Дудкина, Л.А. Шилкина, Н.В. Дергунова, А.К. Рыбьянец. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов. Книга, Ростов н/Д (2001). Т. 1; Новая книга, Ростов н/Д (2002). Т. 2.
- [2] L.E. Cross. *Ferroelectrics* **151**, 305 (1994).
- [3] A.A. Bokov, Z.-G. Ye. *J. Mater. Sci.* **41**, 31 (2006).
- [4] G.M. Akbaeva, A.Ya. Dantsiger, O.N. Razumovskaya. *Proc. of the Int. Conf. „Electroceramics-IV“*. Aachen, Germany (1994). V. 1. P. 535.
- [5] И.В. Юхнов, В.Г. Гавриляченко, Г.М. Акбаева, А.Ф. Семенчев. *ФТТ* **51**, 7, 1372 (2009).
- [6] R.E. Eitel, S.J. Zhang, T.R. Shrout, C.A. Randall. *J. Appl. Phys.* **96**, 5, 2828 (2007).
- [7] Ф. Ионе, Д. Ширане. *Сегнетоэлектрические кристаллы*. Мир, М. (1965). С. 234.
- [8] А.И. Бурханов, А.В. Шильников, Ю.Н. Мамаков, Г.М. Акбаева. *ФТТ* **44**, 9, 1665 (2002).