

УДК 537.226.4

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ КЕРАМИКИ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА

Н.Н. Большакова, Я.С. Жирков, Р.В. Кожин, Г.М. Некрасова

Тверской государственной университет,
кафедра физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков

В работе приведены результаты исследований импульсных процессов переключения твердых растворов цирконата-титаната свинца в интервале температур (20–100)°С.

Сегнетоэлектрическая керамика на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) находит широкое применение в электронной технике. Известно, что старение оказывает существенное влияние на ее электрофизические характеристики. Разные по составу виды пьезокерамики обладают различной временной стабильностью свойств.

Целью данной работы является исследование термоиндуцированных процессов переключения пьезокерамики составов:

$\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{x-1})\text{O}_3 + \text{PbO} + 3\% \text{W} + \text{Nb}_2\text{O}_5 - 1\% \text{W}$ (I) и

$\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{x-1})\text{O}_3 + 0,8\% \text{Cr}_2\text{O}_3 + 1,6\% \text{PbO}$ (II)

в интервале температур (20–100) °С.

В работе исследовались образцы пьезокерамики системы ЦТС с различным содержанием Zr и Ti, процентное содержание которых менялось от 0,41 до 0,61 моль. %. Сюда вошли составы, лежащие в морфотропной области диаграммы состояний, т.е. составы с преимущественно тетрагональным или ромбоэдрическим искажением элементарной ячейки. Пьезокерамика, изготовленная сотрудниками Рижского политехнического института, подвергалась естественному старению в течение 20 лет. Образцы представляли собой пластинки в виде дисков диаметром ~11 мм и толщиной ~1,5 мм с электродами из серебряной пасты, нанесенными методом вжигания.

Измерения диэлектрических характеристик: емкости (С), добротности (Q) и тангенса угла диэлектрических потерь (tgδ) проводились с помощью мостов переменного тока БМ 509, измерителя емкости цифрового Е8-4 и измерителя L, С, R цифрового Е7-8. Частота измеряемого сигнала составляла 1 кГц. Температура исследуемых образцов изменялась в пределах от 20 °С до 260 °С со скоростью 0,1К с⁻¹. Изучение термоиндуцированных процессов переключения керамики проводилось на установке по исследованию кинетики перестройки доменной структуры методом теплового эффекта Баркгаузена [1].

Материалы на основе твердых растворов $\text{Pb}(\text{ZiTi})\text{O}_3$ системы ЦТС обладают ярко выраженными пьезоэлектрическими свойствами и

высокой температурой Кюри порядка 230 °С. Для составов $Pb(Zr_{0,40-0,60}Ti_{0,40-0,60})O_3$ существуют две структурные модификации твёрдых растворов: тетрагональная и ромбоэдрическая, морфотропная граница между которыми установлена от 51 до 52 мол.% цирконата свинца. Переход из тетрагональной симметрии в ромбоэдрическую осуществляется в некотором концентрационном интервале, однако рентгеноструктурный анализ не обнаружил образцов, имеющих двухфазный состав [2].

Результаты изучения диэлектрических характеристик исследуемой керамики при температуре 25 °С представлены в табл. 1.

Таблица 1

Диэлектрические характеристики исследуемой керамики при температуре 25 °С

Состав	Zr	Ti	C, пФ	ε	Q	tgδ
$Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Zr_xTi_{1-x})O_3$ + $\begin{cases} PbO + 3\%W \\ Nb_2O_5 - 1\%W \end{cases}$ (I)	0,5	0,5	450	500	350	0,02
	0,51	0,49	370	620	340	0,03
	0,52	0,48	350	660	250	0,03
	0,53	0,47	380	670	150	0,04
	0,535	0,47	400	610	240	0,07
	0,54	0,46	430	650	180	0,05
	0,56	0,44	540	540	250	0,09
	0,6	0,4	230	380	340	0,09
$Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Zr_xTi_{1-x})O_3$ + $\begin{cases} 0,8\%Cr_2O_3 + \\ 1,6\%PbO \end{cases}$ (II)	0,41	0,59	170	440	440	0,02
	0,43	0,57	180	340	340	0,07
	0,44	0,56	500	640	640	0,07
	0,45	0,55	160	500	500	0,08
	0,46	0,54	370	380	380	0,06
	0,47	0,53	270	640	640	0,02
	0,48	0,52	290	760	760	0,02
	0,49	0,51	280	640	640	0,05
	0,51	0,49	310	500	500	0,02
	0,53	0,47	250	680	680	0,04
	0,545	0,46	200	640	640	0,02
	0,61	0,39	180	630	630	0,06

На рис. 1 приведены зависимости диэлектрической проницаемости для исследованных составов керамики от концентрации цирконата свинца при $T = 25$ °С. Видно, что ромбоэдрическая область, соответствующая большим концентрациям циркония, характеризуется более высокими значениями диэлектрической проницаемости, по сравнению с аналогичными для тетрагональной области.

Результаты исследования термоиндуцированных процессов переключения керамики ЦТС, показали, что при непрерывном

нагревании исследуемых составов в интервале температур (20–100) °С возникают скачкообразные процессы переключения, свидетельствующие о перестройке доменной структуры.

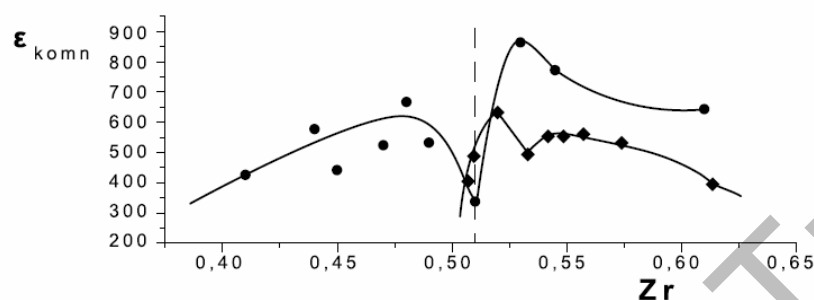


Рис. 1. Концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости, полученные для (I) и (II) составов керамики при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

На рис. 2 приведена температурная зависимость скорости следования скачков переполаризации, полученная для образца (II) с содержанием циркония 0,41 мол.% при значении внешнего постоянного поля $E=220\text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$. Видно, что изменение температуры сопровождается скачкообразными процессами переключения в широком интервале температур от 20 °С до 80 °С.

На интенсивность скачкообразных процессов переключения и температурный интервал, в котором происходят эти процессы, существенное влияние оказывает напряженность внешнего приложенного поля (рис. 3). Для большинства составов увеличение поля от $80\text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$ до $740\text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$ приводит к росту скорости следования скачков переключения и расширению температурного интервала, в котором наблюдается тепловой эффект Баркгаузена. Следует отметить, что скорость следования скачков переключения и их температурный интервал для второго состава на порядок превышает аналогичные для первого состава.

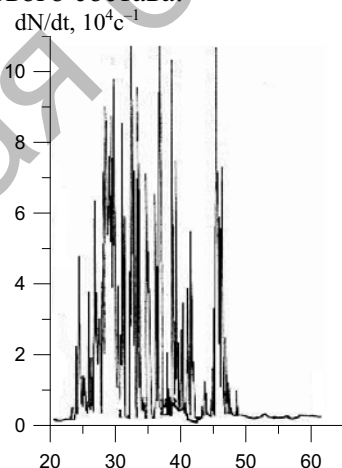


Рис. 2 Температурная зависимость скорости следования скачков переполаризации, полученная для керамики ЦТС (II)состава при $E=220\text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$

Известно [3], что градиентное изменение температуры механически и электрически свободного сегнетоэлектрического кристалла приводит к неоднородному распределению поляризованности и возникновению внутреннего деполяризующего поля (E_3). Показано, что величина поля E_3 может быть оценена из выражения, аналогичного

$$E_3' = \frac{1}{6} \frac{a^2 \cdot \dot{T}}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_3 \cdot k_3} \cdot (\gamma - d_{3i} \cdot \beta_{ij} \cdot \alpha_j) \cdot \left[1 - 3 \left(\frac{x_3}{a} \right)^2 \right], \quad (1)$$

где ϵ_3 – компонента диэлектрической проницаемости; d_{3i} – компоненты пьезомодуля; ϵ_0 – электрическая постоянная; β_{ij} – матрица, обратная матрице коэффициентов упругой податливости S_{jk} ; $\beta_{ij} S_{jk} = \delta_{ik}$, δ_{ik} – матрица Кронекера; x_3 – направление теплового потока; α_j – коэффициент теплового расширения; k_3 – коэффициент тепловой диффузии, γ – пироккоэффициент.

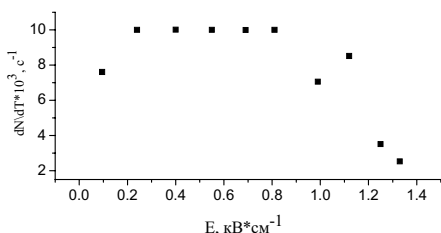


Рис. 3. Зависимость наибольшей скорости следования скачков переполяризации от приложенного поля, полученная для (II) состава керамики ЦТС с содержанием циркония 0, 41 ат. %

При неоднородном нагреве образцов исследованной керамики тепловой поток вызывает появление в них внутренних электрических деполяризующих полей, которые имеют значение порядка $0,3 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$. Модификация керамики ЦТС окислами трех- или пентавалентных металлов приводит к уменьшению значений коэрцитивного поля и облегчению процессов поляризации. Возникновение скачкообразных процессов переключения в исследованных составах керамики свидетельствуют о том, что деполяризующие поля $E \sim 0,3 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ способны вызвать термоиндуцированную перестройку доменной структуры.

По этой же причине заметное влияние на интенсивность доменных процессов оказывает напряженность постоянного приложенного к образцам поля. Для большинства составов при увеличении значения приложенного поля от $80 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ до $600\text{--}800 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ скорость следования скачков переключения возрастает на 1–2 порядка.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для исследованных образцов не имеют аномалий в интервале от 20°C до 100°C , поэтому наблюдаемые скачки переполяризации нельзя связывать с фазовым переходом в исследованных материалах, который наблюдается при $T > 240^\circ \text{C}$. Возникновение термоиндуцированных

процессов переключения в районе температур (20–100) °С можно объяснить эффектом “памяти” керамикой процесса её поляризации в производственных условиях. Обнаруженный эффект является новым и коррелирует с данными других авторов [4] для лантансодержащей керамики.

Список литературы

1. Рудяк В.М. Процессы переключения в нелинейных кристаллах. М.: Наука, 1986.
2. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные материалы. М.: Мир, 1981.
3. Дабижа Т.А., Богомолов А.А., Рудяк В.М. Скачкообразные процессы переполаризации в сегнетоэлектрических монокристаллах, вызванные воздействием фокусированного лазерного излучения //Изв. АН СССР. Сер. физ. 1981. Т.45, №9. С. 1635.
4. Бурханов А.И., Шильников А.В., Штернберг А. Долговечная релаксация поляризации в поле механических и электрических напряжений в сегнетоэлектрике ЦТСЛ-Х/65/35 / Материалы Международной научно-практической конференции “Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения”, Москва, 2004. С. 90–99.