

05;12

Влияние объемного заряда и размеров кристаллитов на формирование свойств сегнетопъезокерамических материалов

© А.Я. Данцигер, В.З. Бородин, Л.А. Резниченко, С.И. Дудкина, В.А. Сервули, С.В. Гавриляченко, Л.А. Шилкина, В.А. Бородина

Научно-исследовательский институт физики при Ростовском государственном университете, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

(Поступило в Редакцию 28 января 1999 г.)

Рассмотрено влияние поля объемного заряда и размеров кристаллитов на свойства сегнетокерамики различного состава. Установленная качественная корреляция между структурными и электрофизическими параметрами, размерами кристаллитов и полем объемного заряда может быть полезна при конструировании сегнетопъезокерамических материалов различного назначения и устройств на их основе.

Введение

Свойства сегнетоэлектриков и, в частности, сегнетопъезокерамических материалов в значительной мере определяются формированием в них объемных зарядов. В связи с этим изучение взаимосвязи полей объемных зарядов с микроструктурами и другими параметрами сегнетопъезокерамических материалов является важной задачей в создании материалов различного назначения. В работе исследованы сегнетопъезокерамические твердые растворы систем на основе цирконата-титаната свинца и ниобатов щелочных металлов. Измерялось поле объемного заряда E_{sp} двумя методами: 1) осциллографическим методом определения внутреннего поля и 2) методом обращения поляризации импульсными полями варьированной амплитуды.

Экспериментальные методы и результаты

Влияние поля объемного заряда на особенности петли гистерезиса, получаемой первым методом, рассмотрено в [1,2] для некоторых моделей формирования объемного заряда. Так, у свежизготовленных или прошедших омоложение электротепловой обработкой сегнетокерамических образцов петля гистерезиса $P(E)$ имеет стандартный симметричный вид, а на петле тока $I(E)$ имеются два симметрично расположенных максимума тока для восходящей и нисходящей ветвей петли гистерезиса. По положению каждого из этих максимумов можно оценить коэрцитивное поле E_c , если амплитуда поля $E_m > 3E_c$. У состаренных предельно поляризованных образцов вследствие формирования поля объемного заряда наблюдаются несимметричные петли $P(E)$ и $I(E)$. Максимумы тока, т. е. произвольной от поляризации, соответствуют полям $E_{k1} = E_c - E_i$ и $E_{k2} = -E_c - E_i$, где E_i — внутреннее поле, трактуемое далее как поле объемного заряда E_{sp} . Отсюда следует

$$E_{sp} = -(E_{k1} + E_{k2})/2, \quad E_c = (E_{k1} - E_{k2})/2. \quad (1)$$

Изменение поля объемного заряда при включении внешнего поля не позволяет правильно оценить его величину в обычных условиях наблюдения диэлектрического гистерезиса. Нами для измерения E_{sp} использовался метод кратковременного ($7-10 \cdot 10^{-2}$ s) включения измерительного поля заданной амплитуды с помощью реле времени.

Второй метод достаточно подробно описан в [3] и применен к исследованиям сегнетопъезокерамики. Рядом наших авторов он был использован в работе [4]. В этом методе по кривым обращения поляризации серий импульсов переменной амплитуды определяются критические поля E_{k1} и E_{k2} , регистрируемые по амплитудам импульсов, соответствующих нулю пьезоактивности ($Kp = 0$). Расчет поля объемного заряда и коэрцитивного поля производится по формулам (1). Форма, длительность и закон изменения переполаризующих импульсов подбираются из условия минимальной степени омоложения, т. е. наименьшего разрушения внутреннего поля измерительными импульсами. Зависимость напряженности поля объемного заряда E_{sp} для одного и того же состава, изготовленного при различных условиях (случай А), исследовалась методом 2, а для разных составов твердых растворов при изменении концентрации компонентов (случай Б) — методами 1 и 2. В обоих случаях (А и Б) поле объемного заряда оказывается в обратной зависимости от размеров кристаллитов \bar{d} (рис. 1 и 2 — случаи А и Б соответственно). Из рис. 1 (по данным [4]) следует, что поле объемного заряда в одном из составов твердых растворов системы $PbTiO_3-PbZrO_3-PbNb_{2/3}Mn_{1/3}O_3-PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O_3$ уменьшается с ростом среднего размера кристаллитов, что можно объяснить уменьшением поверхностного слоя объемного заряда.

На рис. 2 показаны два параметра E_{sp} (1) и \bar{d} (2) в зависимости от содержания $PbTiO_3$ в одном из лучей системы $PbTiO_3-PbZrO_3-PbNb_{2/3}Mn_{1/3}O_3-PbW_{1/2}Mg_{1/2}O_3$. Результаты измерений методом 1 соединены сплошной линией, а методом 2 — штриховой. Наблюдается заметное различие значений напряженности поля объемного заряда, измеренных первым и вторым методом, для ромбоэдрических (II) составов и сближение их для

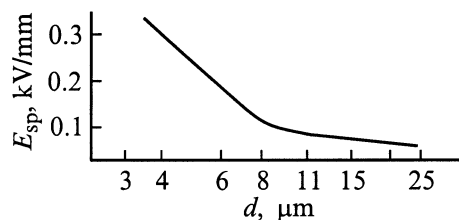


Рис. 1. Зависимость поля объемного заряда от размера кристаллитов для одного состава системы $\text{PbTiO}_3\text{--PbZrO}_3\text{--PbNb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_3\text{--PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3$, изготовленного при различных условиях [4].

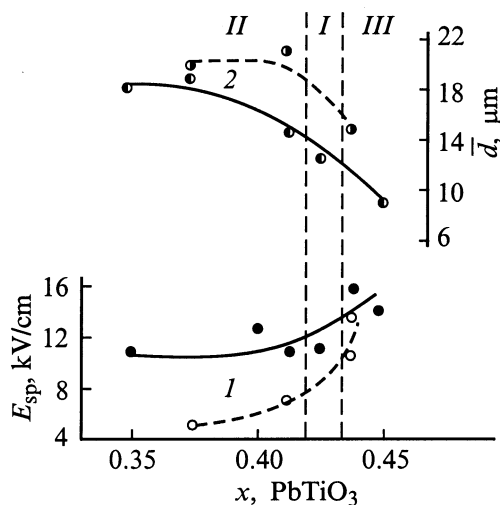


Рис. 2. Зависимость поля объемного заряда (1) и размера кристаллитов (2) от содержания PbTiO_3 в одном из лучей системы $\text{PbTiO}_3\text{--PbZrO}_3\text{--PbNb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_3\text{--PbW}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}\text{O}_3$; I — морфотропная область; II — ромбоэдрическая, III — тетрагональная фазы.

тетрагонального (III) состава. Из данных рис. 2 видно, что изменения поля объемного заряда и среднего размера кристаллитов с ростом концентрации PbTiO_3 имеют противоположный характер. Наблюдается качественное согласие с характером зависимости поля объемного заряда от среднего размера кристаллитов в случае А.

Установлена также корреляция между размерами кристаллитов \bar{d} и однородным параметром спонтанной деформации кристаллической ячейки δ [5]. Указанная корреляция оказывается различной для двух рассматриваемых случаев А и Б. В первом случае величина этих параметров (\bar{d} и δ) находится в прямой зависимости, во втором — в обратной. Это показано на рис. 3 (случай А) и 4 (случай Б). Прямую зависимость величины δ от \bar{d} в случае А можно объяснить тем, что с уменьшением размеров кристаллитов в одном и том же составе возрастают внутренние напряжения, подавляющие спонтанную деформацию. Показанные на рис. 4 концентрационные зависимости δ и \bar{d} для бинарной системы $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{--}x\text{PbTiO}_3$ подробно были

проанализированы ранее [6]. Здесь только отметим противоположный характер их изменения с ростом x . Указанная обратная зависимость между рассматриваемыми величинами в случае Б объясняется возрастанием с ростом спонтанной деформации (при изменении состава) внутренних напряжений, тормозящих рост кристаллитов при спекании. Казалось бы, что на размер кристаллитов, формирующихся при высоких температурах во время спекания сегнетокерамики, не может оказывать влияние величина спонтанной деформации, возникающей при гораздо более низкой температуре сегнетоэлектрического фазового перехода. Однако необходимо учесть, что указанный переход происходит дважды: при нагреве синтезированного порошка и при охлаждении спеченной керамики. Во время нагрева в сегнетоэлектрической фазе уже появляется спонтанная деформация, впоследствии исчезающая, но создающая внутренние напряжения, о которых сохраняется память и при высоких температурах, т. е. при формировании кристаллитов. Таким образом, очевидно, в случае А первичен размер кристаллитов \bar{d} , определяющий однородный параметр деформации δ , в случае Б первична спонтанная деформация, определяющая средний размер кристаллитов.

Рассмотрим кратко связь описанных параметров E_{sp} , δ и \bar{d} с другими параметрами сегнетопьезокерамики в более простом случае А, когда спонтанная деформация возрастает с ростом среднего размера кристалли-

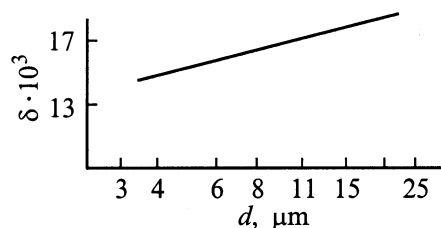


Рис. 3. Зависимость однородного параметра деформации δ от размера кристаллитов для одного состава системы $\text{PbTiO}_3\text{--PbZrO}_3\text{--PbNb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_3\text{--PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3$, изготовленного при различных условиях [4].

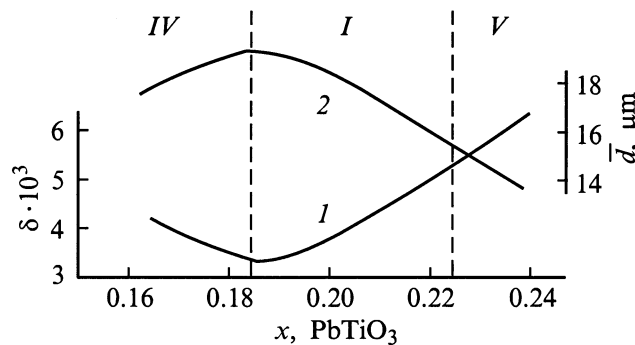


Рис. 4. Зависимость однородного параметра деформации δ (1) и размера кристаллитов \bar{d} (2) от содержания PbTiO_3 в системе $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{--}x\text{PbTiO}_3$ (I — морфотропная область; IV и V — моноклинная и псевдотетрагональная фазы) [6].

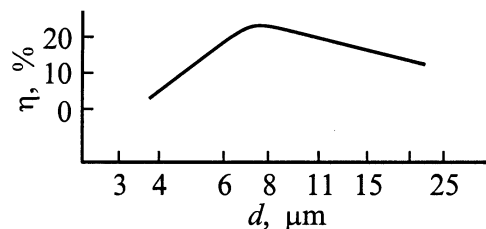


Рис. 5. Зависимость степени доменных переориентаций в процессе поляризации η от размера кристаллитов для одного состава системы $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3$ [4].

тов (рис. 3). Так же вначале изменяется и другой структурный параметр — η (рис. 5), представляющий собой степень доменных переориентаций в процессе поляризации [7], поскольку с ростом размера кристаллитов и, следовательно, снижением поля объемных зарядов облегчается перестройка доменной структуры при внешних воздействиях. Однако рост степени доменных переориентаций происходит лишь до определенного возрастания \bar{d} и снижения E_{sp} , выше которого она начинает уменьшаться, образуя максимум. Указанное снижение η можно объяснить замедлением падения поля объемного заряда и влияния в этом случае на η возрастающей величины спонтанной деформации (рис. 1, 3, 5). Три рассматриваемых обобщенных параметра E_{sp} , η и δ позволяют объяснить зависимости других электрофизических характеристик от размеров кристаллитов. Так, диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ уменьшается с ростом \bar{d} и, следовательно, δ вследствие существующей обратной зависимости между $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ и δ . Что касается остаточной реориентационной поляризации P_r и зависящих от нее пьезоэлектрических параметров g_{ij} , K_{ij} и d_{ij} , то наибольшее влияние на них оказывает величина η и они проходят через максимум при размерах кристаллитов, соответствующих максимуму η . Эти размеры кристаллитов обуславливают оптимальные для многих областей применений пьезоэлектрические параметры.

Выводы

Исследовано влияние поля объемного заряда и размеров кристаллитов на свойства сегнетопьезокерамических твердых растворов в двух случаях: А — для одного и того же состава, изготовленного при различных условиях; Б — для разных составов твердых растворов при изменении концентрации компонентов. Показано, что в случае А первичен размер кристаллитов, определяющий спонтанную деформацию, в случае Б первична спонтанная деформация, определяющая средний размер кристаллитов.

Установлена корреляция между структурными и электрофизическими параметрами, полем объемного заряда и размерами кристаллитов, что может быть использовано при конструировании сегнетопьезокерамических материалов различного назначения и устройств на их основе.

Список литературы

- [1] Ходаков А.Л., Бородин В.З. // Изв. вузов. Электромеханика. 1962. № 11. С. 1280–1288.
- [2] Окадзак К. Технология керамических диэлектриков. М.: Энергия, 1976. 335 с.
- [3] Okazaki K., Nagata K. // J. Amer. Ceram. Soc. 1973. Vol. 56. P. 82–86.
- [4] Рогач Т.В., Гавриляченко С.В., Гринева Л.Д. и др. // Диэлектрики и полупроводники. Киев, 1981. Вып. 20. С. 43–48.
- [5] Фесенко Е.Г., Филиппов В.С., Куприянов М.Ф. // ФТТ. 1969. Т. 11. № 2. С. 466–471.
- [6] Резниченко Л.А., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н. и др. // Сб. Тр. междунар. конф. "Пьезотехника-95". Фундаментальные проблемы пьезоэлектроники. Ростов-на-Дону: МП "Книга", 1995. Т. 2. С. 13–32.
- [7] Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н. Новые пьезокерамические материалы. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского ун-та, 1983. С. 156.