

Д. В. КУЗЕНКО, д. ф.-м. н. А. И. БАЖИН, В. А. СТУПАК,
к. х. н. Н. Г. КИСЕЛЬ, В. В. ДОРОФЕЕВА, И. Н. СТАРШИНОВ,
А. Е. ПОКИНТЕЛИЦА

УДК 537.226.4; 537.226.82

Украина, г. Донецк, НТЦ «Реактивэлектрон» НАНУ,
Донецкий национальный университет
E-mail: danil.kuzenko@gmail.com

Дата поступления в редакцию
15.07 2011 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ $(\text{Pb,Sr})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$

Показано, что отжиг сегнетокерамики при критической температуре $T_{кр}$, которая ниже точки Кюри, приводит к разупорядочению доменной структуры, в результате чего происходит резкое снижение пьезоэлектрических свойств материала.

В физике твердого тела в целом и в физике сегнетоэлектриков вопрос влияния температуры отжига на свойства, стабильность доменной структуры и фазовые переходы является одним из самых значимых. В общем случае температурные условия стабильности существования структурных модификаций известны. Так, в сегнетоэлектрических материалах нагрев выше точки Кюри T_C приводит к переходу материала в кубическую фазу. Теоретическое рассмотрение этого вопроса осложнено тем, что термодинамическая теория фазовых переходов II рода неприменима в самой точке фазовых переходов и некоторой ее окрестности [1]. Поэтому большое значение имеют экспериментальные работы в этом направлении. Можно выделить несколько вопросов, которые в настоящее время активно исследуются: влияние температуры на деформационные характеристики сегнетокерамики [2], изучение температурных зависимостей степени доменных переориентаций [3], процессы долговременной релаксации поляризованных сегнетоэлектриков при различной термической предыстории [4], взаимосвязь свойств и микроструктуры сегнетокерамики [5].

Подобные исследования имеют большое прикладное значение ввиду широкого применения сегнетокерамики в электронной технике.

В настоящей работе экспериментально исследуется изменение структуры и пьезоэлектрических свойств после отжига поляризованных сегнетокерамических образцов состава $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_{0,58}\text{Ti}_{0,42})\text{O}_3$ ромбоэдрической симметрии с целью определения температурного интервала деградации их пьезосвойств.

Проведение эксперимента

Образцы в виде дисков размерами 9×1 мм были приготовлены по керамической технологии: синтез происходил при температуре 980°C в течение 2 ч, а спекание — при температуре 1320°C в течение 2 ч.

На поверхность образцов наносили серебряные электроды. Поляризация происходила в постоянном электрическом поле напряженностью 3 кВ/мм при температуре 140°C в течение 1 ч с последующим охлаждением образцов до комнатной температуры в поле. После поляризации электроды соединяли накоротко и оставляли образцы в таком состоянии на 3 суток.

Пьезоэлектрические свойства определяли путем измерения пьезомодуля d_{33} статическим методом.

Точку Кюри T_C определяли по максимуму температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$.

Рентгеноструктурные исследования проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 ($\text{Cu-K}\alpha$ -излучение, ускоряющее напряжение 40 кВ). Металлические электроды стравливали кислотой HNO_3 . Доменные переориентации и структурные изменения оценивали по относительному изменению интенсивности дублетных линий.

Для микроструктурных исследований поверхность образцов подвергали механической шлифовке, полировке алмазной пастой до зеркальной степени. Травление проводили в течение 5 с в растворе $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (1:5:34). Микроструктуру наблюдали при помощи растрового электронного микроскопа.

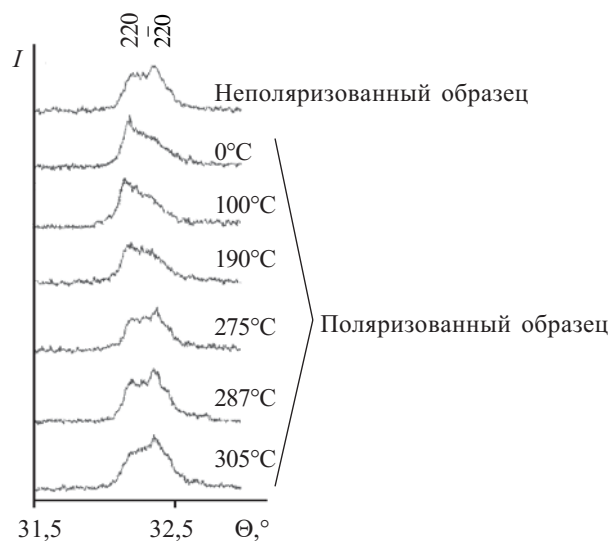


Рис. 1. Изменение интенсивности дублетных линий рентгеновского спектра после отжига исследуемых образцов при разной температуре

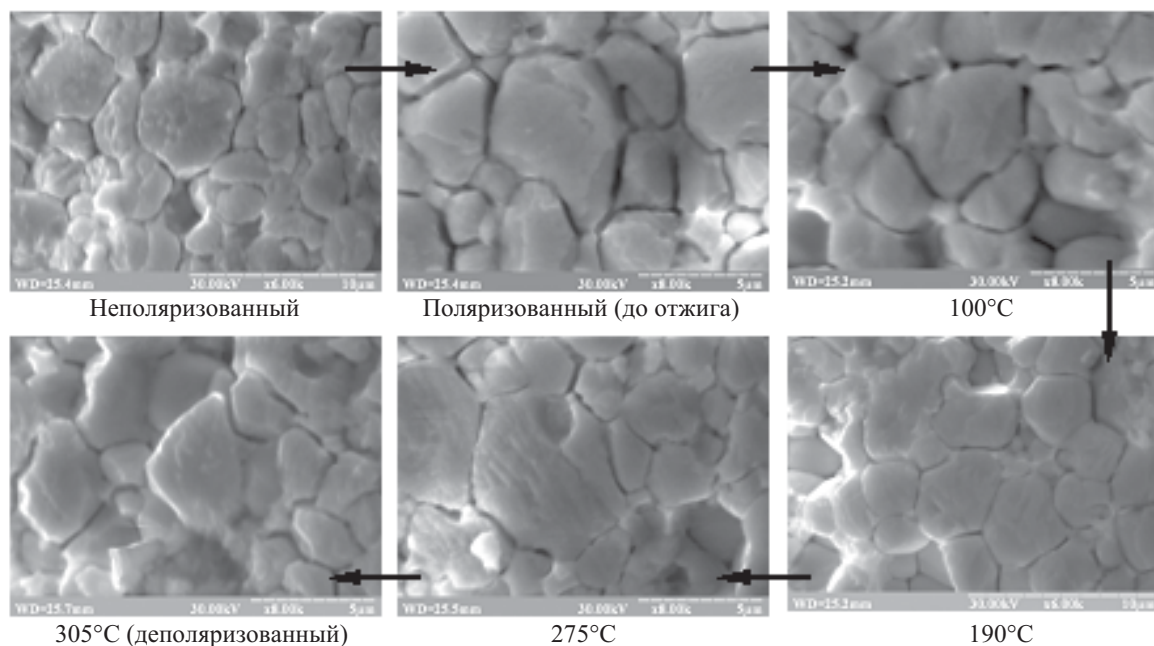


Рис. 2. Микроструктура поверхности исследуемых образцов

на SELMI РЭМ-106И (увеличение 6000 и 8000 раз) при ускоряющем напряжении 30 кВ. Для предотвращения скопления электрического заряда на поверхности на образцы напыляли углеродную пленку толщиной не более 100 нм на установке ВУП-4. Эксперимент проходил по следующей схеме: образцы отжигали при разной температуре (100, 190, 250, 275, 287 и 305°C) в течение 10 мин, спустя сутки измеряли пьезомодуль d_{33} , снимали рентгеновские спектры и наблюдали микроструктуру поверхности.

Электрическая поляризация образцов приводит к практически симметричному изменению дублетных рентгеновских линий (220) и $(\bar{2}\bar{2}0)$. При отжиге поляризованных образцов происходит медленный процесс обратной перестройки доменной структуры, что проявляется в относительном изменении интенсивности дублетных линий (рис. 1).

Для исследуемого твердого раствора $T_C = 295^\circ\text{C}$. Как видно из рис. 1, процесс обратной доменной переориентации, сопровождающий деполяризацию, происходит уже при температуре 275°C ($T_{кр}$), что на 20°C ниже T_C .

Результаты исследования микроструктуры приведены на рис. 2. При травлении полированной поверхности сегнетокерамического образца, в первую очередь, происходит взаимодействие травителя с границами зерен. В объеме зерна скорость травления различна, поскольку зависит от ориентации доменов, выходящих на поверхность. Это приводит к различному контрасту границ зерен на поверхности. Зерна поляризованного образца отличаются от неполяризованного более крупными областями доменного упорядочения. При отжиге с ростом температуры происходит увеличение степени доменного разупорядочения, и при температуре 275°C этот процесс интенсифицируется. Это хорошо видно на рис. 3, где приведена

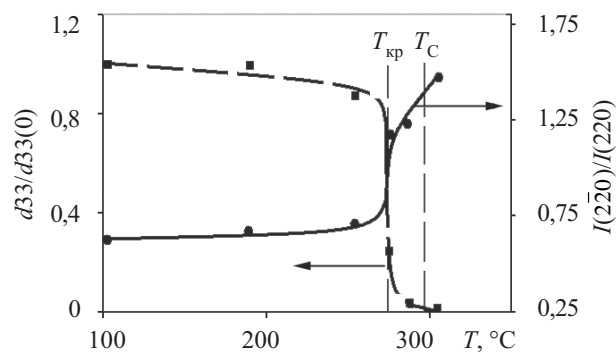


Рис. 3. Температурная зависимость относительного пьезомодуля образца и отношения интенсивностей дублетных линий

температурная зависимость перераспределения интенсивности дублетных линий (220) и $(\bar{2}\bar{2}0)$. На рисунке также видно, что отжиг при температуре, близкой к критической, приводит к резкому снижению пьезоэлектрических свойств (здесь $d_{33}(0)$, d_{33} — пьезомодуль образца до отжига и после отжига в равновесном состоянии соответственно). До температуры $T_{кр}$ пьезоэлектрические свойства практически не изменяются.

Перестройка доменной структуры и резкое снижение пьезосвойств происходят в одном и том же интервале температур $T_{кр} < T < T_C$ с последующей полной деполяризацией и переходом в параэлектрическую фазу при температуре Кюри T_C .

Обсуждение результатов

В [6] было установлено, что отжиг при температуре $T_{кр}$ приводит к снижению пьезо- и диэлектрических свойств, а также к максимальной скорости релаксации образца в процессе старения после от-

жиги. На кривых температурной зависимости обратной диэлектрической проницаемости и поляризации в точке $T_{кр}$ наблюдается излом.

Проанализируем экспериментальные результаты с точки зрения стабильности доменной структуры, которая становится возможной при равенстве электрической энергии деполяризации и упругой энергии разбиения на домены (области кристалла с однородным распределением вектора поляризации).

В формировании равновесной доменной структуры большую роль играют дефекты, которые служат стопорами для движения доменных стенок, т. е. являются центрами пиннинга (т. е. закрепления) доменных стенок.

В общем случае поляризация P реальных сегнетоэлектриков является суммой спонтанной поляризации P_s , обусловленной смещением сегнетоактивного иона (решеточная поляризация), и индуцированной поляризации $P_{инд}$ вызванной наличием доменной структуры: $P = P_s + P_{инд}$, т. е. существуют две подсистемы поляризации с различным откликом на изменение термодинамических условий (в нашем случае — температуры).

При определенной критической температуре образца (для данного состава $T_{кр} = 275^\circ\text{C}$) происходит нарушение условия равновесия доменной структуры. Энергия тепловой флуктуации вектора поляризации превышает энергию закрепления доменных стенок на дефектах. В результате этого происходит разупорядочение доменной структуры, о чем свидетельствует наблюдаемое на поверхности зерна появление большего числа областей различного контраста (рис. 2), соответствующих доменам с различным направлением вектора поляризации. Одновременно с этим происходит резкое снижение пьезоэлектрических свойств в результате пьезоэлектрического зажатия доменов противоположной поляризации (рис. 3). Решеточная поляризация при этом сохраняется. Дальнейший на-

грев приводит к переходу в параэлектрическую фазу с полным исчезновением решеточной поляризации.

Нагрев образца до критической температуры 275°C эквивалентен возрастанию его тепловой энергии kT до значения $0,05$ эВ, что может являться оценочным значением энергии закрепления доменных стенок на дефектах структуры. Эта энергия на порядок ниже энергии активации точечных дефектов (в том числе и кислородных вакансий) в исследуемых соединениях.

Таким образом, экспериментально установлено, что процесс термической деполяризации сегнетокерамики состава $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_{0,58}\text{Ti}_{0,42})\text{O}_3$ протекает двухстадийно: в критической точке происходит разупорядочение доменной структуры, а в точке Кюри происходит переход в параэлектрическое состояние.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Струков Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. — М.: «Наука», 1983. [Strukov B. A., Levanyuk A. P. Fizicheskie osnovy segnetoelektricheskikh yavlenii v kristallakh. — Moscow. «Nauka». 1983]
2. Kungl H., Hoffmann M. J. Temperature dependence of poling strain and strain under high electric fields in LaSr-doped morphotropic PZT and its relation to changes in structural characteristics // *Acta Materialia*. — 2007. — N 55. — P. 5780—5791.
3. Bedoya C., Muller Ch., Baudour J.-L. et al. Sr-doped $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ceramic: structural study and field-induced reorientation of ferroelectric domains // *Materials Science and Engineering: B*. — 2000. — 75. — P. 43—52.
4. Кочергин Ю. В., Бурханов А. И., Борманис К. и др. Исследование диэлектрического старения в слоистых сегнетоэлектриках // *Физика твердого тела*. — 2009. — Т. 51, вып. 7. — С. 1361—1363. [Kochergin Yu. V., Burkhanov A. I., Bormanis K. i dr. // *Fizika tverdogo tela*. 2009. Vol. 51, iss. 7. P. 1361]
5. Zhu Z. G., Li B. S., Li G. R. Microstructure and piezoelectric properties of PMS-PZT ceramics // *Materials Science and Engineering: B*. — 2005. — Vol. 117, Iss. 2. — P. 216—220.
6. Kuzenko D. V., Ishchuk V. M., Bazhin A. I., Spiridonov N. A. Relaxation processes in lead zirconate-titanate based piezoelectric ceramics. 2. Influence of thermal treatment // *Functional Materials*. — 2011. — Vol. 18, N 1. — P. 66—70.

НОВЫЕ КНИГИ



Э. Родунер. Размерные эффекты в наноматериалах. — Москва: Техносфера, 2011. — 352 с.

Нанотехнологии, позволяющие манипулировать веществом на уровне атомов и молекул и обещающие в значительной степени изменить жизнь будущих поколений, становятся ведущим направлением развития общества в XXI столетии. На основе нанотехнологий можно создавать новые материалы, системы и устройства, которые по своим характеристикам значительно превосходят существующий уровень.

В монографии преимущественно на примере наночастиц рассмотрено проявление физико-химических свойств материалов, связанное с размерными эффектами. Основное внимание уделено структуре, электронному строению, магнитным характеристикам, каталитическим и термодинамическим особенностям. Рассматриваются также разнообразные возможности применения нанотехнологий во многих областях техники, медицины, науки и общественной жизни. Для студентов, аспирантов, научных сотрудников и разработчиков, специализирующихся в области нанотехнологий и наноматериалов.

