

PACS numbers: 61.72.jn, 77.22.Ch, 77.22.Gm, 77.84.Dy, 81.05.Je, 81.40.Tv

## Долговременная релаксация в пьезоэлектрической керамике ЦТС, обусловленная дефектами кристаллической решётки нанометрового масштаба

Д. В. Кузенко, В. М. Ищук, А. И. Бажин\*, Н. А. Спиридонов,  
В. В. Дорофеева

Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» НАН Украины,  
ул. Бакинских комиссаров, 17<sup>а</sup>,  
83096 Донецк, Украина

\*Донецкий национальный университет,  
ул. Университетская, 24,  
83001 Донецк, Украина

Представлены результаты изучения долговременной релаксации в пьезоэлектрической керамике  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  после прекращения возбуждения (электрическим полем, нагревом, механическим сжатием). В процессе старения происходит уменьшение диэлектрической проницаемости по логарифмическому закону. Подобное поведение связывается с релаксацией электрического заряда, выделившегося при частичной деполяризации керамики и локализованного на дефектах решётки нанометрового масштаба.

Представлено результати вивчення довготривалої релаксації у п'єзоелектричній кераміці  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  після припинення збудження (електричним полем, нагріванням, механічним стисканням). У процесі старіння відбувається зменшення діелектричної проникності за логаритмічним законом. Подібна поведінка пов'язується з релаксацією електричного заряду, що виділився при частковій деполяризації кераміки і який локалізувався на дефектах ґратниці нанометрового масштабу.

The results of long-time relaxation in the piezoelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  ceramics after the cessation of excitation (by electric field, heating, mechanical compression) are presented. Reduce of the dielectric constant according the logarithmic law takes place during ageing. Such behaviour is associated with relaxation of the electric charge, which is precipitated at partial depolarization of ceramics and localized on nanoscale defects of lattice.

**Ключевые слова:** пьезокерамика, ЦТС, релаксация, дефекты, вакансии.

(Получено 18 октября 2010 г.)

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Практическое применение пьезокерамических материалов связано со многими проблемами: низкая температурная стабильность свойств, недостаточная управляемость параметрами электрическим полем, зависимость свойств от механических напряжений, возникающих в процессе работы. Кроме этого, существует проблема последействия — рабочие характеристики пьезокерамических элементов после прекращения внешних воздействий возвращаются к равновесному значению не мгновенно, этот процесс может занимать до десятков часов. Эта проблема занимает одно из важных мест в физике сегнетокерамики.

Ранее были изучены релаксационные процессы в таких сегнетоэлектриках как триглицинсульфат (ТГС),  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ ,  $\text{BaTiO}_3$  и др. [1–3]. Были предложены объяснения, удовлетворяющие полученным результатам в каждом конкретном случае. Что касается исследования релаксационных явлений в пьезокерамике на основе твердого раствора  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ , то здесь число работ невелико [4]. Просматриваются вопросы, недостаточно изученные как с фундаментальной, так и с экспериментальной стороны. По этой причине в нашей работе исследуется явление релаксации диэлектрических свойств после прекращения механического, температурного и электрического возбуждения образцов указанного состава.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные исследования выполнялись на дисковых пьезокерамических элементах стандартных размеров ( $d = 10$  мм,  $h = 1$  мм) [5]. Образцы изготовлены из шихты промышленной марки ЦТСС-3, на основе твердого раствора  $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$  [5] по традиционной керамической технологии [6]. Данный твердый раствор на диаграмме фазовых состояний «состав (Zr/Ti)–температура» системы  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  расположен в центре морфотропной области — области сосуществования ромбоэдрической ( $R_h$ ) и тетрагональной ( $T$ ) фаз.

Образцы получены по традиционной керамической технологии путем двухстадийного обжига при 850 и 1200°C. Однофазность образцов контролировали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием отфильтрованного  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Качество спеченных заготовок определяли по величине пористости (не более 0,2%). Electroды наносили методом вжигания серебряной пасты. Поляризацию выполняли при температуре 120°C в кремнийорганической жидкости ПЭС-5 в постоянном электрическом поле напряженностью 3 кВ/мм в течение 1 часа с последующим охла-

ждением в поле до комнатной температуры.

В качестве внешних воздействий использовали:

— электрическое поле ( $E_{\text{макс}} = 1,3$  кВ/мм),

— нагрев ( $T_{\text{макс}} = 250^\circ\text{C}$ ),

— механическое одноосное давление ( $P_{\text{макс}} = 350$  бар).

Время воздействий составляло 10 минут. Амплитуды воздействий были таковы, что не вызывали необратимых процессов в образцах — воздействия не приводили к перестройке доменной структуры. Спустя 1 минуту после снятия возбуждения, измерялась диэлектрическая проницаемость на частоте 1 кГц в переменном электрическом поле напряженностью 0,3 В/мм. Измерения длились в течение суток.

Петли гистерезиса диэлектрической проницаемости и поляризации измерялись на частоте  $2 \cdot 10^{-3}$  Гц в интервале напряженностей электрического поля от  $-2700$  до  $2700$  В/мм.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

После прекращения внешнего возбуждения (электрическим полем, температурой, одноосным механическим нагружением) в процессе старения диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрической керамики проявляет временную зависимость, близкую к логарифмической вне зависимости от физической природы внешнего воздействия:

$$\varepsilon(t) = -A \ln(t) + B,$$

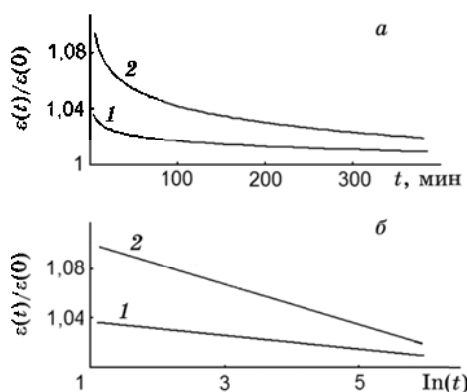
где  $A$  и  $B$  — коэффициенты, определяемые амплитудами возбуждения. Время такого процесса составляет до 100 часов. В процессе старения диэлектрическая проницаемость всегда понижается (рис. 1). Во всех случаях зависимости коэффициента  $A$  от амплитуды возбуждения являются линейными (рис. 2).

На рисунке 3 изображена петля диэлектрического гистерезиса.

### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В литературе при рассмотрении релаксационных процессов в качестве их основной причины рассматривают релаксацию механических напряжений, возникающих в результате внешних воздействий на пьезоэлектрический элемент [2, 4]. Некоторые авторы рассматривают также возвращение в равновесие доменной либо дефектной структур, образовавшихся в процессе внешних воздействий [1, 3, 7].

Остается открытым вопрос, почему в одну сторону процесс идет

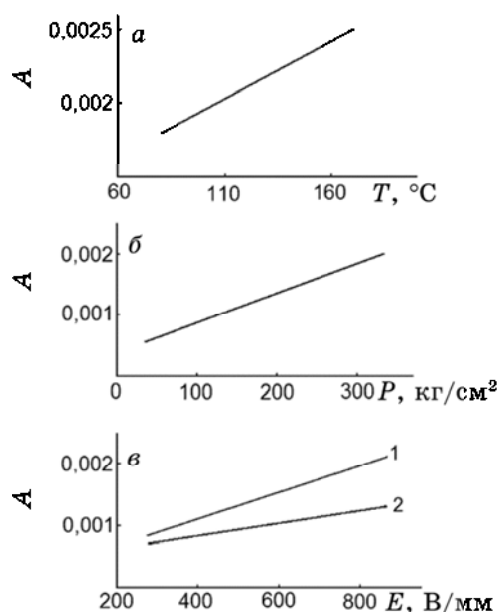


**Рис. 1.** Релаксация нормированной диэлектрической проницаемости после снятия возбуждения ( $\epsilon(t)$  — диэлектрическая проницаемость, измеренная в процессе релаксации;  $\epsilon(0)$  — диэлектрическая проницаемость, измеренная до возбуждения). Кривая 1 соответствует большей амплитуде возбуждения, чем кривая 2. *a* — линейный масштаб времени; *б* — логарифмический масштаб времени.

быстро (при приложении воздействия изменение параметров происходит в течение нескольких секунд), а в другую — является долговременным (время восстановления начальных значений параметров пьезоэлектрических элементов достигает десятков и сотен часов). Модели, применимые для объяснения механизмов релаксации после одного из видов внешних воздействий, не объясняют релаксацию после других воздействий.

Мы предлагаем другой механизм для объяснения и описания релаксации при всех видах внешних воздействий. Механическое, электрическое и температурное воздействия на сегнетокерамику приводит к частичной деполяризации сегнетоэлектрика и уменьшению остаточной поляризации  $P_r$ . Следствием этого является выделение электрического заряда  $Q$ . Он концентрируется на электродах, в приэлектродных слоях и на неоднородностях материала (порах, границах зерен, доменных стенках). После прекращения воздействия происходит восстановление остаточной поляризации  $P_r$  до начального значения. Это приводит к обратному связыванию ранее выделившегося заряда полем поляризации. Описанные процессы выделения и связывания заряда являются симметричными во времени — происходят в течение нескольких секунд. Такое поведение является следствием того, что при амплитудах воздействий, которые применялись в данной работе, перестройка доменной структуры не происходит.

Вместе с описанным процессом происходит захват выделившегося заряда (свободных электронов) дефектами кристаллической решетки.



**Рис. 2.** Зависимость коэффициента  $A$  от амплитуды воздействия:  $a$  — нагрев;  $b$  — одноосное механическое давление;  $c$  — постоянное электрическое поле с направлением, совпадающим с направлением поляризации пьезоэлемента (1) и противоположное направлению поляризации пьезоэлемента (2).

ки. В ЦТС-материалах в качестве таковых выступают вакансии кислорода в анионной подрешетке кристаллической структуры перовскита  $\text{Pb}_{(1-\gamma)}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_{(3-\delta)}$  ( $\gamma$  и  $\delta$  — нестехиометрия по свинцу и кислороду соответственно) с образованием  $\text{F}^+$ - или  $\text{F}^0$ -центров. Образующиеся дефекты кристаллической решетки не являются точечными.  $\text{F}$ -центры создают вокруг себя искажения кристаллической решетки, которые вызывают перераспределение ионов различного размера [9, 10]. Происходит «одевание шубой» точечного дефекта. Область искажения может достигать до десятков нанометров [11, 12].

Вновь образовавшиеся заряженные дефекты решетки (в основном, это  $\text{F}^+$ - или  $\text{F}^0$ -центры) являются возбужденными состояниями вакансий, и отделены от основного состояния потенциальным барьером  $\Delta$  высотой 0,3–1,5 эВ [8, 12]. Время релаксации возбужденных состояний с такими энергиями при комнатной температуре составляет до  $10^5$ – $10^6$  с:

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta/kT}, \quad \tau_0 = 10^{-11} - 10^{-12} \text{ с.}$$

Именно такие времена релаксации наблюдались в этой работе.

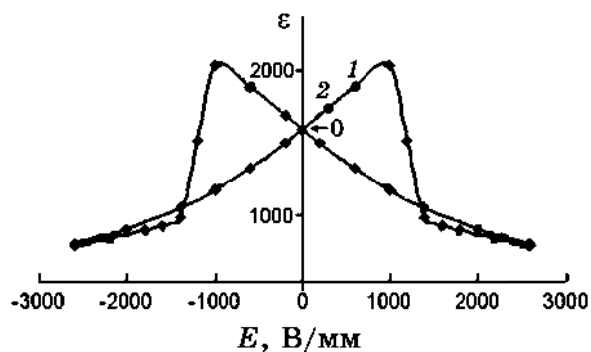


Рис. 3. Гистерезисная петля диэлектрической проницаемости.

По мере релаксации заряда, захваченного вакансиями, происходит спадание до нуля создаваемого ими поля, происходит долговременная релаксация диэлектрических свойств. Предложенная модель релаксации позволяет объяснить, почему во всех случаях после внешних воздействий происходит уменьшение диэлектрической проницаемости. На рисунке 3 приведена петля гистерезиса диэлектрической проницаемости пьезоэлемента ЦТССт-3. Выделение электрического заряда в процессе частичной деполяризации поляризованного образца приводит к появлению электрического поля, направленного вдоль направления поляризации. Происходит переход по гистерезисной петле из точки 0 в точку 1. После снятия воздействия большая часть выделившегося заряда связывается поляризацией, создаваемое им поле уменьшается, происходит быстрый переход по петле из точки 1 в точку 2. Точка 2 соответствует полю, создаваемому заряженными  $F^+$ -центрами. Поэтому диэлектрическая проницаемость после снятия внешних воздействий выше начального значения. И только в процессе релаксации заряженных  $F^+$ -центров это поле обращается в нуль, а проницаемость возвращается к начальному значению.

## 5. ВЫВОДЫ

На примере сегнетокерамики на основе твердого раствора  $Pb(Zr,Ti)O_3$  исследована долговременная релаксация диэлектрических свойств после электрического, механического и температурного возбуждения. Предполагается, что большие времена релаксации ( $10^5$  с и более) обусловлены наличием дефектов решетки — вакансий в подрешетке кислорода. Выделяющийся в процессе деполяризации заряд захватывается вакансиями с образованием заряженных  $F^+$ -центров. При возвращении поляризации к начальному значению после отключения внешних воздействий происходит

длительное рассасывание заряда. Дефектные области концентрации этого избыточного заряда имеют размеры до десятков нанометров.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Моравец, В. П. Константинова, *Кристаллография*, **13**, № 2: 284 (1968).
2. В. В. Гладкий, В. А. Кириков, Е. С. Иванова, С. В. Нехлюдов, *Физика твердого тела*, **41**, № 3: 499 (1999).
3. Z. Li and H. Fan, *Solid State Ionics*, **180**: 1139 (2009).
4. E. M. Bourim, H.-Y. Kim, J.-S. Yang, J.-W. Yang, K.-S. Woo, J.-H. Song, and S.-K. Yun, *Sensors and Actuators A*, **155**: 290 (2009).
5. ОСТ 110444-87 *Материалы пьезокерамические. Технические условия*.
6. К. Окадзаки, *Технология керамических диэлектриков* (Москва: Энергия: 1976).
7. S.-J. Kima, J. H. Kima, and C.-H. Lee, *Acta Materialia*, **58**: 2237 (2010).
8. E. A. Kotomin, R. I. Eglitis, and G. Borstel, *Computational Materials Science*, **17**: 290 (2000).
9. V. M. Ishchuk, Z. A. Samoylenko, and V. L. Sobolev, *Ferroelectrics*, **377**: 36 (2008).
10. V. M. Ishchuk, Z. A. Samoylenko, and V. L. Sobolev, *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**: 11371 (2006).
11. C. H. Park and D. J. Chadi, *Phys. Rev. B*, **57**: R13961 (1998).
12. A. M. Stoneham, *Theory of Defects in Solids* (Oxford: Clarendon Press: 1975), ch. 15.