

Динамическая усталость при переполяризации керамики на основе цирконата-титаната свинца с различной сегнетожесткостью

© В.Г. Гавриляченко, Е.М. Кузнецова*, А.Ф. Семенчев, Е.Н. Склярова

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

* Ростовский государственный педагогический университет,
344082 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: esmit@mail.ru

Экспериментально исследованы изменения остаточной поляризации в керамике на основе цирконата-титаната свинца с различной сегнетожесткостью под действием сильного переменного поля. Предполагается, что основным механизмом размножения дефектов кристаллической структуры, определяющим темпы усталости сегнетомягкой керамики, является процесс двойникования и раздвойникования кристаллитов, сопровождающий переполяризацию. В кристаллитах сегнетожесткой керамики при формировании петли гистерезиса образуются устойчивые конфигурации механических двойников — результат вторичного двойникования. При переполяризации в таких структурах отсутствует движение стенок двойников, темпы усталости низкие.

PACS: 77.22.Ej, 77.84.Dy

1. Введение

Электрическая динамическая усталость (далее усталость) сегнетоэлектрических материалов проявляется при периодически повторяющихся внешних воздействиях униполярных электрических полей, в результате чего наблюдается деградация остаточной поляризации P_0 и пьезоэлектрических свойств. Это является основным препятствием при создании многих практически значимых приборов на основе сегнетоэлектриков [1,2].

Усталость в сегнетокерамике является результатом сложного взаимодействия объемно-зарядовых, электрохимических и электромеханических процессов. Объемно-зарядовые процессы ведут к закреплению доменных стенок и образованию „замороженных доменов“, а также к подавлению генерации зародышей переполяризации [3–7]. Электромеханические процессы порождают точечные и протяженные дефекты кристаллической структуры, в результате чего образуются остаточные двойники и микротрещины [8]. Электрохимические процессы ведут к образованию скоплений точечных дефектов [3,9].

В настоящей работе приводятся результаты экспериментальных исследований усталости в образцах из семейства ПКР с разной сегнетожесткостью [10], которые позволяют высказать предположения о влиянии упомянутых выше процессов на развитие усталости по мере нарастания числа циклов переключения N .

2. Образцы и методика эксперимента

В качестве исследуемых материалов нами выбраны твердые растворы (ТР) на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС). В том числе сегнетомягкие: ПКР-1 — трехкомпонентный ромбоэдрический ТР (температура Кюри $T_c = 355^\circ\text{C}$, $P_0 = 0.38 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$, однородный

параметр деформации $\delta = 0.0053$ и коэрцитивное поле $E_{c0} = 0.6 \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ на частоте 50 Hz при $T = 20^\circ\text{C}$); ПКР-7М — четырехкомпонентный ТР из морфотропной области ($T_c = 175^\circ\text{C}$, $P_0 = 0.28 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$, $\delta = 0.007$, $E_{c0} = 0.5 \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ при 50 Hz и $T = 20^\circ\text{C}$). В качестве сегнетожесткого выбран ПКР-13 — четырехкомпонентный тетрагональный ТР ($T_c = 335^\circ\text{C}$, $P_0 = 0.32 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$, $\delta = 0.016$, $E_{c0} = 2.5 \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ при 50 Hz и $T = 20^\circ\text{C}$).

Стандартные образцы (диаметр 10 mm и толщина 1 mm) изготавливались из блоков, полученных по технологии горячего прессования, электроды наносились методом вжигания серебряной пасты. Усталость исследовалась по параметрам петли диэлектрического гистерезиса, полученным осциллографическим методом Сойера–Тауэра на частоте 50 Hz. Напряженность внешнего поля составляла $E = 1.5E_c$. Образцы помещались в масляную баню, температура которой варьировалась в интервале 20–120°C. Микроструктура и домены в кристаллитах керамики определялись по рельефу травления с помощью оптического и электронного микроскопов.

3. Экспериментальные результаты

Результаты исследований сегнетомягких материалов приведены на рис. 1 и 2. Видно, что темпы деградации поляризации при комнатной температуре велики. При повышении температуры они замедляются. Коэрцитивное поле образцов ПКР-1 по мере роста N возрастает, при повышении температуры рост замедляется, а при 120°C E_c уже не зависит от N . Для образцов ПКР-7М характерно снижение E_c с ростом N , ослабевающее при возрастании температуры.

Свойства образцов, испытавших усталость, можно восстановить воздействием сильного переменного поля

напряженностью $E \geq 4E_c$ либо низкотемпературным отжигом при температуре $T > T_c$.

Мы подвергли такой процедуре образцы, испытавшие разное число циклов переключения. Сильное поле частично восстанавливает свойства образцов, если $N < 10^5$ циклов, но после его воздействия темпы усталости резко возрастают. Если $N > 10^6$, то образцы, как правило, растрескиваются. Отжиг образцов проводился при 500°C с выдержкой 30 min. Такой режим достаточен для того, чтобы развезать объемные заряды и конгломераты точечных дефектов, стабилизирующие доменную структуру, и не приводит к значимой генерации тепловых дефектов. Величина P_0 , как у ПКР-1, так и

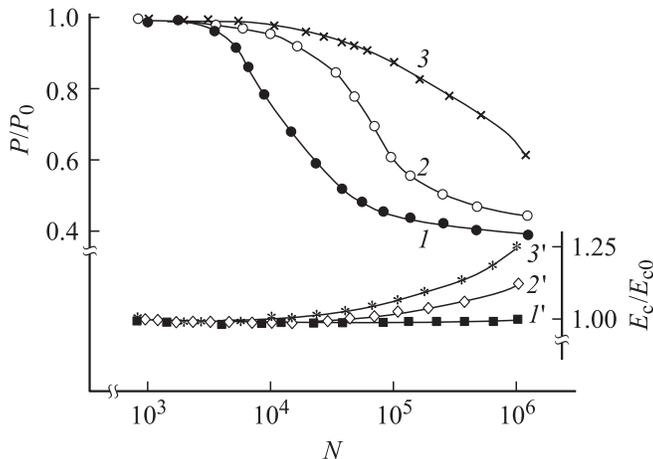


Рис. 1. Относительные изменения остаточной поляризации и коэрцитивного поля в образцах ПКР-1 в зависимости от числа циклов переключения. 1 и 1' — $P_0 = 0.38 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$, $E_{c0} = 0.6 \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$; 2 и 2' — $P_0 = 0.36 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$, $E_{c0} = 0.56 \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$, $T = 80^\circ\text{C}$; 3 и 3' — $P_0 = 0.33 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$, $E_{c0} = 0.42 \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$, $T = 120^\circ\text{C}$.

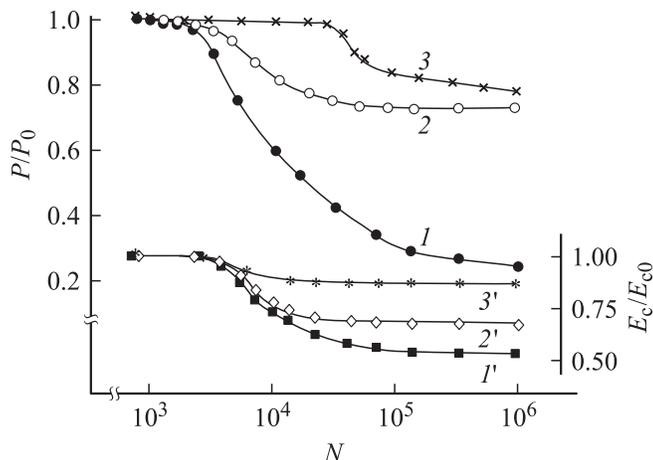


Рис. 2. Относительные изменения остаточной поляризации и коэрцитивного поля в образцах ПКР-7М в зависимости от числа циклов переключения. 1 и 1' — $P_0 = 0.28 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$, $E_{c0} = 0.5 \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$; 2 и 2' — $P_0 = 0.19 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$, $E_{c0} = 0.44 \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$, $T = 80^\circ\text{C}$; 3 и 3' — $P_0 = 0.13 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$, $E_{c0} = 0.31 \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$, $T = 120^\circ\text{C}$.

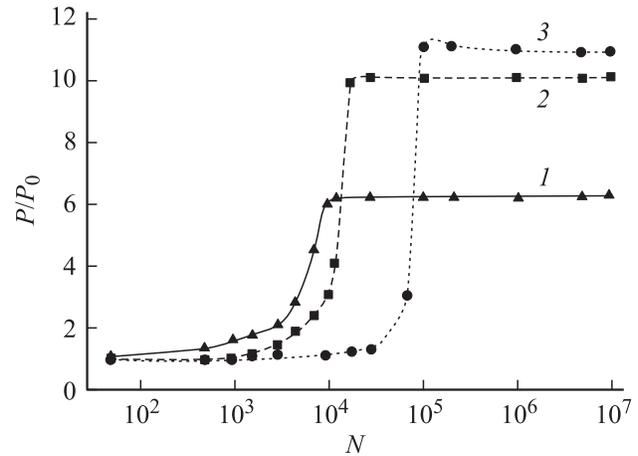


Рис. 3. Относительные изменения остаточной поляризации в зависимости от числа циклов переключения для образцов ПКР-13, различающихся размерами кристаллитов. $\bar{D} = 4.5$ (1), 8 (2) и $19 \mu\text{m}$ (3).

у ПКР-7М после отжига восстанавливалась примерно на 90% от исходной, если образцы испытывали не более 10^5 циклов. Если N составляло более 10^6 , то восстановление было незначительным. Отметим, что и в этом случае восстановленные образцы отличались более высокими темпами усталости по сравнению с исходными.

Изменение поляризации в зависимости от N , характерное для образцов ПКР-13, показано на рис. 3. Он отражает формирование петли гистерезиса, когда на начальном этапе у петли нет выраженной области насыщения, а $P_0 \leq 0.05 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ и имеет большой разброс от образца к образцу, а на заключительном этапе P_0 и E_c достигают максимальных значений (см. раздел 2). Для формирования петли гистерезиса необходимо разное число циклов внешнего поля, зависящее от размеров кристаллитов керамики: при средних размерах кристаллитов \bar{D} от 2.5 до $7 \mu\text{m}$ необходимо от $1.2 \cdot 10^4$ до $4 \cdot 10^4$ циклов (кривые 1 и 2 на рис. 3), для крупнозернистых образцов (\bar{D} составляет от 14 до $25 \mu\text{m}$) — от $4.6 \cdot 10^4$ до $3 \cdot 10^5$ циклов (кривая 3 на рис. 3). Заключительный этап формирования петли гистерезиса для многих образцов завершается пробоем и разрушением. Можно предположить, что при резком возрастании P_0 растут потери энергии на гистерезис, тепловой баланс образца нарушается, что и является причиной пробоя. Образцы, „пережившие“ процесс формирования, отличаются стабильностью. При дальнейшем росте N вплоть до 10^7 величина P_0 уменьшается не более чем на 10%.

4. Обсуждение результатов

Каковы характерные признаки сегнетомягких керамических материалов на основе ЦТС помимо относительно низких значений E_c ? Отметим два важных обстоятельства. Во-первых, они имеют малые значения

параметра δ ; во-вторых, в кристаллитах таких материалов исходная доменная структура состоит только из 180° доменов, в них нет механических двойников [11,12]. Следовательно, переполяризация образцов на первом этапе определяется только 180° процессами. Они сильно зависят от объемно-зарядовых эффектов, так как стопорами движущихся доменных стенок могут служить заряженные дефекты, а экранирование поляризационных зарядов на доменных стенках ведет к образованию „замороженных доменов“ [7]. Деградацию P_0 в интервале N от $5 \cdot 10^3$ до 10^5 определяют именно эти процессы, на что указывают опыты по восстановлению „устаревших“ образцов.

Снижение темпов усталости с ростом температуры указывает на подавление стопоров доменных стенок и уменьшение концентрации „замороженных доменов“. Рост температуры активирует генерацию носителей заряда, экранирующих поля диполей точечных дефектов, а также поля деполяризации, возникающие из-за незавершенных доменных процессов [7]. Снижение E_c , сопровождающее деградацию P_0 в образцах ПКР-7М, по-видимому, связано с большим разбросом локальных пороговых полей переключения по кристаллитам. По мере роста N области с большими значениями пороговых полей „вымораживаются“, что ведет к снижению как P_0 , так и E_c . В образцах ПКР-1 рост N сопровождается увеличением концентрации „замороженных доменов“ и ростом E_c , т.е. подавляется процесс образования зародышей переключения, что можно связать с отсутствием экранирования полей деполяризации при незавершенных доменных процессах [7]. Рост температуры активирует как экранирование, так и зародышеобразование доменов обратной полярности, в результате E_c снижается. Если $N > 10^6$, то в образцах наблюдаются необратимые нарушения; по-видимому, заметно возрастает концентрация микротрещин.

По какой причине они возникают? Вследствие пьезореакции между кристаллитами развиваются неоднородные механические напряжения. Их минимизирует механическое двойникование кристаллитов. При малых значениях δ процесс двойникования и раздвойникования облегчен. В течение каждого цикла переключения в кристаллитах растут, а затем исчезают клиновидные двойники, в результате чего генерируются как точечные, так и протяженные дефекты [8]. Если N велико, то скопления „рожденных“ этим процессом дислокаций ведут к образованию микротрещин, ликвидировать которые отжигом нельзя. Образец необратимо испорчен, что и достигается в сегнетомягких материалах при $N > 10^6$. Образование двойников в кристаллитах сегнетомягкой керамики ПКР-1 и ПКР-7М при воздействии на образцы сильного электрического поля иллюстрируется фотографиями, приведенными в работах [10,11].

Анализ микроструктуры образцов ПКР-13 до и после формирования петли гистерезиса позволил установить, что их устойчивость обусловлена однородностью микроструктуры. Чем меньше размах варьирования раз-

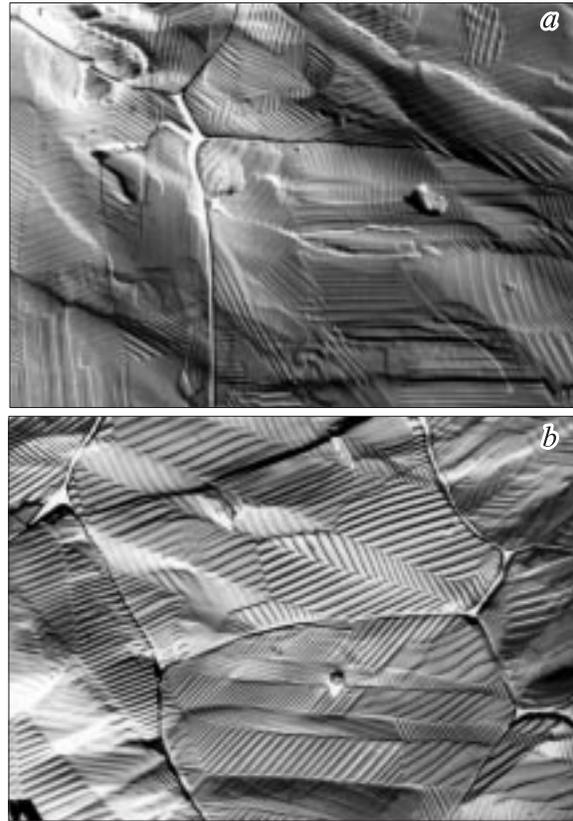


Рис. 4. Фигуры травления на сколе образца ПКР-13 с размером кристаллитов $\bar{D} = 19 \mu\text{m}$. *a* — исходное состояние образца, *b* — после воздействия на образец $N = 3 \cdot 10^5$ циклов переключения ($\times 8000$).

меров кристаллитов, ограниченный минимальными и максимальными по размеру кристаллитами при долевом их участии не более 5% от объема выборки, тем больше вероятность того, что образец „не погибнет“ при формировании петли гистерезиса. Из этого следует, что в образцах при переполяризации развиваются неоднородные механические напряжения, если кристаллиты сильно различаются по размерам. Компенсация этих напряжений осуществляется при помощи формирования двойниковой подструктуры с вторичным двойникованием [13]. На рис. 4 показаны микрофотографии фигур травления на сколах образцов до (рис. 4, *a*) и после (рис. 4, *b*) воздействия на них большого числа циклов переключения ($N = 3 \cdot 10^5$). В исходном состоянии в кристаллитах сформировалась сложная доменная структура из хаотически расположенных групп слоистых двойников. Имеются отдельные области с элементами вторично сдвойникованных структур (рельеф типа „елочка“). Циклы переключения приводят к тому, что вторичное двойникование кристаллитов становится более однородным, наблюдается согласованность доменных структур соседних кристаллитов. Как показано в [13], вторичное двойникование — механизм, позволяющий свести к минимуму механические напряжения на границах кри-

сталлитов. Низкие темпы усталости образцов ПКР-13 после формирования петли гистерезиса указывают на то, что в них отсутствует накопление усталостных дефектов. 180° переполяризация вторично сдвойникованных структур идет без изменения положения 90° доменных стенок [7,8].

Список литературы

- [1] H.M. Duiker, P.D. Beale, J.F. Scott, C.A. Paz de Araujo, B.M. Melnik, J.D. Cuchiaro, L.D. Memillan. *J. Appl. Phys.* **68**, 5783 (1990).
- [2] C.J. Brennan. *Integr. Ferroelectrics* **2**, 73 (1992).
- [3] J. Nuffer, D.C. Lupascu, A. Glarounov, H.J. Kleebe, J. Rodel. *J. Europ. Ceram. Sol.* **22**, 2133 (2003).
- [4] M. Ozgul, K. Takemura, S. Trolier-Mekinsty, C.A. Randall. *J. Appl. Phys.* **89**, 5100 (2001).
- [5] Z. Wu, W. Duan, Yu. Wang, Bing-Liu Gu, Xiao-Wen Zheng. *Phys. Rev. B* **67**, 052 101 (2003).
- [6] U. Robels, J. Arlt. *J. Appl. Phys.* **73**, 3454 (1993).
- [7] В.Я. Шур, Е.Л. Румянцев, Е.В. Николаева, Е.И. Шишкин, И.С. Батулин. *ФТТ* **44**, 2049 (2002).
- [8] В.С. Бойко, Р.И. Гарбер, А.М. Косевич. Обратимая пластичность кристаллов. Наука, М. (1991). 280 с.
- [9] П.В. Ковтуненко. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. Высш. шк., М. (1993). 352 с.
- [10] Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская. Новые пьезокерамические материалы. Изд-во Ростов. ун-та, Ростов н/Д (1983). 160 с.
- [11] Е.И. Экнадиосянц, А.Н. Пинская, В.З. Бородин. *Кристаллография* **44**, 502 (1999).
- [12] С.В. Гавриляченко, Л.А. Резниченко, А.Н. Рыбьянец, В.Г. Гавриляченко. Пьезокерамика для частотно-селективных устройств. Изд-во РГПИ, Ростов н/Д (1999). 233 с.
- [13] А.Л. Ройтбурд. *УФН* **113**, 1, 105 (1974).