

Д.В. Кузенко^{1,2}, В.М. Іщук¹, А.І. Бажин², М.А. Спірідонов¹

Вплив температури відпалу на релаксаційні процеси у п'єзокераміці Pb(Zr,Ti)O₃

¹ Науково-технологічний центр "Реактивелектрон" НАН України,
м. Донецьк, 83096, вул. Бакинських комісарів, 17-А, E-mail: daniil.kuzenko@gmail.com,
² Донецький національний університет, м.Донецьк, 83055, вул.Університетська, 24,

Представлені результати вивчення впливу температури відпалу на релаксаційні процеси у п'єзокераміці цирконату-титанату свинцю після гарту зразків до кімнатної температури - релаксація є довготривалою. Встановлено наявність двох температурних інтервалів відпалу, що характеризуються зворотними і незворотними змінами діелектричних параметрів. Температура T_d, що розділяє ці інтервали, проявляється на температурних залежностях поляризації та зворотної діелектричної проникності і визначається руйнуванням дипольного впорядкування нижче точки Кюрі.

Пропонується механізм довготривалої релаксації, обумовленої захопленням заряду, що виділився при відпалі зразків, вакансіями кристалічної ґратки ЦТС.

Ключові слова: п'єзокераміка, ЦТС, релаксація, деполяризація, дефекти решітки, вакансії

Стаття постуила до редакції 18.10.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

П'єзоелектрична сегнетоелектрична (СЕ) кераміка є важливим класом функціональних матеріалів [1, 2]. В останні роки, у зв'язку з жорсткістю в усьому світі вимог щодо безаварійної роботи пристроїв з рухомими робочими частинами, на виробництвах, всіх видах транспорту в практику лавиноподібним потоком входить використання різного роду сенсорів.

Робочими елементами зазначених датчиків є п'єзоелектричні керамічні елементи (ПКЕ). У багатьох випадках ці елементи працюють у режимі «стоп-старт», тобто режим роботи змінюється режимом очікування. Експлуатація елементів у такому режимі показала, що на сьогоднішній день недостатньо вивченими виявилися релаксаційні властивості матеріалів в режимі очікування після зняття зовнішніх впливів [3 - 6].

У зазначених роботах (як і в більшості інших) досліджується поведінка елементів у процесі впливу зовнішніх факторів. Метою цієї роботи є дослідження релаксаційної поведінки діелектричної проникності п'єзокерамічного елемента після температурного впливу на нього (короткочасного нагріву). В якості об'єкта досліджень обрано п'єзоелектричну кераміку на основі твердого розчину цирконата-титанату свинцю (ЦТС - Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃). Показано, що релаксація є довготривалою, обговорюються механізми такої релаксації.

I. Методика експерименту

Для проведення досліджень використовували дискові п'єзокерамічні елементи стандартних розмірів (d = 10 мм, h = 1 мм) [7], п'єзоелектричні елементи на основі твердого розчину (Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O₃, були виготовлені з шихти промислової марки ЦТССТ-3 [7]. На діаграмі фазових станів «склад (Zr/Ti)-температура» системи ЦТС даний твердий розчин знаходиться в центрі морфотропної області - області співіснування ромбодрічної (Rh) і тетрагональної (Т) фаз в обсязі зразків.

Зразки отримані за традиційною керамічною технологією шляхом двустадійного спікання при 850 і 1200 оС. Однофазність зразків контролювали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 з використанням відфільтрованого Cu-Kα випромінювання. Якість спечених заготовок визначали за величиною залишкової пористості (не більше 0,2 %). На поверхні нанесені срібні електроди. Поляризацію проводили при температурі 120 оС у кремній органічній рідині ПЕС-5 в постійному електричному полі напруженістю 3 кВ/мм протягом 1 години з подальшим охолодженням у полі аж до кімнатної температури. Вимірювання поляризації елементів при кімнатній температурі проведені з використанням модернізованої схеми Соєра-Гауера на частоті 2·10⁴

³ Гц.

Температурні вимірювання діелектричної проникності проводили на частоті 1 кГц в змінному електричному полі напруженістю 0,3 В/мм. Залежності залишкової поляризації від температури отримані шляхом інтегрування електричного заряду, що виділився при температурній деполіризації поляризованих елементів.

Підготовку зразків до вимірювання релаксаційних параметрів (старіння) здійснювали за такою схемою. Нагрівання зразків проводили в малоінерційній електропечі з хромель-алюмелевою (ХА) термпарою. Температура ізотермічної витримки становила від 80 до 350 оС, час витримки при кожній температурі – 10 хв., з подальшим швидким охолодженням до кімнатної температури. Температуру вимірювали диференціальної мікротермопарой ХА з точністю $\pm 0,05$ оС. Після швидкого охолодження (гарту) до кімнатної температури (20 оС) проводили старіння зразків при цій температурі і вимірювання діелектричної проникності протягом 100 годин.

Результати експерименту та їх обговорення

Залежності діелектричної проникності від часу старіння в лінійному і логарифмічному масштабі часу наведені на рис. 1. Всі експериментально виміряні значення діелектричної проникності підпорядковуються закону:

$$\varepsilon(t)/\varepsilon_0 = -A \cdot \ln(t) + B \quad (1)$$

де t – час старіння (час після гарту зразка), $\varepsilon(t)$ – значення діелектричної проникності в момент часу t , ε_0 – початкове значення проникності (до початку термічного відпалу). Цей вираз можна переписати у вигляді, який прийнятий при вивченні релаксаційних процесів:

$$\varepsilon(t)/\varepsilon_0 = -A \cdot \ln(t/t_0) \quad (2)$$

де $t = \exp(B/A)$.

Як видно з рис. 1, можна виділити температуру $T_d = 260$ оС, а температурний інтервал, в якому проведено відпал образів перед загартуванням, можна розбити на два: $T_{відп} < T_d$ і $T_{відп} > T_d$. Температура T_d характеризується двома характерними ознаками. По-перше, діелектрична проникність після відпалу при температурах $T_{відп} < T_d$ зростає, після відпалів вище температури T_d діелектрична проникність знижується. По-друге, в процесі старіння в першому випадку ($T_{відп} < T_d$) діелектрична проникність повертається до свого початкового значення, тобто в процесі нагріву і подальшого старіння у зразку відбуваються оборотні процеси. У другому випадку ($T_{відп} > T_d$) у процесі старіння діелектрична проникність до свого початкового значення не повертається, а в процесі відпалу та старіння відбулися незворотні зміни. Ще однією особливістю температури T_d є те, що при відпалі нижче цієї температури діелектрична проникність зростає, а при відпалу вище T_d – знижується. На температурних залежностях коефіцієнтів A і B при температурі T_d спостерігаються максимуми (рис. 2).

Для з'ясування фізичної природи температури T_d проведено вимірювання температурних залежностей

діелектричної проникності і залишкової поляризації. На рис. 3 показані залежності від температури діелектричної проникності, залишкової поляризації та зворотної діелектричної проникності. На сукупності цих залежностей температура T_d виявляється повною мірою. Не дивлячись на те, що температура T_d значно нижче точки Кюрі T_c

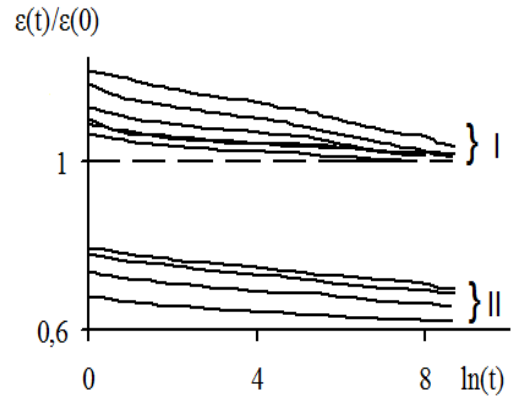


Рис. 1. Залежність від часу діелектричної проникності після ізотермічної витримки при різних температурах : I – 100 – 260 °С, II – 260 – 350 °С.

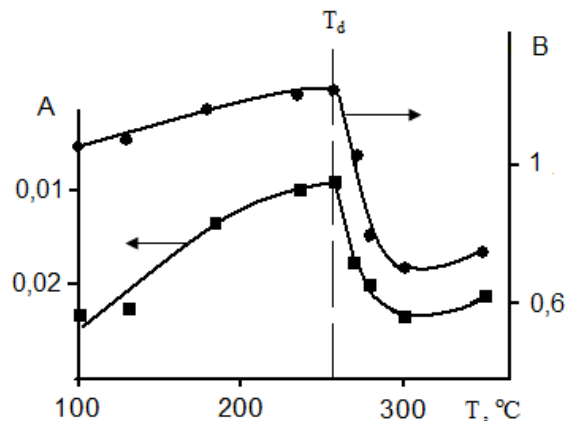


Рис. 2. Температурна залежність коефіцієнтів A і B .

досліджуваного твердого розчину, деполіризація зразка починається при $T = T_d$. У той же час, максимум температурної залежності $\varepsilon(t)$ відповідає точці T_c . У точці T_d залежність зворотного діелектричної проникності відхиляється від класичної лінійної.

Перед тим як перейти до з'ясування механізмів релаксації нагадаємо результати роботи [8], в якій проведено вивчення релаксації на керамічних зразках того ж твердого розчину, який досліджено в цій роботі. В якості зовнішніх факторів, короточасний вплив яких виводило зразки з рівноважного стану, були залучені температура, одновісний тиск, електричне поле тієї ж полярності, що і полярність залишкової поляризації, і протилежною. У всіх випадках, не залежно від фізичної природи зовнішнього впливу, при старінні зразків виконувався загальний релаксаційний закон (1).

В усіх наведених прикладах (і в цій роботі в тому

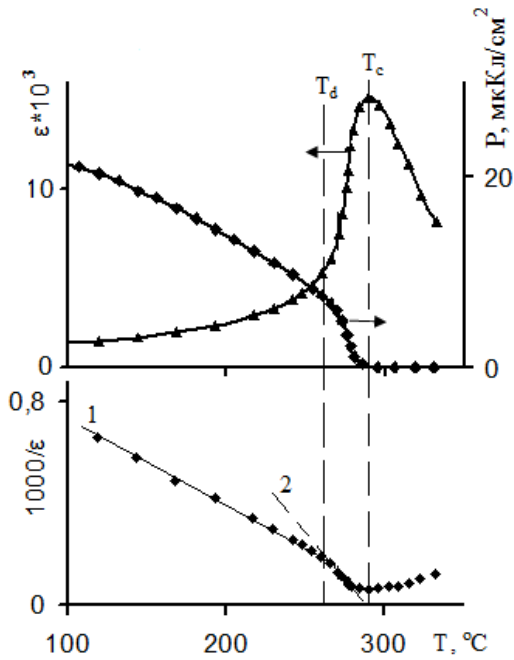


Рис. 3. Температурні залежності діелектричної проникності, поляризації та зворотної діелектричної проникності.

числі) зовнішні впливи призводять до часткової деполаризації елементів, внаслідок чого на поверхні зразків виділяється некомпенсованого полем поляризації електричний заряд (пірзаряд). Після зняття зовнішнього впливу залишкова поляризація або оборотним чином повертається до вихідного стану (якщо вплив було відносно слабким), або не повертається (частково незворотний процес). Разом з цим відбувається зв'язування виділився раніше електричного заряду. Температура T_d як раз і розділяє температурні інтервали оборотного і необоротного зміни залишкової поляризації. Результати теоретичних розрахунків, наведені в [9], показують, що упорядковано однополярної стан доменної структури сегнетоелектричних пластини при нагріванні руйнується до досягнення точки Кюрі. Різниця між температурами руйнування монодомених і полідомених станів може досягати 10°C (і навіть більше) в ідеальному монокристалі. У полікристалічних зразках (а саме такими є керамічні елементи, які використані в цій роботі) внаслідок додаткових механічних напруг на межах зерен, цей інтервал може бути значно ширше. Такий механізм повністю підтверджується результатами температурних вимірювань, наведених на рис. 3 - інтервал $T_c - T_d$ складає 30°C .

Разом із зазначеним вище процесом відбувається захоплення електричного заряду, що виділився при зовнішніх впливах на сегнетоелектричний керамічний елемент, дефектами кристалічної решітки. Такими в кераміці ЦТС переважно є кисневі вакансії в аніонній підґратці і свинцеві вакансії в А-підґратці перовскітної кристалічної структури ЦТС [10 - 13]. Виникають порушені центри, відокремлені від основного станів потенційним бар'єром [12, 14].

Як зазначено в роботах [15, 16], місцями найбільшої концентрації обговорюваних дефектів є поверхня зразків і неоднорідності, у якості яких в керамічних елементах в найбільшій мірі є кордону зерен.

Висота бар'єру складає для різних центрів від 0,3 до 1,5 eV. Після гарту зразків, повернення залишкової поляризації до початкового стану та скріплення виділився раніше заряду, починається процес релаксації заряджених вакансій (F-центрів) до основного стану. Що вивільняється в процесі релаксації заряд зв'язується електричним полем залишкової поляризації. За вказаних вище висотах потенційного бар'єра час, необхідний для відновлення початкового стану, становить від декількох десятків до декількох сотень годин. Саме такі часи релаксації ми спостерігали і в цій роботі, і в роботі [8] при зовнішніх впливах різної природи. Ми провели також оцінку висоти потенційного бар'єру, який визначає релаксаційний процес (1), виходячи з результатів наших експериментів. Отримані значення в інтервалі 0,1-1,0 eV. Ці оцінки підтверджують, що в якості фізичного чинника, що визначає релаксацію в наших експериментах, виступають вакансії кристалічної решітки.

Запропонована нами модель релаксації дозволяє пояснити, чому у всіх випадках після зовнішніх впливів відбувається зменшення діелектричної проникності. Звернемося до рис. 4, на якому наведена петля гістерезису діелектричної проникності п'єзоелемента ЦТССт-3. Виділення електричного

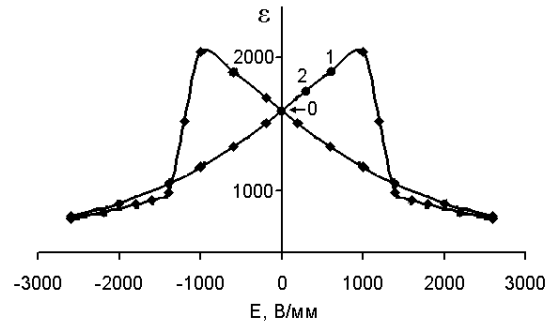


Рис. 4. Петля гістерезису діелектричної проникності

заряду в процесі часткової деполаризації поляризованого зразка призводить до появи деякого електричного поля спрямованого уздовж напрямку поляризації. Відбувається перехід по гістерезисних петлі з точки 0 в точку 1. Після зняття впливу і загартування зразка велика частина заряду, що виділився, зв'язується і створюване ним поле зменшується, відбувається швидкий перехід по петлі з точки 1 в точку 2. Внаслідок того, що частина заряду зв'язана вакансіями кристалічної решітки, зразок схильний до дії «зовнішнього для нього» електричного поля. Тому діелектрична проникність вище початкового значення. І тільки при релаксації заряджених центрів в початковий стан це поле зворотиться в нуль, а проникність повертається до початкового значення.

Висновки

При дослідженні впливу температури відпалу на релаксаційні процеси у п'єзокераміці $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ встановлено наявність двох температурних інтервалів відпалу, що характеризуються зворотними і незворотними змінами діелектричних параметрів. Температура T_d ($T_d = T_c - 30^\circ\text{C}$), яка розділяє вказані інтервали, пов'язана з початком процесу деполяризації, що супроводжується руйнуванням доменної структури.

Для пояснення довготривалої релаксації діелектричних властивостей після охолодження зразків запропоновано наступну модель. Під час нагрівання зразків виникає електричний заряд, частина якого після охолодження закріплюється дефектами структури. В кераміці ЦТС такими дефектами переважно є кисневі вакансії в аніонній

підґратці і свинцеві вакансії в А-підґратці перовскітної кристалічної структури. Довготривала релаксація заряду викликає релаксацію діелектричних властивостей зразків.

Кузенко Д.В. – м.н.с. науково-технологічного центру «Реактивелектрон» НАНУ, аспірант кафедри нанофізики Донецького національного університету;

Іщук В.М. – доктор фіз.-мат. наук, пров.н.с. науково-технологічного центру «Реактивелектрон» НАНУ;

Бажин А.І. – доктор фіз.-мат. наук, професор кафедри нанофізики Донецького національного університету;

Спіридонов М.А. – с.н.с. науково-технологічного центру «Реактивелектрон» НАНУ.

- [1] Дж. Барфут, Дж. Тейлор. *Полярные диэлектрики и их применение*. Мир, М. (1981).
- [2] Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. *Пьезоэлектрическая керамика*. Мир, М. 1974.
- [3] C.S. Ganpule, A.L. Roytburd, V. Nagarajan, B.K. Hill, S.B. Ogale, E.D. Williams, R. Ramesh, J.F. Scott. Polarization relaxation kinetics and 180° domain wall dynamics in ferroelectric thin films // *Physical Review B*, **65**, pp. 014101 1-7 (2001).
- [4] D. Zhoua, M. Kamlah. Determination of room-temperature creep of soft lead zirconate titanate piezoceramics under static electric fields // *J. Appl. Phys.*, **98**, p. 104107 (2005).
- [5] E.M. Bourim, H.-Y. Kim, J.-S. Yang, J.-W. Yang, K.-S. Woo, J.-H. Song, S.-K. Yun. Creep behavior of undoped and La-Nb codoped PZT based micro-piezoactuators for micro-optical modulator applications // *Sensors and Actuators A*, **155**, pp. 290–298 (2009).
- [6] S.-J. Kima, J. H. Kima, C.-H. Lee. Domain switching and creep behavior of a poled PZT wafer under through-thickness electric fields at high temperatures // *Acta Materialia*, **58**, pp. 2237-2249 (2010).
- [7] ОСТ 110444-87 Материалы пьезокерамические. Технические условия.
- [8] D.V. Kuzenko, V.M. Ishchuk, A.I. Bazhin, N.A.Spiridonov. Relaxation processes in hard piezoelectric ceramics // *Functional materials*, **16**(4), (2009).
- [9] Е.В. Ченский. Термодинамическое соотношение для доменной структуры сегнетоэлектриков // *Физика твердого тела*, **14**(8), сс. 2241-2246 (1972).
- [10] L. Hong, A. K. Soh, Q. G. Du and J. Y. Li. Interaction of O-vacancies and domain structures in single crystal BaTiO_3 : Two-dimensional ferroelectric model // *Phys. Rev. B*, **77**, p. 094104 (2008).
- [11] C. H. Park, D. J. Chadi. Microscopic study of oxygen-vacancy defects in ferroelectric perovskites // *Phys. Rev. B*, **57**, R13961 (1998).
- [12] A. Stashans, S.Serrano, P. Medina. A quantum-chemical study of oxygen-vacancy defects in PbTiO_3 crystals // *Physica B*, **381**, pp. 82-89 (2006)
- [13] E. Cockayne and B. P. Burton. Dipole moment of a Pb-O vacancy pair in PbTiO_3 // *Phys. Rev. B*, **69**, p. 144116 (2004).
- [14] E.A. Kotomin, R.I. Eglitis, G. Borstel. Quantum chemical modelling of point defects in KNbO_3 perovskite crystals // *Computational Materials Science*, **17**, pp. 290-298 (2000).
- [15] А.Н. Павлов, И.П. Раевский, В.П. Сахненко. Особенности диэлектрической проницаемости поликристаллических сегнетоэлектриков (роль областей Шотки) // *Физика твердого тела*, **45**(10), сс. 1875-1879 (2003).
- [16] S. Gottschalk, H. Hahn, S. Flege, A. G. Balogh. Oxygen vacancy kinetics in ferroelectric $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ // *J. Appl. Phys.* **104**, p. 114106 (2008).

D.V. Kuzenko^{1,2}, V.M. Ishchuk¹, A.I. Bazhin², N.A.Spiridonov¹

Effect of Annealing Temperature on the Relaxation Process in Piezoceramics Pb(Zr,Ti)O₃

¹ STC "Reaktivelektron" NAS of Ukraine, 83096 Donetsk, st. Bak. commissars, 17-A, Ukraine

² Donetsk National University, 83055 Donetsk, st.Universitetskaya, 24, Ukraine

The influence of annealing temperature on the relaxation processes in lead zirconate titanate piezoceramic after quenching to room temperature was studying. It was shown the said relaxation processes are a long-time. Two temperature ranges of annealing with reversible and irreversible changes in dielectric parameters take place. Temperature T_d , separating reversible and irreversible regions, manifested in the temperature dependences of the polarization and the inverse dielectric constant and is defined by destruction of the dipole ordering below the Curie point. A mechanism of long-time relaxation, considering the entrapment of charges, evolved in the annealing process, by vacancies in PZT lattices is suggested.

Key words: piezoceramics, PZT, relaxation, depolarization, lattice defect, vacancy.