

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені В. Н. КАРАЗІНА

КУЗЕНКО ДАНИЛО ВОЛОДИМИРОВИЧ



УДК 53.096/.097+530.182:538.9

**НЕЛІНІЙНІ ЕФЕКТИ В П'ЄЗОКЕРАМІЦІ
НА ОСНОВІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$**

01.04.07 – фізика твердого тіла

· АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Донецькому національному університеті імені Василя Стуса Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Бажин Анатолій Іванович,
Національний університет «Запорізька
політехніка» МОН України,
професор кафедри системного аналізу і
обчислювальної математики.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Галунов Микола Захарович,
Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН
України, завідувач відділу гетероструктурованих
матеріалів;

доктор фізико-математичних наук, професор
Трубіцин Михайло Павлович,
Дніпровський національний університет
ім. Олеса Гончара МОН України,
професор кафедри експериментальної фізики.

Захист відбудеться «7» травня 2021 р. о 15.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.03 Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, ауд. імені К.Д. Синельникова).

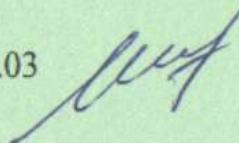
З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна за адресою: 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, а також на сайті фізичного факультету Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна та за посиланням:

http://physics.karazin.ua/ua/dis_zachyst.html

<http://dspace.univer.kharkov.ua/handle/123456789/10740>

Автореферат розіслано «25» березня 2021 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.051.03



Олена ШУРІНОВА

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розвиток елементної бази сучасної електроніки, комп'ютерної техніки та засобів зв'язку неможливий без проведення фундаментальних і прикладних досліджень у галузі фізики твердого тіла.

Однією з поки ще не повністю вирішених проблем у цій галузі є встановлення фізичної природи явищ та процесів, що відбуваються в п'єзоелектричних керамічних матеріалах під час дії на них зовнішніх чинників різної природи, амплітуди і тривалості, а також після припинення їх дії. Розгляд цих завдань є важливим як з фундаментальної, так і з практичної сторони, адже сегнетокерамічні елементи використовуються у багатьох пристроях, які працюють у режимі змінних зовнішніх і внутрішніх напружень. Це п'єзотрансформатори, п'єзофільтри, п'єзодвигуни, датчики акустичних шумів, датчики витрати рідин і газів, прилади медичної техніки тощо.

Проблема встановлення залежності фізичних властивостей п'єзоелектричних керамічних матеріалів від амплітуди зовнішніх впливів, релаксаційних процесів, стабільності та оборотності-необоротності властивостей у фізиці сегнетокераміки не є новою. Останнім часом, після того, як були розроблені матеріали, що працюють при високих рівнях зовнішніх напружень, на перший план стали виходити питання, пов'язані з вивченням нелінійних властивостей п'єзоелектричних робочих елементів.

Число наукових праць (вітчизняних і зарубіжних), присвячених цій проблемі, є достатньо великим. Однак, з огляду на широту даної проблеми можна стверджувати, що подальші дослідження фізичних властивостей сегнетокераміки є необхідними та важливими для практики.

Таким чином дослідження релаксаційної поведінки сегнетокераміки і зв'язок її особливостей з необоротною зміною п'єзо- і сегнетоелектричних властивостей, а також структури є **актуальним науковим завданням**, яке визначило основні напрями досліджень цієї дисертаційної роботи.

У дисертаційній роботі представлені наукові та практичні результати, отримані внаслідок проведення експериментальних досліджень релаксаційної поведінки п'єзоелектричних сегнетоелектричних керамічних матеріалів на основі твердих розчинів $Pb(Zr,Ti)O_3$ після припинення дії на них зовнішніх чинників (постійного і змінного електричного поля, температурного відпалу, механічного одноосного стиску – індивідуального і в комплексі із дією постійного електричного поля). Впливи були здійснювані в режимах оборотної і необоротної зміни властивостей.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана в Донецькому національному університеті імені Василя Стуса Міністерства науки і освіти України. Результати дисертаційної роботи були отримані в рамках виконання таких науково-дослідних робіт:

1. «Синтез та дослідження властивостей наноструктурних матеріалів на основі складних оксидів та карбідів» (2007–2009 рр., номер державної реєстрації 01070010669).

2. «Дослідження впливу впорядкованої кристалічної текстури і наномасштабних структур на властивості безсвинцевої кераміки: синтез та консолідація, електрофізичні властивості» (2007–2009 рр., номер державної реєстрації 0107U010667).

3. «П'єзокераміка в екстремальних умовах: формування наноструктури, електрофізичні властивості, технологічні аспекти» (2007–2009 рр., номер державної реєстрації 0110U000367).

4. «Розробка основ нових технологічних процесів отримання функціональних та конструкційних матеріалів на базі тугоплавких сполук, феритів та п'єзоелектриків нового покоління» (2010–2012 рр., номер державної реєстрації 0110U000366)

5. «Фізичні і фізико-хімічні механізми утворення нових п'єзокерамічних матеріалів, що є структурними нанокомпозитами. Нові безсвинцеві матеріали», (2010–2012 рр., номер державної реєстрації 0110U000367).

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є розв'язання актуального наукового завдання, яке полягає у встановленні фізичної природи та закономірностей релаксаційних процесів, які відбуваються після припинення впливу зовнішніх чинників у твердих розчинах $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ та побудова фізичної моделі цих процесів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати такі завдання:

1. Провести вивчення післядії і обумовленою цим релаксацією властивостей після припинення впливу на п'єзоелектричні елементи температури, електричного поля, механічного стиснення при їх амплітудах, які призводять до оборотних і необоротних змін властивостей (лінійний і нелінійний режими). З'ясувати загальні закономірності релаксації властивостей, які виявляються при всіх видах зовнішнього впливу.

2. Визначити граничні амплітуди зовнішніх впливів (температури, постійного електричного поля), які приводять до нелінійних особливостей поведінки п'єзоелектричних елементів, їх зв'язок з положенням твердого розчину на фазовій діаграмі. З'ясувати можливі механізми, що приводять до нелінійних особливостей релаксаційної післядії.

3. Встановити залежність протікання релаксаційних процесів післядії і їх особливостей від положення твердого розчину на фазовій діаграмі твердих розчинів цирконату-титанату свинцю.

4. Встановити вплив ступеня сегнетожорсткості кераміки $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ на основні закономірності релаксаційних процесів (коефіцієнти релаксаційного рівняння).

5. Визначити зв'язок нелінійної поведінки релаксаційних характеристик (швидкості релаксації) п'єзокераміки $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ після припинення впливів зовнішніх чинників зі структурними змінами, а саме:

- провести дослідження впливу зовнішніх чинників (температурного відпаду, постійного електричного поля різних амплітуд) на відносну зміну рентгенівських спектрів і доменної структури після повернення зразків у рівноважний стан;

- проаналізувати отримані результати з точки зору нестійкості макроскопічної

поляризації сегнетокераміки до зовнішніх впливів в залежності від положення зразків на фазовій діаграмі.

Об'єкт дослідження – релаксаційні процеси після зовнішніх впливів, що призводять до оборотних та необоротних змін властивостей п'єзоелектричних керамічних елементів на основі твердих розчинів $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$; механізми, що приводять до нелінійних особливостей релаксаційних процесів.

Предмет дослідження – вплив температури, електричного поля, одноосного стиску на властивості п'єзоелектричних керамічних матеріалів на основі твердих розчинів ЦТС; вплив температури, електричного поля, одноосного стиску на релаксаційні процеси, які відбуваються після припинення дії цих впливів.

Методи дослідження. В якості основних методів дослідження в роботі використовували: вимір петель діелектричного гістерезису $P(E)$ в квазістатичному режимі ($f = 2 \cdot 10^{-2}$ Гц) за схемою Соїєра-Тауера; вимір температурної залежності діелектричної проникності $\varepsilon(T)$; вимір температурної залежності поляризації $P(T)$; рентгеноструктурні дослідження, проведені з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-3; мікроструктурні дослідження, проведені за методом растрової електронної мікроскопії (Selmi РЕМ-106И); вимір діелектричних властивостей (ємність C , тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta$) на частоті 1 кГц при амплітуді вимірювального поля 4.3 В за мостовим методом (Е7-8); вимір п'єзорезонансних властивостей ($f_r, f_a, f_{r,3}$) методом пасивного чотириполіосника; вимір п'єзоелектричного модуля d_{33} статичним методом; вимірювання релаксації властивостей в процесі старіння після припинення дії зовнішнього впливу $\varepsilon(t), f_r(t)$.

Для досліджень була використана низка твердих розчинів:

- $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($0.45 \leq x \leq 0.60$) (сегнетожорсткі та сегнетом'які);
- промислові марки ЦТССТ-3, ЦТССТ-2, ЦТСТБС-3.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Знайшли подальший розвиток уявлення про те, що релаксація в полікристалічних сегнетоелектричних матеріалах відбувається за логарифмічним законом. Це експериментально показано на прикладі релаксації діелектричної проникності сегнетокераміки $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ після дії температури, електричного поля, механічного напруження. Така поведінки можлива за наявності спектра часів релаксації у полікристалічних твердих розчинах $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, що містять структурні дефекти з різною енергією активації.

2. Вперше встановлено, що після припинення часткової переполяризації постійним електричним полем і деполяризації нагріванням швидкість релаксації діелектричної проникності має максимальне значення при значеннях поля і температури, які нижче коерцитивного поля і температури точки Кюрі відповідно ($E_{кр} < E_c, T_{кр} < T_C$). Поле $E_{кр}$ і температура $T_{кр}$ є граничними для оборотних процесів. У інтервалі полів $E_c - E_{кр}$, і температур $T_C - T_{кр}$ відбувається необоротна переполяризація і деполяризація зразка – в процесі релаксації діелектрична проникність не повертається до вихідного значення, при цьому відбувається зміна доменної структури.

3. Вперше показано, що інтервали $E_c - E_{кр}$ і $T_C - T_{кр}$ зростають при переході з ромбоєдричної області фазової діаграми твердих розчинів $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ в

тетрагональну, що пояснюється більш високими значеннями однорідного параметру деформації тетрагональної структури у порівнянні з ромбоедричною.

4. Вперше встановлено, що нелінійна залежність релаксаційних характеристик п'єзоелектричної кераміки на основі $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ від амплітуди зовнішніх чинників визначається перебудовою доменної структури.

5. Розроблена модель механізму довготривалої релаксації, в основі якої лежить зміна зарядового стану дефектів кристалічної решітки (кисневих вакансій V_O), яка відбувається за такими стадіями:

- зменшення залишкової поляризації та виділення некомпенсованого заряду на поверхні в процесі зовнішніх дій, утворення F -центрів (заряджених кисневих вакансій) по механізму $V_O + \bar{e} \rightarrow F^+$, $V_O + 2\bar{e} \rightarrow F^0$;
- порушення електричного балансу, який був до збудження, та породження електричного поля, яке направлено проти поляризації, новим розподіленням зарядів;
- зворотний довготривалий перехід після припинення зовнішніх дій збуджених станів по схемі $F^+ \rightarrow V_O + \bar{e}$, $F^0 \rightarrow V_O + 2\bar{e}$ та обумовлена ним довготривала релаксація п'єзоелектричного зразка до основного стану.

Практичне значення отриманих результатів. Результати, отримані в ході виконання дисертаційної роботи, розширюють існуючі уявлення про фізичні процеси, що протікають в сегнетоелектричних п'єзокерамічних матеріалах після припинення дії на них зовнішніх чинників. Логарифмічний закон релаксації, який задовільно описує експериментальні дані, дає можливість прогнозувати поведінку властивостей зразків у процесі старіння. Визначення граничних амплітуд, які призводять до зворотних або необоротних змін властивостей, дає можливість збільшити термін експлуатації п'єзокерамічних елементів, які є у складі радіоелектронної апаратури. Запропонований в роботі механізм довготривалої релаксації післядії дає можливість проводити цілеспрямований пошук нових високоефективних п'єзоелектричних керамічних матеріалів.

Особистий внесок автора. Робота виконана на кафедрі нанофізики Донецького національного університету імені Василя Стуса Міністерства освіти і науки України. Представлені в дисертаційній роботі наукові результати були отримані автором самостійно або за його безпосередньою участю. Дисертанту належить спільно з керівником роботи формулювання мети і завдань роботи щодо вивчення нелінійних особливостей процесів у п'єзоелектричній кераміці і самостійне формулювання завдань роботи щодо дослідження релаксаційних процесів. Автором розроблені методи проведення досліджень для вирішення конкретних завдань роботи, проведено тлумачення і узагальнення експериментальних результатів, сформульовані всі висновки, а також виконана підготовка до опублікування наукових статей. Експериментальні дослідження проведені автором самостійно. Виключенням є зйомка рентгенівських дифрактограм (їх виконав співробітник Науково-технологічного центру «Реактивелектрон» Національної академії наук України к.х.н. Кисіль М.Г.) та фотографій при мікроструктурних дослідженнях, проведених із застосуванням растрового електронного мікроскопа (співробітники фізико-технічного факультету Донецького

національного університету імені Василя Стуса Міністерства освіти і науки України: с.н.с. Ступак В.А., Старшинов І.М., Покінтелиця А.Є.).

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи апробовані на науково-технологічній базі Науково-технологічного центру «Реактивелектрон» Національної академії наук України, а також доповідались та обговорювались на таких міжнародних і вітчизняних наукових конференціях (тези доповідей опубліковані): XVI Міжнародна конференція «Современные методы и средства неразрушающего контроля и технической диагностики» (Ялта, 2008), XVI Міжнародна наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених «Ломоносов» (Москва, 2009), Міжнародна науково-технічна конференція «Функциональные и конструкционные материалы» (Донецьк, 2009), IV Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФП-4 (Запоріжжя, 2009), International Conference “Functional Materials” ICFM-2009 (Partenit, 2009), 6(11) Міжнародний Семінар по Фізиці Сегнетоеластиків ISFP-6 (11) (Вороніж 2009), 10 Міжнародна науково-практична конференція «Современные информационные и электронные технологии» (Одеса, 2009), III^d International Conference «Crystal Materials’2010» (Kharkov, 2010), XXII Міжнародна наукова конференція «Релаксационные явления в твердых телах» (Вороніж, 2010), II Міжнародна науково-технічна конференція «Функциональные и конструкционные материалы» (Донецьк, 2011), XIX Всеросійська конференція з фізики сегнетоелектриків (Москва, 2011).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковано у **9** наукових працях (5 статей у наукових фахових виданнях України, з яких 4 входять до міжнародних наукометричних баз Web of Science та Scopus; 4 – у зарубіжних спеціалізованих виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз Web of Science та Scopus) [1-9]. Апробація матеріалів дисертації засвідчена у **12** матеріалах та тезах доповідей на міжнародних конференціях (1 з яких у виданні, що входить до міжнародних наукометричних баз Web of Science та Scopus) [10-21]. Додатково відображають наукові результати дисертації **5** наукових праць [22-26].

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатку. Обсяг загального тексту дисертації складає 166 сторінок (6.3 д.а), з них основного тексту 125 сторінок (4.5 д.а.). Робота ілюстрована 3 таблицями та 76 рисунками. Список використаних джерел містить 153 найменування.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано доцільність виконання досліджень та актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та визначено основні завдання щодо її досягнення, представлено інформацію про об’єкт, предмет та методи досліджень, наукову новизну та практичну значимість одержаних результатів. Висвітлено особистий внесок здобувача, відомості про апробацію результатів роботи та публікації за темою дисертації.

Перший розділ «*Нелінійні і релаксаційні процеси у сегнетоелектриках (огляд літератури)*» присвячений огляду літературних даних за темою дисертації. Розглядається сучасний стан проблеми стійкості властивостей і структури поляризованих сегнетокерамічних зразків до зовнішніх впливів. Аналізуються фазові діаграми «склад – температура – властивості» низки твердих розчинів $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$, на основі яких виробляються практично всі п'єзоелектричні керамічні матеріали. Основну увагу приділено науковим працям, в яких вивчено вплив зовнішніх чинників на поведінку і стабільність властивостей та структури сегнетокераміки $Pb(Zr, Ti)O_3$ і взагалі сегнетоелектричних матеріалів в процесі зовнішнього збудження, а також релаксація властивостей після їх припинення. Розглянуті роботи вказують на те, що вирішення проблеми стабільності і релаксації властивостей, структурних і доменних змін слід шукати в декількох напрямках при вивченні:

- вплив електричних полів;
- вплив температурного відпаду;
- вплив механічних навантажень (одноосних і гідростатичних);
- вплив радіаційного опромінення;
- вплив комбінованих і циклічних навантажень.

Зроблено висновки за результатами аналітичного огляду літератури і вибрано напрямок досліджень дисертаційної роботи, який визначив її мету і завдання.

У другому розділі «*Експериментальна частина*» міститься опис методик приготування зразків і експериментальних установок і методики вимірювань, що використовувались в роботі.

Для досліджень взяті п'єзокерамічні елементи на основі твердих розчинів $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$ ($0.45 \leq x \leq 0.60$) різної сегнетожорсткості, які виготовлені за керамічною технологією.

Проводили вимірювання діелектричних, п'єзоелектричних, п'єзорезонансних, релаксаційних і структурних параметрів досліджуваних зразків, а також вплив на них зовнішніх чинників (температура, змінне і постійне електричне поле, одноосний тиск).

Експерименти в роботі проходили за такою схемою:

- вимірювання ємності C , тангенсу кута діелектричних втрат $tg\delta$;
- вимірювання радіальних частот: резонансу f_r , антирезонансу f_a ;
- вимірювання п'єзомодуля d_{33} ;
- запис петлі діелектричного гістерезису $P(E)$;
- зйомка рентгенівських спектрів.

Третій розділ «*Довготривала релаксація в п'єзокераміці $Pb(Zr, Ti)O_3$. Лінійні оборотні процеси*» присвячено експериментальному вивченню релаксаційних процесів після припинення дії зовнішніх чинників, які не приводять до необоротних змін властивостей.

В якості зовнішніх факторів використані: температурний відпад, постійне електричне поле, яке спрямоване уздовж і проти напрямку поляризації зразків, одноосне стискування, змінне електричне поле з частотою резонансу і антирезонансу зразків. Час дії чинників складав 10 хвилин.

Оскільки параметр порядку (поляризація P) не піддається прямому вимірюванню неруйнівними методами контролю у якості основного параметра, за яким стежили при вивченні релаксаційних процесів, була обрана діелектрична проникність, виміряна в слабких полях (яка є похідною від поляризації по напруженості поля $\varepsilon = dP/dE$).

Після припинення дії зовнішніх чинників зміна діелектричної проникності в часі (при кімнатній температурі 22 °С) підпорядковується логарифмічному закону

$$\varepsilon(t)/\varepsilon(0) = -A \cdot \ln(t/t_0) + B \quad (1)$$

У цьому виразі $\varepsilon(t)$ – діелектрична проникність, виміряна через проміжок часу t після зняття зовнішнього впливу на зразок (час старіння при кімнатній температурі); $\varepsilon(0)$ – початкове значення діелектричної проникності до прикладання зовнішнього впливу $t_0 = 1$ хв; A – коефіцієнт, що характеризує швидкість релаксації діелектричної проникності до рівноважного стану; B – коефіцієнт ($B = \varepsilon(t_0)/\varepsilon(0)$).

Перед початком будь-якого експерименту зразки витримували один тиждень за нормальних умов. Тривалість релаксаційного процесу становить десятки годин. Як приклад на Рис. 1 показані часові залежності діелектричної проникності після припинення нагрівання зразків.

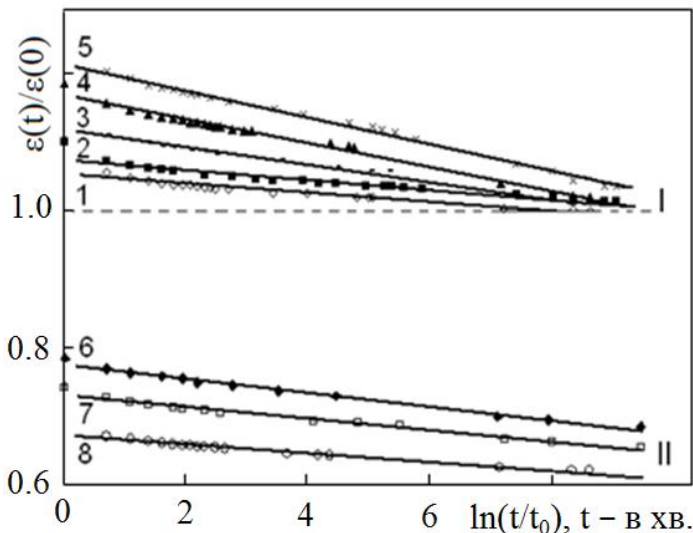


Рис. 1 Релаксаційні залежності діелектричної проникності зразків складу $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ (СЖ) після відпалу в температурних інтервалах оборотної (I) і необоротної (II) зміни ($t_0 = 1$ хв).

Температурні інтервали, °С:

I – 100 – 260 ($T < T_{кр}$),

II – 260 – 320 ($T > T_{кр}$).

T , С: 1 – 100, 2 – 130, 3 – 187, 4 – 214, 5 – 240, 6 – 280, 7 – 289, 8 – 310.

У всіх випадках амплітуди впливів зовнішніх чинників такі, що не призводять до необоротних змін діелектричної проникності після припинення їхньої дії (Рис. 1, інтервал температур I).

На Рис. 2 представлені залежності коефіцієнта A , що визначається за залежністю (1), який є кількісною мірою швидкості релаксації для всіх видів впливу зовнішніх чинників на зразки. У всіх випадках швидкість релаксації післядії лінійно зростає при збільшенні амплітуди впливу зовнішніх чинників. Саме така поведінка дозволила назвати таку релаксацію лінійною. У розділах 4 і 5 показано, що при нагріванні температурою T більшою за критичну $T_{кр}$ і напруженості постійного електричного поля E , більшого за критичне $E_{кр}$, лінійність залежності порушується – відбувається перебудова доменної структури п'єзоелектричних елементів.

Подібний характер релаксації не залежить від того, якій області станів фазової діаграми (тетрагональній (T) або ромбоєдричній (Rh)) належить конкретний

досліджуваний твердий розчин $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$. У цьому розділі окрему увагу приділено релаксаційній поведінці частот резонансу і антирезонансу після зняття різного роду впливів. Через ці частоти визначаються практично всі п'єзоелектричні параметри п'єзокерамічних матеріалів, і увага до них обумовлена практичним використанням зазначених матеріалів. Як і в випадку діелектричної проникності, амплітуди впливів зовнішніх чинників менші за критичні і не призводять до необоротних змін – частоти повертаються до свого початкового значення за логарифмічним законом, швидкості релаксації післядії лінійним чином зростатимуть при збільшенні амплітуди впливу.

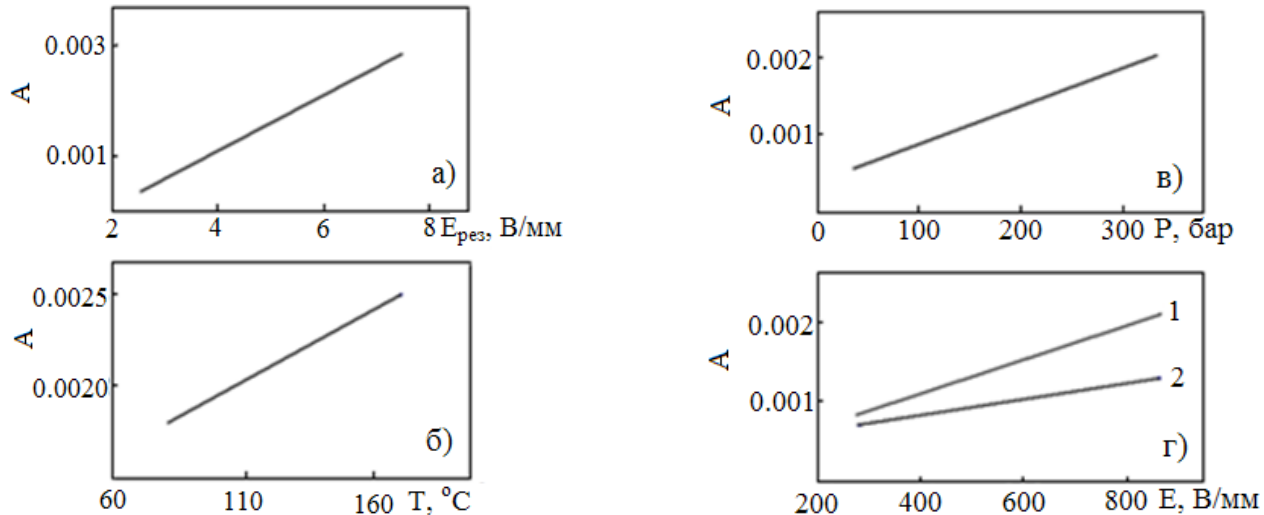


Рис. 2 Залежність коефіцієнта A (швидкості релаксації) від амплітуди зовнішнього фізичного впливу:

а – змінного поля резонансної частоти;

б – нагрівання;

в – одноосного механічного стиснення;

г – постійного електричного поля з напрямком проти (1) і уздовж (2) напрямку поляризації зразка

Нами виявлено три особливості лінійної релаксації:

- вплив триває декілька хвилин, тоді як післядія триває десятки годин;
- односпрямованість зміни (тільки зменшення) діелектричної проникності в процесі релаксації;
- швидкості і часи релаксації у всіх випадках близькі, післядії по закінченню дії будь-якого типу впливу описується одним і тим же законом, що вказує на єдиний механізм релаксації для всіх видів впливу.

Всі три зазначені вище особливості довготривалої релаксації дали можливість запропонувати модель фізичного механізму.

Обґрунтування моделі механізму довготривалої релаксації післядії.

У всіх випадках дія зовнішніх чинників (за винятком прикладання електричного поля у напрямку поляризації зразків) призводять до часткової деполіаризації зразків, внаслідок чого на поверхні виділяється електричний заряд. Після зняття зовнішнього впливу залишкова поляризація або оборотним чином повертається до вихідного стану (якщо вплив був відносно слабким), або повертається не в повному обсязі (необоротний процес), і зв'язує електричний

заряд, який виділився раніше. Разом з цим відбувається захоплення електричного заряду, який виділився, дефектами кристалічної решітки. Такими в кераміці $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ переважно є позитивно заряджені кисневі вакансії в аніонній підрешітці і негативно заряджені свинцеві вакансії в A -підрешітці перовскітної кристалічної структури ЦТС [1, 2, 3]. Оскільки реальними носіями заряду є негативно заряджені електрони, то основну увагу слід приділити їх захопленню позитивно зарядженими кисневими вакансіями. При дії на зразок електричного поля, прикладеного в напрямку поляризації, надмірний заряд створюється джерелом електричної напруги. Після його відключення все зводиться до сказаного вище.

У результаті захоплення електронів виникають збуджені F^+ - і F^0 -центри, які відділені від основних станів потенціальним бар'єром. Висота потенціального бар'єру, стабілізуючого F -центри, становить для різних оксидів від 0.3 eV до 1.5 eV [3, 4]. В оксидах з кристалічною структурою перовскіту цей інтервал дещо вужчий. При зазначених вище висотах потенціальних бар'єрів час, необхідний для відновлення вихідного стану, складає кілька десятків годин. Саме такі часи релаксації ми спостерігали при дії зовнішніх чинників різної природи. Місцями найбільшої концентрації обговорюваних дефектів у поляризованих зразках є поверхня зразків і, в меншій мірі, неоднорідності, в якості яких в керамічних елементах у найбільшій мірі є границі зерен. У деполаризованих зразках місцями стоку заряджених дефектів є торці доменів. Такий розподіл заряджених дефектів обумовлений внутрішніми електричними полями, які створені поляризацією.

Таким чином, після припинення дії зовнішніх чинників протягом довгого часу на зовнішніх електродах існує надмірний заряд F -центрів, якого не було до впливів. Він створює електричне поле, що приводить до зміни діелектричної проникності (як наслідок – і до зміни резонансної частоти). Це поле існує протягом всього того проміжку часу, протягом якого існують заряджені F -центри. У міру розпаду зарядженого F -центрів наведене ними електричне поле спадає до нуля, а діелектрична проникність набуває свого початкового значення $\varepsilon(0)$.

Запропонована модель релаксації дає можливість пояснити такі особливості релаксаційної поведінки досліджуваних сегнетокерамічних зразків. По-перше, значну різницю часів дії зовнішніх чинників і післядії. Під час зовнішніх впливів відбувається вивільнення електронів, які після зняття впливів захоплюються кисневими вакансіями. Захоплення електронів з утворенням F -центрів (а як наслідок, створення додаткового електричного поля, що змінює величину діелектричної проникності) проходить практично миттєво. Подальший розпад заряджених дефектів відбувається тривалий час (десятки годин), що й обумовлює довготривалу релаксацію (Рис. 3).

По-друге, у всіх випадках після зняття зовнішньої дії, якої б природи вона не була, відбувається зменшення діелектричної проникності.

-
1. L. Hong, A.K. Soh, Q.G. Du and J.Y. Li, Phys. Rev. B. **77**, 094-104 (2008).
 2. C.H. Park, D.J. Chadi et al., Phys. Rev. B. **57**, R13961 (1998).
 3. A. Stashans, S.Serrano and P. Medina, Physica B: Condensed Matter. **381**, 82-89 (2006).
 4. E.A. Kotomin, R.I. Eglitis, G. Borstel. **17** 290-298 (2000).

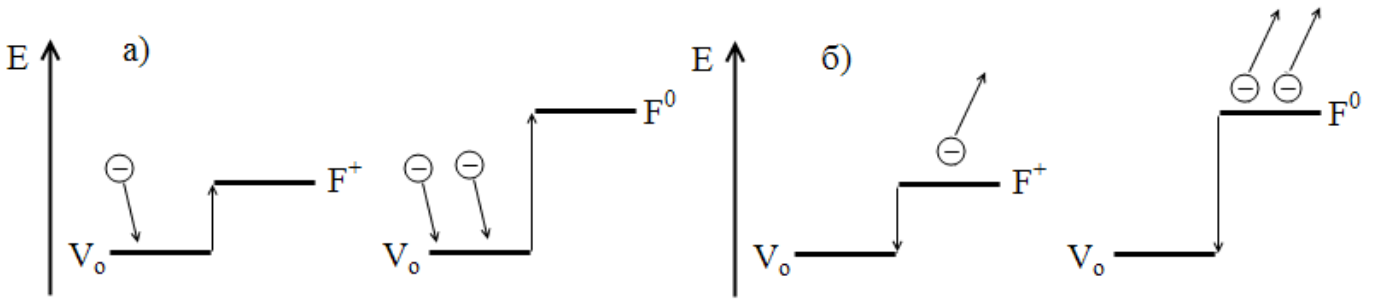


Рис. 3 Схема а) утворення і б) розпаду заряджених дефектів (F -центрів) у кераміці ЦТС

Щоб зрозуміти, чому це відбувається, звернемося до Рис. 4, де наведена петля електричного гістерезису діелектричної проникності $\epsilon(E)$.

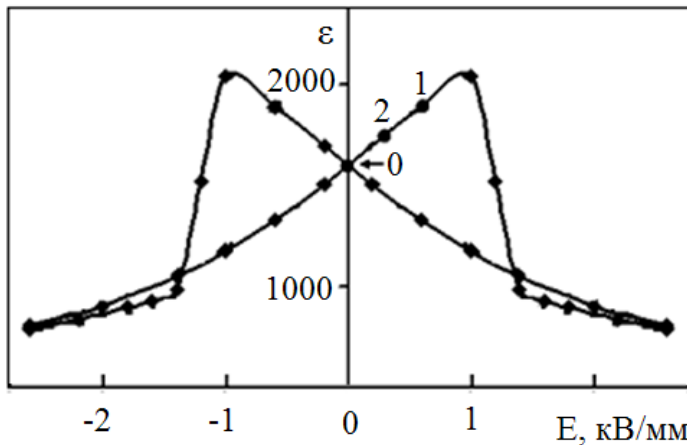


Рис. 4 Петля гістерезису діелектричної проникності неполяризованого зразка ЦТС 52/48

До зовнішнього впливу на зразок він перебуває в початковому стані, якому відповідає точка 0 на гістерезисній кривій. Виділення електричного заряду в процесі часткової деполізації поляризованого зразка призводить до появи деякого електричного поля, спрямованого проти напрямку поляризації. Відбувається перехід по гістерезисній петлі з точки 0 в точку 1. Після зняття впливу

більша частина заряду, який виділився, зв'язується поляризацією, створюване ним поле зменшується, відбувається швидкий перехід по петлі з точки 1 в точку 2.

Внаслідок того, що частина заряду пов'язана вакансіями кристалічної решітки (F -центрами, що розташовані на торцях зразка), на зразок діє «зовнішнє для нього» електричне поле. Тому діелектрична проникність є вищою за вихідне її значення. І тільки при релаксації заряджених центрів у вихідний стан це поле спадає до нуля (перехід з точки 2 в точку 0), а проникність повертається до вихідного значення.

За відсутності поляризації такої релаксації бути не повинно. В системі $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ при малому вмісті іонів титану низькотемпературний стан (при температурах нижче точки Кюрі $T_C = 230^\circ\text{C}$) є антисегнетоелектричним, спонтанна поляризація відсутня. З усіх видів впливів для перевірки запропонованої моделі найбільш підходить механічне стиснення. У цьому випадку немає підзарядки з боку зовнішніх джерел і відсутні переміщення у кристалічній структурі.

На Рис. 5 наведені релаксаційні залежності для твердих розчинів $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ і $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.98}\text{Ti}_{0.02})\text{O}_3$ після впливу на них одноосного тиску. Перший з них є сегнетоелектриком, другий же – антисегнетоелектриком. Як видно, для антисегнетоелектричного зразка релаксація практично відсутня.

У четвертому розділі «Нелінійність релаксаційних характеристик і структурні зміни, спричинені температурним відпадом» представлені результати

дослідження нелінійності релаксаційних характеристик і їх зв'язку із структурними змінами, викликаними термічним відпалом зразків в температурному інтервалі до температури точки Кюрі. В якості об'єктів були взяті тверді розчини $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (сегнетожорсткі і сегнетом'які) з інтервалом зміни вмісту Zr іонів $0.40 \leq x \leq 0.60$.

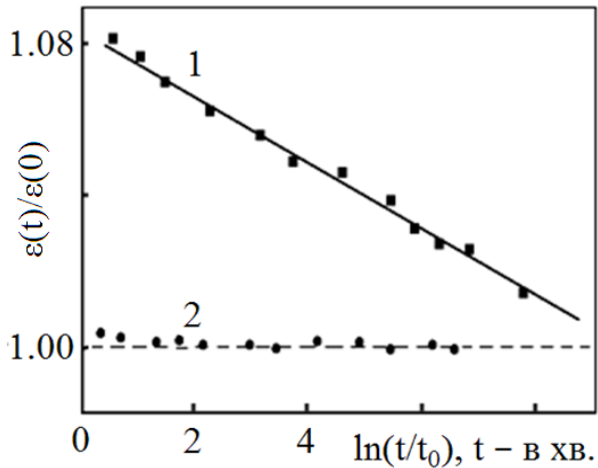


Рис. 5 Залежність відносної діелектричної проникності від часу після зняття механічного стиснення п'єзоелемента зусиллям 30 МПа.
1 – СЕ твердий розчин ЦТС 52/48,
2 – АСЕ твердий розчин ЦТС 98/2

На Рис. 1 представлені часові залежності діелектричної проникності після відпалу поляризованих зразків твердого розчину $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ при різних температурах. Як видно, можна виділити характеристичну температуру $T_{кр} = 240$ °С, а температурний інтервал, в якому проведено відпали зразків перед загартуванням, можна розбити на два: $T_{відп} < T_{кр}$ і $T_{відп} > T_{кр}$. Температура $T_{кр}$ характеризується двома характерними ознаками. Діелектрична проникність після відпалу при температурах $T_{відп} < T_{кр}$ зростає з ростом температури відпалу T (температурний інтервал I), після відпалу вище температури $T_{кр}$ діелектрична проникність знижується (температурний інтервал II). По-друге, в разі $T_{відп} < T_{кр}$ в

процесі нагрівання і подальшого старіння в зразку відбуваються зворотні процеси. У разі $T_{відп} > T_{кр}$ відбулися необоротні зміни – в процесі релаксації діелектрична проникність не повертається до вихідного значення. На залежності коефіцієнта A від температури відпалу при $T_{відп} = T_{кр}$ спостерігається максимум (Рис. 6). На залежності часу релаксації τ від температури відпалу є мінімум при $T_{відп} = T_{кр}$. Як видно, температура $T_{кр}$ характеризується максимальною швидкістю релаксації.

Для з'ясування фізичної природи характеристичної температури $T_{кр}$ були проведені вимірювання температурних залежностей діелектричної проникності і залишкової поляризації (Рис. 7). На сукупності цих залежностей температура $T_{кр}$ проявляється в повній мірі. Деполяризація зразка починається при $T_{кр}$. Максимум температурної залежності $\varepsilon(t)$ відповідає точці T_C . У точці $T_{кр}$ залежність зворотної діелектричної проникності від температури відхиляється від класичної лінійної – присутній злам. Ці дані і теоретичні розрахунки в роботі [5], вказують на те, що при температурі $T = T_{кр}$ починається часткове розупорядкування доменної структури.

Аналіз рентгенівських дифрактограм показав, що для зразків, відпалених при температурі $T_{кр} < T_{відп} < T_C$, відбувається помітний перерозподіл інтенсивностей дублетних ліній, що свідчить про доменне розупорядкування (Рис. 8).

Зростання швидкості релаксації при збільшенні температури відпалу при температурах $T_{відп} < T_{кр}$ пов'язано з тим, що збільшення температури призводить до

більшого зниження залишкової поляризації зразка і, відповідно, до більшої величини заряду (електронів) який виділився. При охолодженні зразка, частина електронів захоплюється кисневими вакансіями з утворенням F^+ - і F^0 -центрів.

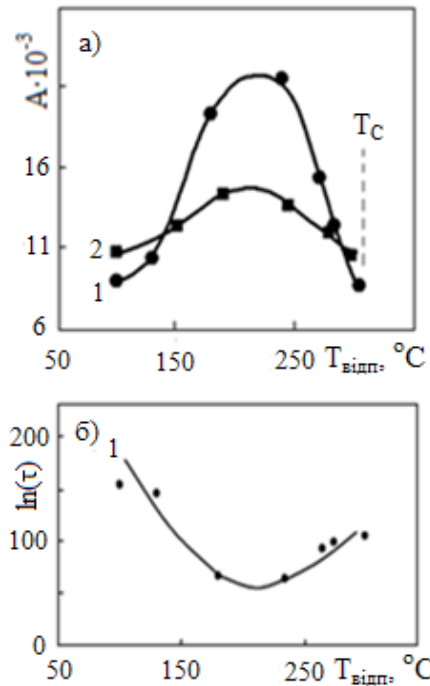


Рис. 6 Залежності коефіцієнта A (а) і часу релаксації τ (б) від температури відпалу для поляризованого (1) і деполаризованого (2) зразків складу $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ (СЖ)

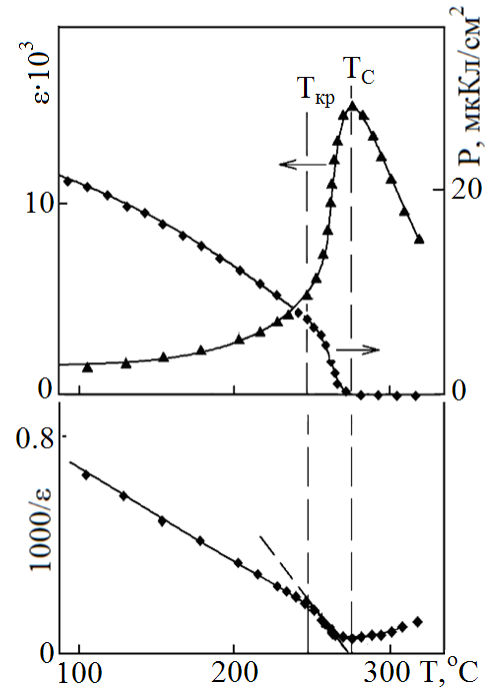


Рис. 7 Температурні залежності діелектричної проникності (ϵ), зворотної діелектричної проникності ($1/\epsilon$) і залишкової поляризації зразків $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$

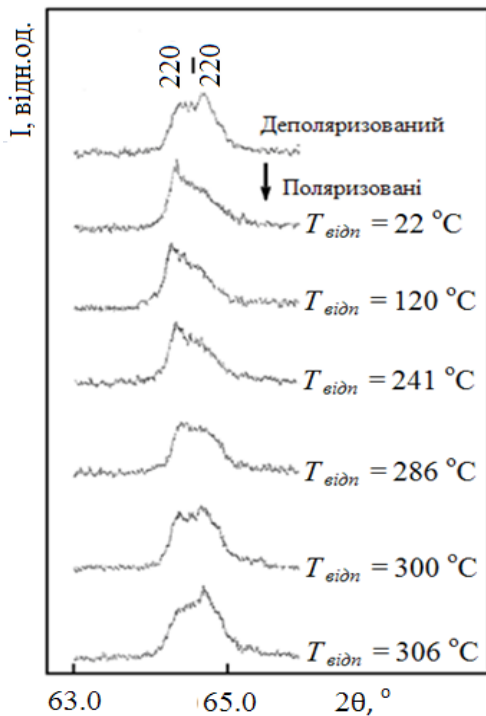


Рис. 8 Зміна інтенсивності компонентів лінії (220) зразків $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$ після відпалу при $T = T_{\text{вiдп.}}$. $T_{\text{кр}} = 276$ °C, $T_C = 305$ °C.

Енергетично F^0 -центр лежить вище F^+ -центру, тому їх кількість на поверхні зразка нижче і їх внесок в релаксаційний процес менший, ніж вклад F^+ -центрів. З ростом $T_{\text{вiдп.}}$ заряд, який виділяється, зростає. Зростає і кількість F^0 -центрів і відповідно зростає їх внесок у релаксаційний процес. Оскільки F^0 -центри енергетично менш стабільні, ніж F^+ -центри, вони швидше релаксують у кисневі вакансії ($F^0 \rightarrow V_O + 2e^-$). Тому збільшення температури відпалу призводить до зростання швидкості релаксації (до зростання коефіцієнта A і зниження часу релаксації τ (див. рівняння (1) і Рис. 6).

При $T_{\text{вiдп.}} > T_{\text{кр}}$ відбувається часткове руйнування доменного упорядкування (розворот напрямків

спонтанної поляризації кожного домену від напрямку поляризації зразка). На торці зразка виходить менше векторів спонтанної поляризації, виділяється менше електричного заряду при відпалі, знижується кількість заряджених F^0 -центрів щодо кількості F^+ -центрів. Це призводить до зниження швидкості релаксації при $T_{відп} > T_{кр}$.

У частково (або повністю) деполяризованих зразках на залежності параметрів, що характеризують швидкість релаксації, від температури відпалу є чітко виражений максимум. І розташований він при тій же температурі $T_{кр}$. Однак вся крива $A(T_{відп})$ лежить нижче відповідної кривої для поляризованих зразків (Рис. 6).

У частково деполяризованих зразках менше доменів мають спонтанну поляризацію, розташовану по нормалі до торцевих поверхонь зразка. При відпалі менше заряду виділяється на ці поверхні, менше заряджених F^+ - і F^0 -центрів утворюється на поверхнях після загартування зразків. Відповідно меншою є напруженість поля, яке створюють вказані дефекти. Релаксаційні ефекти проявляються в меншій мірі.

Аналогічні результати отримані при вивченні довготривалої релаксації в твердих розчинах, близьких за співвідношенням в них Zr/Ti, але коли один з них є сегнетожорстким, інший – сегнетом'яким. Залежності параметрів, що характеризують швидкість релаксації, від $T_{відп}$ мають екстремуми при критичній температурі $T_{кр}$ і за своїм характером вони ідентичні. Однак швидкості релаксації для сегнетожорстких зразків помітно вищі.

У досліджуваних твердих розчинах їх «сегнетом'які» властивості отримані за рахунок вмісту у легуючій добавці трьохвалентних іонів вісмуту (Bi^{3+}), які заміщають свинець (Pb^{2+} – A -вузли кристалічної решітки перовскіту ABO_3), а сегнетожорсткі властивості – за рахунок введення в B -вузли кристалічної решітки тривалентних іонів марганцю Mn^{3+} , які заміщують іони титану Ti^{4+} і цирконію Zr^{4+} . Внаслідок дотримання правила електронейтральності, сегнетожорстка кераміка містить більшу кількість кисневих вакансій [6].

Більша кількість кисневих вакансій в сегнетожорсткій кераміці забезпечує утворення більшої кількості F^0 -центрів, і, як наслідок, великі швидкості релаксації в процесі старіння.

Результати, отримані при вивченні довготривалої релаксації після комплексного зовнішнього впливу – електричного поля і нагрівання – також підтверджують правильність запропонованої моделі. Характер залежностей $A(T_{відп})$ і $\tau(T_{відп})$ не змінився. Однак температура $T_{кр}$ виявилася залежною від напрямку поля. При напрямку поля проти напрямку поляризації зразка, залежності $A(T_{відп})$ і $\tau(T_{відп})$ зсуваються в низькотемпературну область, коли ж напрямок поля збігається з напрямком поляризації, ці залежності зсуваються в високотемпературну область (Рис. 9).

Залежність критичної температури $T_{кр}(E)$ від напруженості поля є практично лінійною в інтервалі тих полів, в яких не відбувається часткова переполяризація зразка. Температура $T_{кр}$ відповідає початку часткової деполяризації зразків.

Електричне поле підвищує стабільність однодоменних структур при збігу його напрямку з напрямком поляризації зразка і знижує стабільність цієї структури при протилежному напрямку.

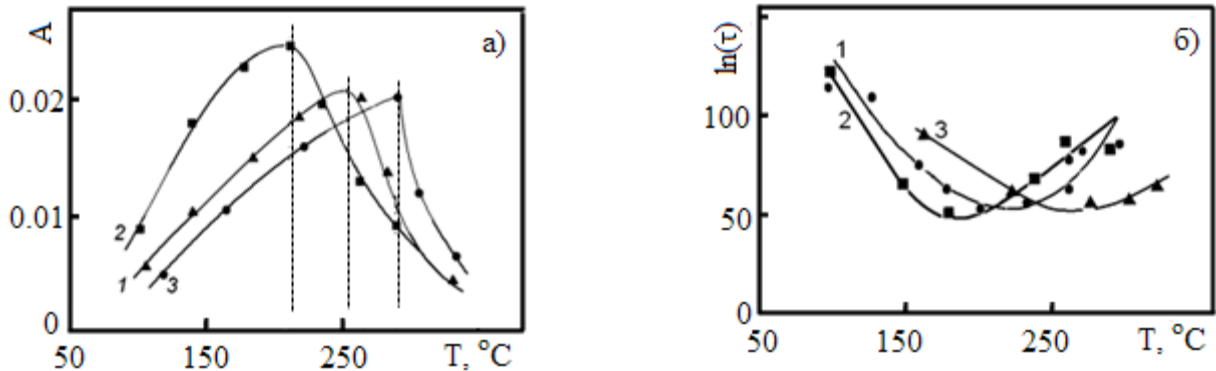


Рис. 9 Залежність коефіцієнта A (а) і часу релаксації τ (б) твердого розчину $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ від $T_{\text{відп}}$ без електричного поля (1) та в полі 300 В/мм, напрямком проти (2) і уздовж (3) поляризації зразка

Результати, отримані при вивченні релаксаційних процесів в твердих розчинах з різних областей діаграми фазових станів $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ – ромбоedrничної і тетрагональної – також пояснюються запропонованою в розділі 3 моделлю механізму релаксації післядії. Із ростом вмісту іонів Zr (перехід із тетрагональної області діаграми в ромбоedrничну) зменшується температурний інтервал $\Delta T = T_C - T_{\text{кр}}$ (з 40 °С при вмісту Zr 40 % до 15 °С при вмісту Zr 60 %) (Рис. 10).

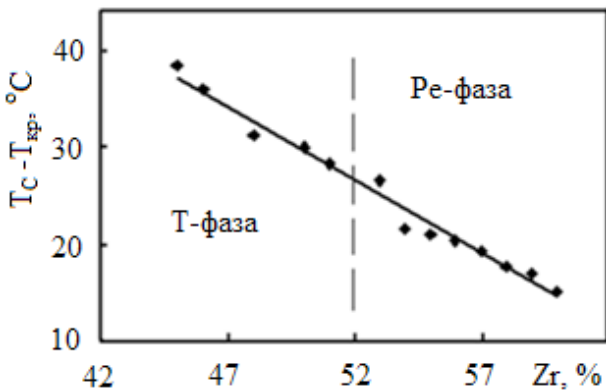


Рис. 10 Залежність інтервалу $T_C - T_{\text{кр}}$ від відносного вмісту іонів Zr в твердому розчині $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

Причиною зближення $T_{\text{кр}}$ і T_C може бути більш низька відносна стабільність дипольно-упорядкованого стану в твердих розчинах із тетрагональним спотворенням кристалічної решітки. Більш високе значення однорідного параметра деформації δ у T -фазі в порівнянні із зразками з Rh -фази приводить до більш пружної енергії дипольно-упорядкованого стану [7] і, відповідно, при нагріванні до більш раннього його руйнування (відносно точки Кюрі).

У п'ятому розділі «Нелінійність сегнетоелектричних властивостей релаксаційних характеристик, структурні зміни, які викликані електричним полем» представлені результати експериментального вивчення релаксаційних процесів після впливу постійного електричного поля, що має таку напруженість, яка приводить до перебудови доменної структури (Рис.11). Після відключення поля зі слабкою напруженістю (або поля, спрямованого уздовж поляризації) відбувається відновлення властивостей до

початкових значень (Розділ 3). При протилежній поляризації спрямованості поля, починаючи з поля $E_{кр}$ ($E_{кр} < E_c$), діелектрична проникність у процесі старіння не повертається до початкового значення (Рис. 11).

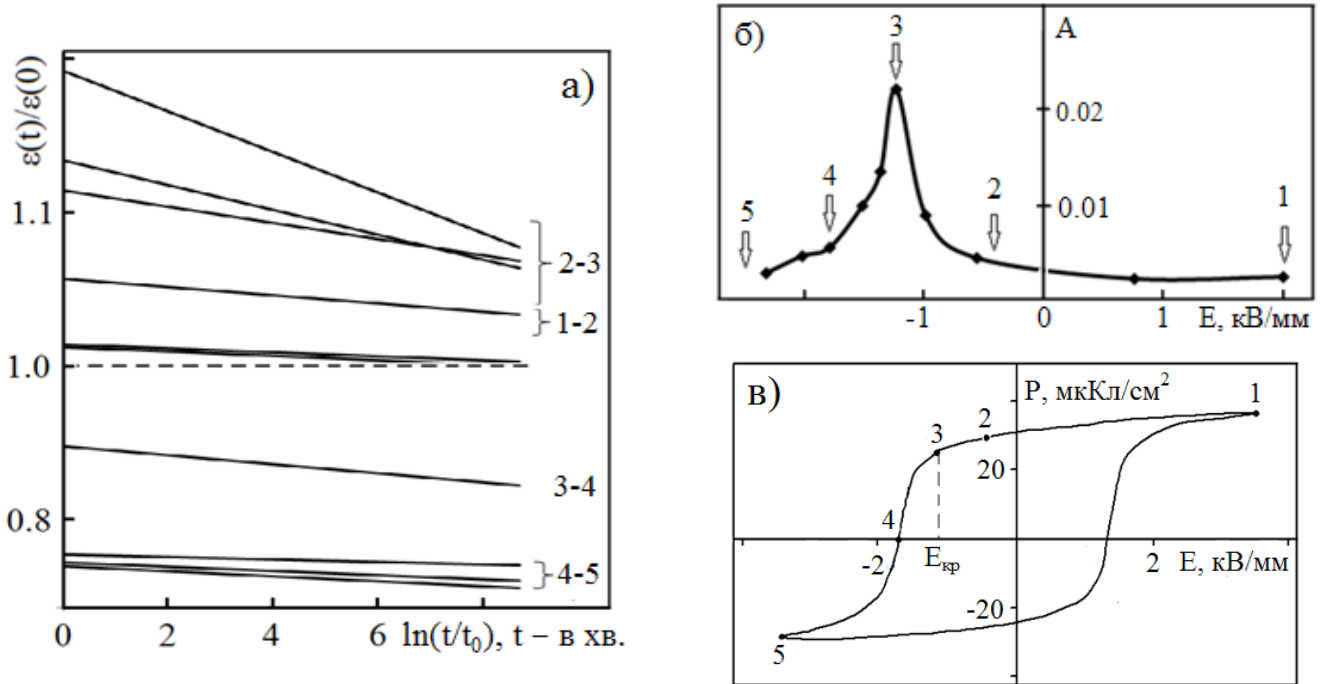


Рис. 11 Для зразків складу $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$:

- а) релаксаційні залежності діелектричної проникності після збудження постійним полем різної напруженості E ;
 б) залежність швидкості релаксації (коефіцієнта A) від напруги зовнішнього електричного поля при зміні напруженості. E – поле прикладене у напрямку поляризації зразка, $-E$ – проти;
 в) петля діелектричного гістерезису
 Точки 1, 2, 3, 4, 5 відповідають однаковим значенням напруги на рисунках а), б), в)

Залежність $A(E)$ при $E = E_{кр}$ проходить через максимум. У разі підполяризуючого поля швидкість релаксації слабо залежить від напруженості поля (Розділ 3), залежність $A(E)$ є лінійною, що пов'язано з відсутністю доменної переорієнтації. На петлі діелектричного гістерезису $P(E)$ поле $E_{кр}$ відповідає початку необоротної перебудови доменної структури. Цей висновок підтверджуються зміною профілю рентгенівських ліній на дифрактограмах, яке відбувається після прикладення поля в інтервалі $\Delta E = E_c - E_{кр}$. В цьому інтервалі полів відбувається помітний перерозподіл інтенсивності компонентів дублетних ліній і різка зміна діелектричних і п'єзоелектричних параметрів досліджуваних зразків (Рис. 12). Таким чином, критичну точку $E_{кр}$ можна визначити як за даними, які були отримані шляхом вимірювання релаксаційних параметрів (швидкості релаксації A), так і за дослідженням залежностей $P(E)$, $d_{33}(E)$.

Концентраційна залежність інтервалу $\Delta E = E_c - E_{кр}$ наведена на Рис. 13.

З ростом ступеня тетрагональності збільшується інтервал ΔE , зменшується «прямокутність» петлі гістерезису – процес переполіаризації відбувається в більш широкому інтервалі полів. Причиною такої поведінки є більш високе значення узагальненого параметра деформації δ в зразках тетрагональної симетрії.

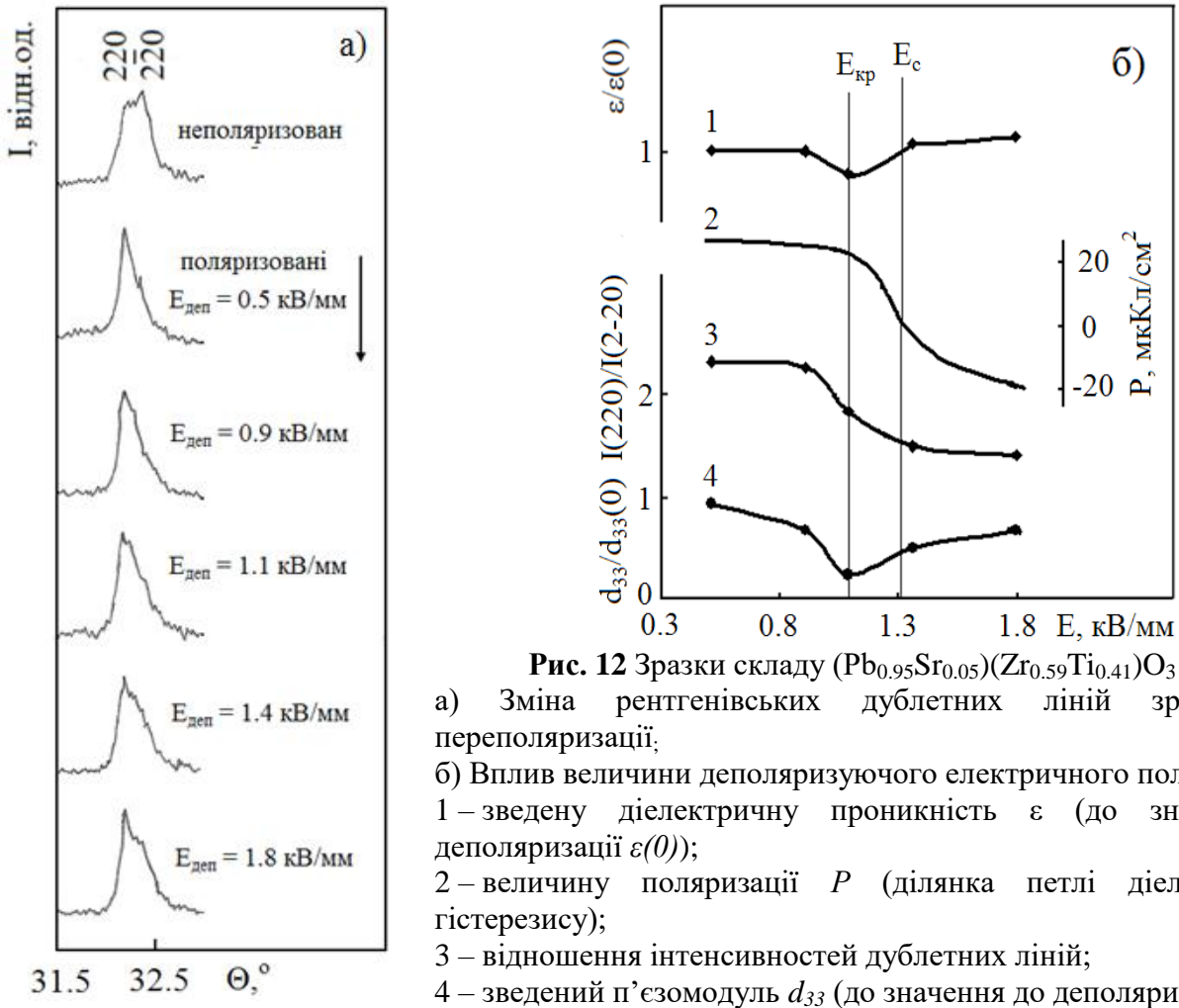


Рис. 12 Зразки складу $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.59}\text{Ti}_{0.41})\text{O}_3$

а) Зміна рентгенівських дублетних ліній зразків при переполізації;

б) Вплив величини деполіризуючого електричного поля на:
 1 – зведену діелектричну проникність ϵ (до значення до деполізації $\epsilon(0)$);
 2 – величину поляризації P (ділянка петлі діелектричного гістерезису);
 3 – відношення інтенсивностей дублетних ліній;

4 – зведений п'єзомодуль d_{33} (до значення до деполізації $d_{33}(0)$)

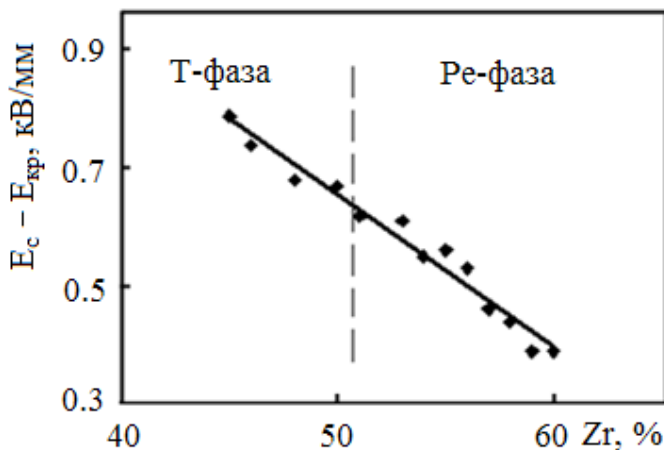


Рис. 13 Залежність польового інтервалу $\Delta E = E_c - E_{\text{кр}}$ від змісту іонів Zr в твердих розчинах $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

У цьому інтервалі полів відмічаються мінімальні значення п'єзоелектричного модуля і діелектричної проникності. Прикладення одноосного стиску при деполізації зразків електричним полем не призводить до зміни релаксаційних параметрів. Це свідчить про більш суттєвий вплив на релаксаційні характеристики електричного поля в порівнянні з одноосним стисненням. Це є наслідком того, що використаний в роботі тиск не призводить (на відміну від електричного поля) до скільки-небудь істотної перебудови доменної структури зразків.

Релаксаційні процеси у поляризованих і неполяризованих зразках мають один характер, але розрізняються за своїми швидкостями. Польова залежність коефіцієнта A для неполяризованих зразків має більш слабо виражений максимум у порівнянні з поляризованими зразками (Рис. 14). Зразки сегнетожорсткого складу

мають більш високі швидкості релаксації у порівнянні з сегнетом'якими (Рис. 15), що визначається великою кількістю кисневих вакансій (див. Розділ 4).

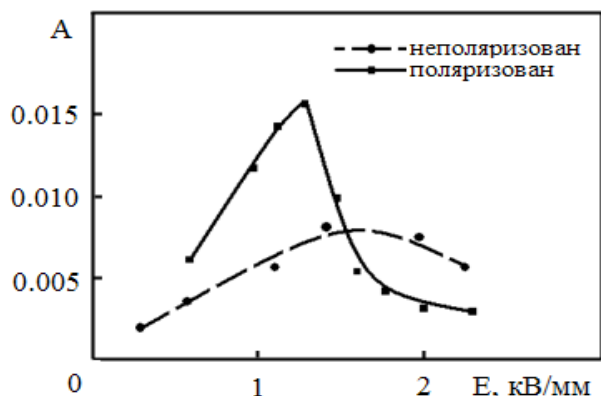


Рис. 14 Польова залежність швидкості релаксації (коефіцієнта A) для поляризованого і неполяризованого зразків твердого розчину $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$

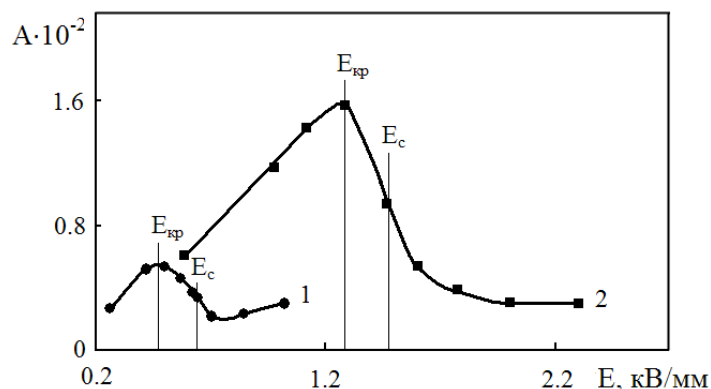


Рис. 15 Польова залежність швидкості релаксації для сегнетом'якого (1) і сегнетожорсткого (2) твердих розчинів на основі $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$

Оскільки релаксаційні процеси післядії електричного поля залежать від процесів деполяризації зразків, а останні при впливі поля є більш складними, ніж при термічному впливі, в дисертаційній роботі проведено додаткові дослідження процесу деполяризації при напруженості поля, близького до $E_{кр}$.

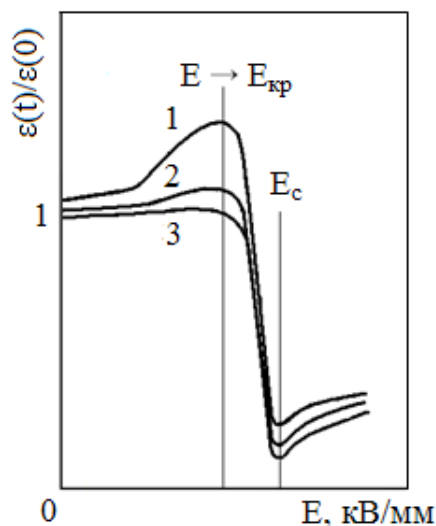


Рис. 16 Залежності зведеної діелектричної проникності (до значення до переполіаризації) від напруженості постійного поля, отримані через різні проміжки часу старіння: 1 – 2 хвилини; 2 – 1 година; 3 – 100 годин

Електричному полю, при якому діелектрична проникність при переполіаризації максимальна, відповідає максимальна швидкість релаксації в процесі старіння, що і спостерігалось в експерименті.

Аномальну швидкість релаксації властивостей зразка в процесі старіння після збудження полем $E_{кр}$ можна пояснити виходячи з даних, наведених на Рис.16, де показані залежності зведеної діелектричної проникності (до значення до переполіаризації) від напруженості постійного поля, отримані через різні проміжки часу старіння: 2 хвилини, 1 годину і 100 годин. Після збудження зразка полем, близьким до $E_{кр}$, значення діелектричної проникності максимальна. Це відбувається в результаті збільшення рухливості заряджених частинок структури. У реальних полікристалічних матеріалах такими елементами є вільні електрони, іони, дипольні елементи, заряджені доменні і міжфазні стінки. Через 100 годин діелектрична проникність повертається в рівноважне значення.

Визначена питома енергія доменного розупорядкування ($W_{кр} = P_{кр} \cdot E_{кр}$), яке відбувається у п'єзокераміці при частковій деполяризації критичним полем $E_{кр}$. Ця енергія, вірогідно, пов'язана з енергією, необхідною для перебудови доменної структури, яку можна визначити, аналізуючи петлю діелектричного гістерезису з урахуванням визначеної раніше напруженості переполяризуючого критичного поля $E_{кр}$. Отримано залежність даної питомої енергії (критичної енергії) від положення твердого розчину $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_xTi_{1-x})O_3$ на фазовій діаграмі (Рис. 17).

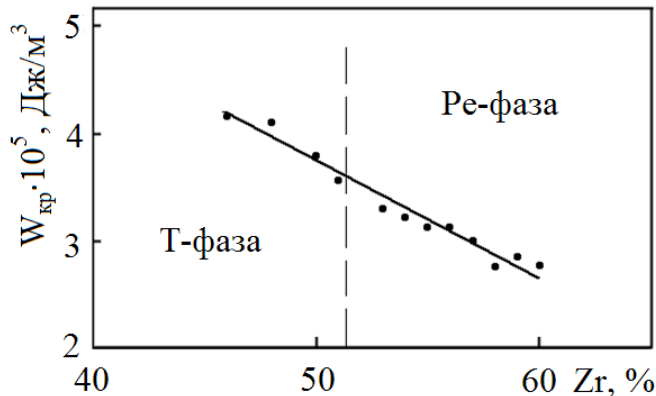


Рис. 17 Залежність критичної енергії від положення твердого розчину $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_xTi_{1-x})O_3$ на фазовій діаграмі

З ростом вмісту іонів Zr відбувається зниження величини $W_{кр}$. Подібним чином відбувається зміна критичного поля $E_{кр}$. Причиною такої поведінки може бути більш високе значення однорідного параметру деформації δ елементарної комірки зразків із тетрагональної області фазової діаграми $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ у порівнянні зі зразками із ромбоєдричної області, а також більш висока енергія пінінгування

зразків тетрагональної симетрії в порівнянні із зразками ромбоєдричної симетрії.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі було вирішено поставлене наукове завдання щодо встановлення фізичної природи та закономірностей релаксаційних процесів, які відбуваються після припинення впливу зовнішніх чинників у твердих розчинах $Pb(Zr,Ti)O_3$ та побудовані фізичні моделі цих процесів.

Основними науковими та практичними результатами є такі:

1. Проведено вивчення релаксації властивостей після припинення впливу на п'єзоелектричні елементи температури, електричного поля, механічного стиснення при їх амплітудах, які призводять до оборотних і необоротних змін властивостей (лінійний і нелінійний режими). З'ясовані загальні закономірності релаксації властивостей, які виявляються при всіх видах зовнішнього впливу.

Знайшли подальший розвиток уявлення про те, що релаксація в полікристалічних сегнетоелектричних матеріалах відбувається за логарифмічним законом. Така поведінки можлива за наявності спектра часів релаксації у полікристалічних твердих розчинах $Pb(Zr,Ti)O_3$, що містять структурні дефекти з різною енергією активації. Це розширює уявлення про релаксаційні явища в полікристалічних сегнетоелектричних матеріалах, які відбуваються після припинення дії на них зовнішніх чинників.

2. Визначено граничні амплітуди зовнішніх впливів (температури T , постійного електричного поля E), які приводять до нелінійних особливостей поведінки п'єзоелектричних елементів, їх зв'язок з положенням твердого розчину на

фазовій діаграмі. Вперше встановлено, що після припинення часткової переполяризації постійним електричним полем і деполяризації нагріванням швидкість релаксації діелектричної проникності має максимальне значення при значеннях поля і температури, які нижче коерцитивного поля і температури точки Кюрі відповідно ($E_{кр} < E_c$, $T_{кр} < T_C$). Поле $E_{кр}$ і температура $T_{кр}$ є граничними для оборотних процесів. У інтервалі полів $E_c - E_{кр}$ і температур $T_C - T_{кр}$ відбувається необоротна переполяризація і деполяризація зразка – в процесі релаксації діелектрична проникність не повертається до вихідного значення, при цьому відбувається зміна доменної структури.

3. Встановлено залежність протікання релаксаційних процесів післядії і їх особливостей від положення твердого розчину на фазовій діаграмі твердих розчинів цирконату-титанату свинцю. Вперше показано, що інтервали $E_c - E_{кр}$ і $T_C - T_{кр}$ зростають при переході з ромбоєдричної області фазової діаграми твердих розчинів $Pb(Zr,Ti)O_3$ в тетрагональну, що пов'язано з більш високими значеннями однорідного параметру деформації тетрагональної структури у порівнянні з ромбоєдричною.

4. Визначено питому енергію $W_{кр}$ початку розупорядкування доменної структури в критичному полі $E_{кр}$. Вона має лінійну залежність від вмісту цирконію – мінімальна в ромбоєдричній, максимальна – в тетрагональній області фазової діаграми $Pb(Zr,Ti)O_3$.

5. Вперше визначено вплив ступеня сегнетожорсткості і ступеня поляризації п'єзокераміки $Pb(Zr,Ti)O_3$ на характеристики релаксаційних процесів (коефіцієнти релаксаційного рівняння) після електричної переполяризації і температурної деполяризації. Швидкість релаксації зростає зі збільшенням ступеня сегнетожорсткості і ступеня поляризації полікристалічних твердих розчинів $Pb(Zr,Ti)O_3$.

6. Вперше встановлено зв'язок нелінійної релаксаційної поведінки п'єзокераміки зі структурними змінами. Показано, що нелінійна залежність релаксаційних характеристик п'єзокераміки на основі $Pb(Zr,Ti)O_3$ від амплітуди зовнішніх впливів визначається перебудовою доменної структури. При температурі $T = T_{кр}$ і електричному полі $E = E_{кр}$ швидкості релаксації діелектричної проникності максимальні, доменна структура змінюється.

7. Розроблена модель механізму довготривалої релаксації, в основі якої лежить зміна зарядового стану дефектів кристалічної решітки (кисневих вакансій V_O), яка відбувається за такими стадіями:

- зменшення залишкової поляризації та виділення некомпенсованого заряду на поверхні в процесі зовнішніх дій, утворення F -центрів (заряджених кисневих вакансій) по механізму $V_O + \bar{e} \rightarrow F^+$, $V_O + 2\bar{e} \rightarrow F^0$;
- порушення електричного балансу, який був до збудження, та породження електричного поля, яке направлено проти поляризації, новим розподіленням зарядів;
- зворотний довготривалий перехід після припинення зовнішніх дій збуджених станів по схемі $F^+ \rightarrow V_O + \bar{e}$, $F^0 \rightarrow V_O + 2\bar{e}$ та обумовлена ним довготривала релаксація п'єзоелектричного зразка до основного стану.

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації:
публікації у наукових фахових виданнях України,
що входять до міжнародних наукометричних баз:*

1. **Kuzenko, D.V.**, Ishchuk, V.M., Bazhin, A.I., Spiridonov, N.A.: Relaxation processes in hard piezoelectric ceramics. *Functional Materials*. **16** (4), 436–441 (2009) (Web of Science, Scopus).
2. **Кузенко, Д.В.**, Іщук, В.М., Бажин, А.І., Спіридонов, М.А.: Вплив температури відпалу на релаксаційні процеси у п'єзокераміці $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$. *Фізика і хімія твердого тіла*. **12** (2), 478–482 (2011) (Web of Science).
3. **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*. **18** (1), 66–70 (2011) (Web of Science, Scopus).
4. **Кузенко, Д.В.**, Іщук, В.М., Бажин, А.І., Спіридонов, Н.А., Дорофеева, В.В.: Долговременная релаксация в пьезоэлектрической керамике ЦТС, обусловленная дефектами кристаллической решётки нанометрового масштаба. *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. **10** (2), 313–319 (2012) (Scopus).

публікації у наукових фахових виданнях України:

5. **Кузенко, Д.В.**, Бажин, А.І., Ступак, В.А., Кисель, Н.Г., Дорофеева, В.В., Старшинов, И.Н., Покинтелица, А.Е.: Исследование процесса термической деполяризации сегнетокерамики $(\text{Pb,Sr})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$. *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. **6**, 40–42 (2011).

*публікації в зарубіжних спеціалізованих виданнях,
що входять до міжнародних наукометричних баз:*

6. **Kuzenko, D.V.**, Ishchuk, V.M., Bazhin, A.I., Spiridonov, N.A.: Long-time aftereffects and relaxation in piezoelectric ceramics. 1. Linear reversible processes. *Ferroelectrics*. **413** (1), 29–36 (2011) (Web of Science, Scopus).
7. **Kuzenko, D.V.**, Ishchuk, V.M., Bazhin, A.I., Spiridonov, N.A.: Long-time aftereffects and relaxation in piezoelectric ceramics. *Ferroelectrics*. **474**, 156–162 (2015) (Web of Science, Scopus).
8. Ishchuk, V.M., **Kuzenko, D.V.**: *F*-centers mechanism of long-term relaxation in lead zirconate-titanate-based piezoelectric ceramics. 1. After-heating relaxation. *Journal of Advanced Dielectrics*. **5** (4), 1550036 (2015) (Web of Science, Scopus).
9. Ishchuk, V.M., **Kuzenko, D.V.**: *F*-centers mechanism of long-term relaxation in lead zirconate-titanate based piezoelectric ceramics. 2. After-field relaxation. *Journal of Advanced Dielectrics*. **6** (3), 1650019 (2016) (Web of Science, Scopus).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

10. **Кузенко, Д.В.**, Дорофеева, В.В., Гусакова, Л.Г., Спіридонов, В.Н.: Влияние амплитуды возбуждающих электрических полей на механическую добротность пьезоэлемента в устройствах УЗНК. В: *Материалы*

XVI Международной конференции «Современные методы и средства неразрушающего контроля и технической диагностики», Украинское общество НКТД, Ялта, 1–5 октября 2008 г. Форма участі – заочна.

11. **Кузенко, Д.В.:** Релаксационный отклик сегнетожесткой пьезокерамики $Pb(Zr,Ti)O_3$ на электрические, температурные и механические воздействия. В: Материалы XVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, 14–18 апреля 2009 г. Форма участі – очна.
12. **Кузенко, Д.В.,** Ищук, В.М., Бажин, А.И., Спиридонов, Н.А.: Влияние предыстории образцов ЦТС на их релаксационные свойства. В: Тезисы Международной научно-практической конференции «Функциональные и конструкционные материалы», НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины, Донецк, 19–21 октября 2009 г. Форма участі – очна.
13. **Кузенко, Д.В.,** Ищук, В.М., Бажин, А.И., Спиридонов, Н.А.: Влияние внутренних механических напряжений на релаксацию упругих параметров пьезокерамики. В: Тези доповідей IV Української наукової конференції з фізики напівпровідників УНКФП-4, Інститут фізики напівпровідників імені В. Є. Лашкарьова НАН України, Запоріжжя, 15–19 вересня 2009 р. Форма участі – очна.
14. **Kuzenko, D.V.,** Ishchuk, V.M., Bazhin, A.I., Spiridonov, N.A.: The influence of thermal excitation duration of piezoelectric ceramics PZT on stability of its polarized state. В: Тези доповіді V Міжнародної конференції «Functional Materials» ICFM-2009, Таврійський національний університет імені В. І. Вернадського, Сімферополь, 5–10 жовтня 2009 р. Форма участі – очна.
15. **Кузенко, Д.В.,** Ищук, В.М., Бажин, А.И., Спиридонов, Н.А.: Долговременная релаксация упругих и пьезоэлектрических параметров сегнетокерамики ЦТС после температурного, механического и электрического возбуждения. В: Тезисы докладов 6 (11) Международного Семинара по Физике Сегнетоэластиков ISFP-6 (11), Воронежский государственный технический университет, Воронеж, 22–25 сентября 2009 г. Форма участі – очна.
16. **Кузенко, Д.В.,** Бажин, А.И., Дорофеева, В.В., Гусакова, Л.Г., Ищук, В.М., Спиридонов, В.Н., Спиридонов, Н.А.: Влияние возбуждающего напряжения на свойства сегнетожестких пьезокерамических материалов. В: Труды 10 Международной научно-практической конференции «Современные информационные и электронные технологии», Одесский национальный политехнический университет, Одесса, 18–22 мая 2009 г. Форма участі – заочна.
17. **Kuzenko, D.V.,** Bazhin, A.I., Spiridonov, N.A.: Is the anomalous relaxation rate a peculiarity of ferroelectric ceramics materials? In: Abstract book III^d International Conference «Crystal Materials'2010», National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkov, May 31 – June 3 2010. Форма участі – заочна.
18. **Kuzenko, D.V.,** Bazhin, A.I., Spiridonov, N.A.: Relaxation of dielectric properties in ferroelectric ceramics and its relation to repolarization and depolarization. В: Тезисы докладов XXII Международной научной конференции

«Релаксационные явления в твердых телах», Воронежский государственный технический университет, Воронеж, 14–17 сентября 2010 г. Форма участі – заочна.

19. **Кузенко, Д.В.**, Бажин, А.И., Ступак, В.А., Кисель, Н.Г., Дорофеева, В.В., Старшинов, И.Н., Покинтелица, А.Е.: Разупорядочение доменной структуры вблизи точки Кюри в пьезокерамике $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. В: Тезисы докладов II Международной научно-технической конференции «Функциональные и конструкционные материалы», НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины, Донецк, 5–16 ноября 2011 г. Форма участі – очна.
20. **Кузенко, Д.В.**, Бажин, А.И., Кисель, Н.Г., Спиридонов, Н.А., Дорофеева, В.В.: Необратимые структурные изменения в пьезокерамике после отжига. В: Тезисы докладов XIX Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков, Российский технологический университет МИРЭА, Москва, 20–23 июня 2011 г. Форма участі – очна.
21. **Кузенко, Д.В.**, Ищук, В.М., Бажин, А.И., Спиридонов, Н.А.: Релаксационные процессы последействия в цирконате-титанате свинца. В: Физика твердого тела. **54** (5), 896–897 (2012), XIX Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков, Москва, 20–23 июня 2011 г. (Web of Science, Scopus).

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

22. Бажин, А.И., **Кузенко, Д.В.**, Спиридонов, Н.А.: Релаксационная нелинейность сегнетожесткой пьезокерамики ЦТС. Вісник Донецького національного університету. Серія А: Природничі науки. **2** (1), 171–176 (2008).
23. **Кузенко, Д.В.**, Ищук, В.М., Бажин, А.И., Спиридонов, Н.А.: Особенности релаксационных процессов в керамике $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ вблизи точки переполяризации. Ученые записки Таврического национального университета имени В. И. Вернадского Серія «Физика». **22(61)** (1), 149–156 (2009).
24. **Кузенко, Д.В.**, Бажин, А.И., Дорофеева, В.В., Гусакова, Л.Г., Ищук, В.М., Спиридонов, Н.А.: Стабильность свойств пьезокерамических материалов при внешних воздействиях. Технология и конструирование в электронной аппаратуре. **85** (1), 58–61 (2010).
25. **Кузенко, Д.В.**, Бажин, А.И., Кисель, Н.Г., Дорофеева, В.В., Спиридонов, Н.А.: Релаксация свойств и структурные изменения в пьезокерамике $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ после электрической переполяризации. Вісник Донецького національного університету. Серія А: Природничі науки. (2), 84–88 (2011).
26. **Кузенко, Д.В.**, Бажин, А.И., Кисель, Н.Г., Дорофеева, В.В., Спиридонов, Н.А.: Релаксация свойств и структурные изменения в пьезокерамике $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ после отжига. Вісник Донецького національного університету. Серія А: Природничі науки. (1), 119–122 (2012).

АНОТАЦІЯ

Кузенко Д.В. Нелінійні ефекти в п'єзокераміці на основі твердих розчинів $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла (Фізико-математичні науки). – Донецький національний університет імені Василя Стуса Міністерства освіти і науки України; Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України, Харків, 2021.

У дисертаційній роботі експериментально вивчено особливості релаксаційної поведінки сегнетоелектричної п'єзокераміки на основі твердих розчинів $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ по закінченні зовнішньої дії (сталого та змінного електричного поля, температурного відпалу, одноосного механічного напруження). Визначено граничні значення амплітуд впливів, що призводять до оборотних та необоротних змін властивостей. Показано, що необоротні зміни властивостей пов'язані з необоротною перебудовою доменної структури. Запропоновано модель механізму довготривалої релаксації, в основі якої лежить зміна зарядового стану дефектів кристалічної решітки.

Ключові слова: цирконат-титанат свинцю, сегнетоелектрик, п'єзокераміка, релаксація, деполяризація, переполяризація, нелінійність, дефекти, кисневі вакансії, коерцитивна сила, температура точки Кюрі, доменна структура.

ABSTRACT

Danil V. Kuzenko. Nonlinear Effects in the Piezoceramic of based Solutions $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$. – Qualification scientific work is as a manuscript.

Thesis for a Candidate Degree in Physical and Mathematical Sciences: Specialty 01.04.07 – Solid State Physics (Physical and Mathematical Sciences). – Vasyl' Stus Donetsk National University, Ministry of Education and Science of Ukraine; V. N. Karazin Kharkiv National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2021.

The dissertation is devoted to the research of physical laws of relaxation behavior of ferroelectric piezoceramics on the basis of solid solutions of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ after cessation of action of external factors (temperature, electric field and mechanical compression). Considerable attention is paid to the study of the cause of the nonlinear dependence of relaxation characteristics on the amplitude of external action.

Ferroelectric ceramics is a functional material, an elemental base of modern electronics, computer technology and communication, the development of which is impossible without fundamental and applied research in the field of solid state physics. One of the still unresolved problems in this field is the processes occurring in piezoelectric ceramic materials during the application of external loads of different nature, amplitude and duration, as well as after their termination.

Thus, in the dissertation work the features of the relaxation behavior of piezoelectric ceramics after the end of the external action (constant and alternating electric field, temperature annealing, uniaxial mechanical compression) were experimentally studied. Based on the behavior of the parameters of the relaxation process, the limit values of the amplitudes of the effects were determined, as a result of which the properties of piezoceramics change in the reverse or irreversible way. It is shown that irreversible changes in properties are associated with the restructuring of the domain structure. A

model of the mechanism of long-term relaxation is proposed, which is based on the change of the charge state of the defects of the crystal lattice (oxygen vacancies V_O) – the formation and decay of charged F -centers. The use of various experimental methods (piezoelectric, dielectric, X-ray structural measurements) allowed to compare the obtained experimental results and draw conclusions based on existing physical theories and to propose a physical model of long-term relaxation.

For the first time, it is established that after the termination of partial repolarization by a constant electric field and heating, the relaxation rate of the dielectric constant is maximal at the field and temperature values (E_{cr} and T_{cr}), which are below the coercive field and the Curie point temperature, respectively. $E_{cr} < E_c$, $T_{cr} < T_C$.

The E_{cr} field and the T_{cr} temperature are the limits for reversible processes. Irreversible repolarization and depolarization of the sample occur in the intervals of the $E_c - E_{kr}$ fields and the temperatures of the $T_c - T_{kr}$ in the process of relaxation, the dielectric constant does not return to its initial value, thus changing the domain structure.

It is shown for the first time that the intervals $E_c - E_{cr}$ and $T_C - T_{cr}$ increase as the transition from the rhombohedral region of the phase diagram of the solid solutions $Pb(Zr,Ti)O_3$ to tetragonal, which is explained by the higher values of the homogeneous deformation parameter of tetragonal structure in comparison with rhombohedral structure.

It is shown that the nonlinear dependence of the relaxation characteristics of piezoelectric ceramics based on $Pb(Zr,Ti)O_3$ on the amplitude of the influence is determined by the restructuring of the domain structure.

It is shown that the physical essence of long-term relaxation of aftereffect in ferroelectric ceramic specimens can be associated with the formation of charged oxygen vacancies (F^+ - and F^0 -centers) and their subsequent relaxation.

In addition, as a result of the analysis of the dielectric hysteresis loops of the $Pb(Zr,Ti)O_3$ samples, the specific energy W_{cr} of the beginning of the domain structure disorder in the critical field E_{cr} . It has a linear dependence on the content of zirconium ions – minimal in the rhombohedral region, maximum in the tetragonal. The critical energy W_{cr} can be identified with the energy of separation of the domain wall from the defect. The obtained dependences P - E and W - P are analyzed using the thermodynamic potential of the ferroelectric crystal. The obtained experimental results are in accordance with the thermodynamic theory of phase transitions of the second kind.

The thermodynamic analysis of the temperature dependence of the residual polarization $P(T)$ by the methods of the phenomenological theory of phase transitions of the second kind is carried out. The deviation of the experimental dependence of $P(T)$ from the theoretical one at the temperature point T_{cr} is established, which is explained by the contribution of domain polarization to the general polarization of the ferroelectric.

The logarithmic relaxation law, which satisfactorily describes the experimental data, allows us to predict the behavior of the properties of the samples during aging.

Determination of the limiting amplitudes that divide the reversible – irreversible changes in properties, allows to increase the life of piezoceramic materials in the composition of electronic equipment. The mechanism of long-term relaxation of the aftereffect proposed in the dissertation allows a targeted search for new highly efficient ferroelectric piezoceramic materials.

Keywords: lead zirconate titanate, ferroelectrics, piezoceramics, relaxation, depolarization, repolarization, nonlinearity, defects, oxygen vacancies, coercive force, Curie point temperature, domain structure.

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 0.9. Тир. 100 прим. Зам. № 184-21.
Підписано до друку 22.03.2021. Папір офсетний.

Надруковано з макету замовника у ФОП Бровін О.В.
61022, м. Харків, вул. Трінклера, 2, корп.1, к.19. Т. (057) 758-01-08, (066) 822-71-30
Свідоцтво про внесення суб'єкта до Державного реєстру
видавців та виготовників видавничої продукції серія ДК 3587 від 23.09.09 р.

СТИЛЬ ®
ИЗДАТ 
ТИПОГРАФІЯ
www.stil-izdat.com