

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ВАСИЛЯ СТУСА

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

*Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису*

Кузенко Данило Володимирович

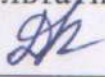
УДК 53.096/.097+530.182:538.9

ДИСЕРТАЦІЯ
НЕЛІНІЙНІ ЕФЕКТИ В П'ЄЗОКЕРАМІЦІ
НА ОСНОВІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Pb(Zr,Ti)O_3$

Спеціальність 01.04.07 – «Фізика твердого тіла»
(фізико-математичні науки)

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 Д. В. Кузенко

Науковий керівник: Бажин Анатолій Іванович, доктор фізико-математичних наук,
професор

Харків – 2021

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.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню фізичних закономірностей релаксаційної поведінки сегнетоелектричної п'єзокераміки на основі твердих розчинів $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ після припинення дії зовнішніх чинників (температури, електричного поля та механічного стиску).

Значну увагу приділено вивченню причини виникнення нелінійної залежності релаксаційних характеристик від амплітуди зовнішньої дії.

Сегнетоелектрична кераміка є функціональним матеріалом, елементною базою сучасної електроніки, комп'ютерної техніки і зв'язку, розвиток якої неможливий без проведення фундаментальних і прикладних досліджень в галузі фізики твердого тіла. Однією з поки ще не зовсім вирішених проблем в цій галузі є процеси, що відбуваються в п'єзоелектричних керамічних матеріалах під час прикладення зовнішніх навантажень різної природи, амплітуди і тривалості, а також після припинення їх дії.

Залишаються ще не цілком вивченими причини нелінійної поведінки властивостей керамічних сегнетоелектриків при зміні зовнішніх термодинамічних умов, будь-то температура, тиск, електричне поле. Добре відомими проявами нелінійності є, наприклад, залежність п'єзодеформації, механічної добротності, резонансної частоти, пружних коефіцієнтів від амплітуди збудливого електричного поля резонансної частоти; вплив механічного тиску (одноосного, гідростатичного) на положення точки Кюрі T_C ; залежність п'єзорезонансних характеристик від температури. При дослідженні цих залежностей увагу привертають, як правило, переважно на зміну властивостей в процесі прикладання

термодинамічних умов. Проведені при цьому вимірювання носять найчастіше односторонній характер, тобто спостерігають вплив окремо взятих характеристик (температура, електрична напруга, механічний тиск).

Розгляд цих завдань є важливим як з фундаментального, так і з практичного боку, адже сегнетокерамічні елементи використовуються у великій кількості пристроїв, які працюють в режимі змінних зовнішніх і внутрішніх навантажень. Це п'єзотрансформатори, п'єзофільтри, п'єзодвигуни, датчики акустичних шумів, датчики витрати рідин і газів, широкий спектр приладів медичної техніки і ін.

В дисертаційній роботі були виконані наступні завдання:

1. Провели 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'ясували загальні закономірності релаксації властивостей, які виявляються при всіх видах зовнішнього впливу.

2. Визначили 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'ясували можливі механізми, що приводять до нелінійних особливостей релаксаційної післядії.

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

4. Встановили вплив ступеня сегнетожорсткості кераміки $Pb(Zr,Ti)O_3$ на основні закономірності релаксаційних процесів (коефіцієнти релаксаційного рівняння).

5. Визначили зв'язок нелінійної поведінки релаксаційних характеристик (швидкості релаксації) п'єзокераміки $Pb(Zr,Ti)O_3$ після припинення впливів зовнішніх чинників зі структурними змінами, а саме:

– провели дослідження впливу зовнішніх чинників (температурного відпалу, постійного електричного поля різних амплітуд) на відносну зміну

рентгенівських спектрів і доменної структури після повернення зразків у рівноважний стан;

– проаналізували отримані результати з точки зору нестійкості макроскопічної поляризації і доменної структури сегнетокераміки до зовнішніх впливів у залежності від положення зразків на фазовій діаграмі.

Таким чином, в дисертаційній роботі експериментально вивчили особливості релаксаційної поведінки п'єзоелектричної кераміки після закінчення зовнішньої дії (постійного та змінного електричного поля, температурного відпалу, одноосного механічного стиснення). Виходячи з поведінки параметрів процесу релаксації визначили граничні значення амплітуд впливів, в результаті яких властивості п'єзокераміки змінюються зворотним або необоротним чином. Показано, що необоротні зміни властивостей пов'язані з перебудовою доменної структури. Запропоновано модель механізму довготривалої релаксації, в основі якої лежить зміна зарядового стану дефектів кристалічної решітки (кисневих вакансій V_O) – утворення і розпад заряджених F -центрів.

Використання різних експериментальних методів (п'єзоелектричних, діелектричних, рентгеноструктурних вимірювань) дозволило порівнювати отриманні експериментальні результати та робити висновки на основі існуючих фізичних теорій і пропонувати фізичну модель довготривалої релаксації.

Досліджувані зразки сегнетоелектричної кераміки були отримані по традиційній керамічній технології. Це дозволило пояснювати отримані експериментальні результати не особливістю окремого зразка, а в цілому для усіх досліджуваних зразків. Використання ряду зразків з різних ділянок фазової діаграми твердих розчинів $Pb(Zr,Ti)O_3$ (тетрагональної, морфотропної, ромбоєдричної) дозволило узагальнити отримані результати стосовно наявності інтервалу температур і електричних полів, в яких відбувається необоротна зміна поляризованого стану.

Отримані наступні наукові результати:

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. Це експериментально показано на прикладі релаксації діелектричної проникності сегнетокераміки $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ після припинення 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 ромбоєдричною.

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.

Модель отримала підтвердження в проведених експериментах, в яких зовнішніми збудженнями були електричне поле, температура, одноосне механічне стиснення. Показано, що фізичну суть довготривалої релаксації післядії в сегнетокерамічних зразках можна пов'язати з утворенням заряджених кисневих вакансій (F^+ - і F^0 -центрів) і їх наступною релаксацією.

Крім того, в результаті аналізу петель діелектричного гістерезису зразків $Pb(Zr,Ti)O_3$ визначено питому енергію $W_{кр}$ початку розупорядкування доменної структури в критичному полі $E_{кр}$. Вона має лінійну залежність від вмісту іонів цирконію – мінімальна в ромбоєдричній області, максимальна в тетрагональній. Критичну енергію $W_{кр}$ можна ототожнювати з енергією відриву доменної стінки від дефекту.

Проведено аналіз отриманих залежностей $P-E$, $W-P$, використовуючи термодинамічний потенціал сегнетоелектричного кристалу. Отримані експериментальні результати знаходяться у відповідності до термодинамічної теорії фазових переходів II роду.

Проведено термодинамічний аналіз температурної залежності залишкової поляризації $P(T)$ методами феноменологічної теорії фазових переходів II роду. Встановлено відхилення експериментальної залежності $P(T)$ від теоретичної в інтервалі температур $T_{кр} < T < T_C$, що пояснюється внеском доменної поляризації у загальну поляризацію сегнетоелектрика.

Результати, отримані в ході виконання дисертаційної роботи, розширюють уявлення про фізичні процеси, що протікають у сегнетоелектричних керамічних

(п'єзоелектричних) матеріалах після припинення зовнішніх впливів.

Логарифмічний закон релаксації, який задовільно описує експериментальні дані, дозволяє прогнозувати поведінку властивостей зразків у процесі старіння.

Визначення граничних амплітуд, які поділяють оборотні – необоротні зміни властивостей, дозволяє збільшити термін експлуатації п'єзокерамічних матеріалів в складі радіоелектронної апаратури.

Запропонований в роботі механізм довготривалої релаксації післядії дозволяє проводити цілеспрямований пошук нових високоефективних сегнетоелектричних п'єзокерамічних матеріалів.

Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів (Розділ 1 «Нелінійні і релаксаційні процеси у сегнетоелектрика (огляд літератури)»; Розділ 2 «Експериментальна частина»; Розділ 3 «Довготривала релаксація в п'єзокераміці $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$. Лінійні оборотні процеси»; Розділ 4 «Нелінійність релаксаційних характеристик і структурні зміни, спричинені температурним відпалом»; Розділ 5. «Нелінійність релаксаційних характеристик, структурні зміни, які викликані електричним полем»), загальних висновків, списку використаних літературних 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 літературних джерел містить 153 найменувань.

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 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 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.

Remain not yet fully studied the causes nonlinear behavior characteristics of ceramic ferroelectrics by changing the external thermodynamic conditions, be it temperature, pressure, electric field. Well-known phenomena of nonlinearity are, for example, the dependence of piezodeformation, mechanical quality factor, resonant frequency, elastic coefficients on the amplitude of the excitable electric field of resonant frequency; the effect of mechanical pressure (uniaxial, hydrostatic) on the position of the Curie point T_C ; dependence of piezoresonant characteristics on temperature. In the study of these dependences, attention is drawn, as a rule, mainly to the change of properties in the process of application of thermodynamic conditions. The measurements carried out in this case are often one-sided in nature, observe the influence of individual characteristics (temperature, electrical voltage, mechanical pressure).

Consideration of these tasks is important both from a fundamental and practical point of view, because ferroceramic elements are used in a large number of devices that operate in the mode of alternating external and internal loads. These a piezotransformers, piezoelectric filters, piezoelectric motors, acoustic noise sensors, liquid and gas flow sensors, a wide range of medical equipment, and others.

The following tasks were performed in the dissertation:

1. We studied the relaxation of properties after the cessation of influence on the piezoelectric elements of temperature, electric field, mechanical compression at their amplitudes, which lead to reversible and irreversible changes in properties (linear and nonlinear modes). Identified general laws relaxation properties that are found in all types of external influence.

2. The limiting amplitudes of external influences (temperature, constant electric field), which lead to nonlinear features of the behavior of piezoelectric elements, their connection with the position of the solid solution on the phase diagram, were determined. Possible mechanisms leading to nonlinear features of the relaxation aftereffect have been elucidated.

3. The dependence of the relaxation processes of the aftereffect and their features on the position of the solid solution on the phase diagram of solid solutions of lead zirconate-titanate was established.

4. The effect of the degree ferroelectric rigidity was determined of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ceramics on the basic regularities of relaxation processes (relaxation equation coefficients) was established.

5. The connection of nonlinear behavior of relaxation characteristics (relaxation rate) of piezoceramics $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ after cessation of influences of external factors with structural changes was determined, namely:

- conducted research on the influence of external factors (temperature annealing, constant electric field of different amplitudes) on the relative change of X-ray spectra and domain structure after returning the samples to equilibrium;

- analyzed the results obtained in terms of instability of macroscopic polarization and the domain structure of ferroceramics to external influences depending on the position of the samples on the phase diagram.

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.

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. The studied samples of ferroelectric ceramics were obtained by traditional ceramic technology. This allowed us to explain the obtained experimental results not by the peculiarity of an individual sample, but in general for all studied samples. The use of a number of samples from different parts of the phase diagram of solid solutions of $Pb(Zr,Ti)O_3$ (tetragonal, morphotropic, rhombohedral) allowed to generalize the obtained results regarding the presence of temperature range and electric fields in which there is an irreversible change of polarized state.

The following scientific results were obtained:

1. The study of relaxation of properties after cessation of influence on the piezoelectric elements of temperature, electric field, mechanical compression at their amplitudes. The general regularities of relaxation of properties which are shown at all types of external influence are found out.

They further developed the notion that relaxation in polycrystalline ferroelectric materials occurs according to the logarithmic law. This is experimentally shown by the example of the relaxation of the dielectric constant of ferroelectric ceramics $Pb(Zr,Ti)O_3$ after the action of temperature, electric field, mechanical stress. Such behavior is possible in the presence of a spectrum of relaxation times in polycrystalline $Pb(Zr,Ti)O_3$ solid solutions containing structural defects with different activation energies.

2. For the first time, it is determined that after the termination of partial repolarization by a constant electric field and depolarization by heating, the relaxation rate of the dielectric constant has a maximum value at the values of the field and temperature (E_{cr} and T_{cr}), which are below the coercive field and temperature Curie points, respectively ($E_{cr} < E_c$, $T_{cr} < T_C$). The field E_{cr} and temperature T_{cr} are the limits for reversible processes. Irreversible repolarization and depolarization of the sample occur in the intervals of the fields $E_c - E_{cr}$ and of the temperatures $T_C - T_{cr}$ – in the process of relaxation the dielectric constant does not return to its initial value, thus changing the domain structure.

3. It is shown for the first time that intervals $E_c - E_{cr}$ and $T_C - T_{cr}$ increase during the transition from the rhombohedral region of the phase diagram of solid solutions of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ to tetragonal, which is explained by the higher values of the homogeneous deformation parameter of the tetragonal structure in comparison with the rhombohedral structure.

4. It is shown that the nonlinear dependence of relaxation characteristics of piezoelectric ceramics on the basis of the $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ on the impact amplitude is determined by the restructuring of the domain structure.

5. A model of the mechanism of long-term relaxation, based on the change in the charge state of defects in the crystal lattice (oxygen vacancies V_O), which occurs in the following stages, is developed:

- reduction of residual polarization and allocation of uncompensated charge on the surface in the course of external actions, formation of F -centers (charged oxygen vacancies) by the mechanism: $V_O + \bar{e} \rightarrow F^+$, $V_O + 2\bar{e} \rightarrow F^0$;

- disturbance of the electrical balance, which was before the excitation, and generation of an electric field, which is directed against polarization, by a new distribution of charges;

- reversed long-term transition after termination of external action of excited states in the scheme $F^+ \rightarrow V_O + \bar{e}$, $F^0 \rightarrow V_O + 2\bar{e}$ and caused by long-term relaxation of the piezoelectric sample to the ground state.

The model was confirmed in the experiments in which the external excitations

were electric field, temperature, one-axial mechanical load. It is shown that the physical essence of long-term relaxation of aftereffect in ferroelectric ceramics samples can be related to the formation of F^+ - and F^0 -centres (charged oxygen vacancies) and their subsequent relaxation.

In addition, as a result of the analysis of the dielectric hysteresis loops of the $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 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 results obtained during the dissertation work expand the understanding of physical processes occurring in ferroelectric piezoceramic materials after the cessation of external influences.

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-time relaxation of the aftereffect proposed in the paper allows a targeted search for new highly efficient ferroelectric piezoceramic materials.

The dissertation consists of an introduction, 5 sections (Section 1 «Nonlinear and relaxation processes in ferroelectrics (literature review)»; Section 2 «Experimental

part»; Section 3 «Long-term relaxation in piezoceramics Pb (Zr,Ti)O₃. Linear reversible processes»; Section 4 «Nonlinearity of relaxation characteristics and structural changes caused by temperature annealing»; Section 5. «Nonlinearity of relaxation characteristics, structural changes caused by electric field»), general conclusions, a list of references and an appendix. The volume of the general text of the dissertation is 166 pages (6.3 p.s.), of which the main text is 125 pages (4.5 p.s.). The work is illustrated with 3 tables and 76 figures. The list of used literature sources contains 153 titles.

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

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). (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзорезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків).
2. **Кузенко, Д.В.**, Ищук, В.М., Бажин, А.И., Спиридонов, 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). (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзорезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків).
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). (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзорезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків).
4. **Кузенко, Д.В.**, Ищук, В.М., Бажин, А.И., Спиридонов, 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). (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзорезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків).

публікації у наукових фахових виданнях України:

5. **Кузенко, Д.В.**, Бажин, А.И., 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). (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзореzonансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків).

*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). (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзореzonансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків).
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). (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзореzonансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків).
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). (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзореzonансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків).
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).
(Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

10. **Кузенко, Д.В.,** Дорофеева, В.В., Гусакова, Л.Г., Спиридонов, 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. (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзорезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків). 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 «Реактивелектрон» НАН Украины, Донецк, 19–21 октября 2009 г. (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзорезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків). 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. (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзрезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків). 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. (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзрезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків). 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. (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзрезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків). 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. (Особистий внесок

- здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзрезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків). 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. (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзрезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків). 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: Тезиси докладов XXII Международной научной конференции «Релаксационные явления в твердых телах», Воронежский государственный технический университет, Воронеж, 14–17 сентября 2010 г. (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзрезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків). 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: Тезиси докладов II Международной научно-технической конференции «Функциональные и конструкционные материалы», НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины, Донецк, 5–16 ноября 2011 г. (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзрезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків). 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: Тезиси докладов XIX Всероссийской конференции по физике

сегнетоэлектриков, Российский технологический университет МИРЭА, Москва, 20–23 июня 2011 г. (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзорезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків). Форма участі – очна.

21. **Кузенко, Д.В.**, Ищук, В.М., Бажин, А.И., Спиридонов, Н.А.: Релаксационные процессы последствия 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). (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзорезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків).

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). (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзорезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків).
23. **Кузенко, Д.В.**, Ищук, В.М., Бажин, А.И., Спиридонов, Н.А.: Особенности релаксационных процессов в керамике $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ вблизи точки переполяризации. Ученые записки Таврического национального университета имени В. И. Вернадского Серія «Физика». **22(61)** (1), 149–156 (2009). (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзорезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків).
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). (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзореzonансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків).
25. **Кузенко, Д.В.**, Бажин, А.И., Кисель, Н.Г., Дорофеева, В.В., Спиридонов, Н.А.: Релаксация свойств и структурные изменения в пьезокерамике $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ после электрической реполяризации. Вісник Донецького національного університету. Серія А: Природничі науки. (2), 84–88 (2011). (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзореzonансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків).
26. **Кузенко, Д.В.**, Бажин, А.И., Кисель, Н.Г., Дорофеева, В.В., Спиридонов, Н.А.: Релаксация свойств и структурные изменения в пьезокерамике $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ после отжига. Вісник Донецького національного університету. Серія А: Природничі науки. (1), 119–122 (2012). (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзореzonансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	24
ВСТУП.....	25
РОЗДІЛ 1 НЕЛІНІЙНІ І РЕЛАКСАЦІЙНІ ПРОЦЕСИ У СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКАХ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)	33
1.1 Тверді розчини цирконату-титанату свинцю	33
1.2 Релаксаційні процеси в сегнетоелектричних кристалах і кераміках (старіння і кріп властивостей).....	38
1.3 Доменні переключення, викликані зовнішніми впливами	47
Висновки до розділу 1. Вибір напрямків досліджень і постановка задач дисертаційної роботи	56
РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	58
2.1 Методика отримання зразків – п’єзоелектричних елементів.....	58
2.1.1 Методика отримання керамічних (полікристалічних) зразків	58
2.1.2 Методика поляризації керамічних елементів	60
2.2 Методики проведення експериментів.....	60
2.2.1 Вимірювання поляризації.	61
2.2.2 Дослідження структури методом рентгенівської дифракції.	62
2.2.3 Дослідження структури методом електронної мікроскопії.....	62
2.2.4 Діелектричні вимірювання.....	63
2.2.4.1 Діелектричні вимірювання при кімнатній температурі.....	63
2.2.4.2 Температурні діелектричні вимірювання.....	64
2.2.5 Вимірювання п’єзоелектричних характеристик	64
2.2.5.1 Вимірювання п’єзорезонансних властивостей	64
2.2.5.2 Вимірювання п’єзомодуля d_{33} статичним методом	66
2.2.6 Вимірювання температурної залежності поляризації.....	67
2.2.7 Здійснення зовнішніх впливів на п’єзоелектричні елементи.....	67
2.2.7.1 Температурний вплив.....	67
2.2.7.2 Одноосний механічний вплив.	68
2.2.7.3 Вплив постійного електричного поля.....	68

	22
Висновки до розділу 2	68
РОЗДІЛ 3 ДОВГОТРИВАЛА РЕЛАКСАЦІЯ В П'ЄЗОКЕРАМІЦІ $Pb(Zr,Ti)O_3$. ЛІНІЙНІ ОБОРОТНІ ПРОЦЕСИ.....	69
3.1 Поведінка резонансних частот в процесі релаксації	70
3.2 Поведінка діелектричної проникності при довготривалій релаксації.....	77
3.3 Модель механізму довготривалої релаксації післядії	80
Висновки до розділу 3	86
РОЗДІЛ 4 НЕЛІНІЙНІСТЬ РЕЛАКСАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК І СТРУКТУРНІ ЗМІНИ, СПРИЧИНЕНІ ТЕМПЕРАТУРНИМ ВІДПАЛОМ	87
4.1 Нелінійність залежностей швидкості релаксації	87
4.2 Довготривала релаксація після комплексного впливу електричного поля і нагріву	95
4.3 Залежності критичної температури від положення твердого розчину на фазовій діаграмі.....	97
4.4 Зміна структури після відпалу при критичній температурі	99
4.5 Термодинамічне дослідження температурної залежності залишкової поляризації	103
Висновки до розділу 4	108
РОЗДІЛ 5 НЕЛІНІЙНІСТЬ РЕЛАКСАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК, СТРУКТУРНІ ЗМІНИ, ЯКІ ВИКЛИКАНІ ЕЛЕКТРИЧНИМ ПОЛЕМ.....	110
5.1 Нелінійність швидкості релаксації після впливу електричного поля	110
5.2 Вплив поляризації зразків на релаксаційні процеси	114
5.3 Вплив ступеня сегнетожорсткості на релаксаційні процеси.....	115
5.4 Вплив часу реполяризації на фізичні процеси релаксації	118
5.5 Залежність коерцитивних і критичних полів від положення твердого розчину на фазовій діаграмі.....	122
5.6 Зміна структури і властивостей зразків після впливу поля критичної напруженості	126
5.7 Критична енергія доменної перебудови	132
Висновки до розділу 5	140

ВИСНОВКИ.....	141
ПРИМІТКИ	144
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	145
ДОДАТОК.....	160

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ЦТС – Цирконат-титанат свинцю;

ТР – Твердий розчин;

СЕ – Сегнетоелектрик;

АСЕ – Антисегнетоелектрик;

ДС – Доменні стінки;

СК – Сегнетокераміка;

ПЕ – П'єзоелемент;

Т – Тетрагональна фаза;

Ре – Ромбодрична фаза;

ОМП – Область морфотропного переходу;

М – Моноклінна фаза;

Пм – Псевдомоноклінна фаза;

СЖ – Сегнетожорстка кераміка;

СМ – Сегнетом'яка кераміка;

V_O – Киснева вакансія;

F^+ -центр – Киснева вакансія із одним захопленим електроном;

F^0 -центр – Киснева вакансія із двома захопленими електронами;

E_c – Коерцитивне поле;

$E_{кр}$ – Критичне поле;

T_C – Температура точки Кюрі;

$T_{кр}$ – Критична температура;

ε – Відносна діелектрична проникність;

P_s – Спонтанна поляризація;

P_r – Залишкова поляризація.

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження.

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 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 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.

Мета і завдання 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 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 відпалу, 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 у 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 стиснення – на властивості п'єзоелектричних керамічних матеріалів на основі твердих розчинів $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$; вплив температури, електричного поля, одноосного стиснення на релаксаційні процеси, які відбуваються після припинення дії цих впливів.

Методи дослідження. В якості основних методів дослідження в роботі використовували: вимір петель діелектричного гістерезису $P(E)$ за схемою Сойєра-Тауєра в квазістатичному режимі ($f = 2 \cdot 10^{-2}$ Гц); 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 PEM-106И); вимір діелектричних властивостей (ємність C , тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta$) на частоті 1 кГц при амплітуді вимірювального поля 4.3 В мостовим методом (E7-8); вимір п'єзорезонансних властивостей (f_r , f_a , $f_{r,3}$) методом пасивного чотиріполюсника; 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 були взяті низки твердих розчинів:

- $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($x = 0.45, 0.46, 0.48, 0.50, 0.51, 0.53, 0.54, 0.55, 0.56, 0.57, 0.58, 0.59, 0.60$; СЖ);
- $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ (СЖ, марка ЦТССТ-3);
- $(\text{Pb}_{0.86}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.04})(\text{Zr}_{0.555}\text{Ti}_{0.445})\text{O}_3$ (СМ, марка ЦТССТ-2);
- $(\text{Pb}_{0.8}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.1})(\text{Zr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44})\text{O}_3$ (СЖ, марка ЦТСтБС-3).

Наукова новизна отриманих результатів. В дисертаційній роботі експериментально вивчено особливості релаксаційної поведінки п'єзоелектричної кераміки по закінченні зовнішньої дії (сталого та змінного електричного поля, температурного відпалу, одноосного механічного стиснення).

Виходячи з поведінки параметрів процесу релаксації 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. Отримані наступні наукові результати:

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 $Pb(Zr,Ti)O_3$ в тетрагональну, що пояснюється більш високими значеннями однорідного параметру деформації тетрагональної структури у порівнянні з ромбоєдричною.

4. Вперше встановлено, що нелінійна залежність релаксаційних характеристик п'єзоелектричної кераміки на основі $Pb(Zr,Ti)O_3$ 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.

Особистий внесок здобувача. Робота виконана на кафедрі нанофізики Донецького національного університету Міністерства освіти і науки України. Представлені в дисертаційній роботі наукові результати були отримані здобувачем самостійно або за його безпосередньою участю. Здобувач спільно з керівником роботи сформулювали цілі та завдання роботи щодо вивчення нелінійних особливостей процесів у п'єзоелектричній кераміці та самостійно сформулював завдання роботи щодо дослідження релаксаційних процесів.

Здобувачем розроблено методи проведення досліджень для вирішення конкретних завдань роботи, проведено тлумачення і узагальнення експериментальних результатів, сформульовано всі висновки, а також виконано підготовку до опублікування наукових статей.

Експериментальні дослідження проведені автором самостійно. Виключенням є зйомка рентгенівських дифрактограм (їх виконав співробітник Науково-технологічного центру «Реактивелектрон» к.х.н. Кисіль М.Г.) та фотографій при мікроструктурних дослідженнях, проведених із застосуванням растрового електронного мікроскопа (їх виконали співробітники фізичного факультету ДонНУ: с.н.с. Ступак В.А., Старшинов І.М., Покінтелиця А.Є.). В обох випадках автору належать постановка задачі, опрацювання результатів і їх тлумачення, підготовка матеріалів для публікацій у фахових наукових виданнях.

В обговоренні отриманих результатів та плануванні експериментів приймали участь: науковий керівник д.ф.-м.н., проф. Бажин А.І., співробітники Науково-технологічного центру «Реактивелектрон» Національної академії наук України: д.ф.-м.н., пров.н.с. Іщук В.М., с.н.с. Спіридонів М.А., к.ф.-м.н., с.н.с. Хребтов А.О., співробітник фізичного факультету ДонНУ с.н.с. Ступак В.А.

Апробація результатів роботи. Основні результати дисертаційної роботи апробовані на науково-технологічній базі Науково-технологічного центру «Реактивелектрон» НАН 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 (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 ВКС-19 (Москва, 2011).

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана в Донецькому національному університеті імені В.Стуса МОН 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» (номер державної реєстрації 01070010669, 2007–2009 рр.).

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

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

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

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

Практичне значення одержаних 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 поділяють оборотні – необоротні зміни 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.

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). 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). Додатково відображають наукові результати дисертації 5 наукових праць.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел та додатку. Обсяг загального тексту дисертації складає 172 сторінки (6.6 д.а), з них основного тексту 125 сторінок (4.5 д.а.). Робота ілюстрована 3 таблицями та 76 рисунками. Список використаних джерел містить 153 найменувань.

РОЗДІЛ 1

НЕЛІНІЙНІ І РЕЛАКСАЦІЙНІ ПРОЦЕСИ У СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКАХ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

1.1 Тверді розчини цирконату-титанату свинцю

Сегнетоелектрична п'єзокераміка – один з найважливіших елементів великого класу функціональних матеріалів. Вона поєднує в собі властивості сегнето- і п'єзоелектриків, тобто володіє в деякій області температур і тисків спонтанною поляризацією, яка може бути переорієнтована зовнішнім електричним полем і механічною напругою, а також, враховуючи відсутність центру симетрії кристала, володіє прямим і зворотним п'єзоэффектом [1].

Практичного поширення отримала сегнетоп'єзокераміка на основі оксидного перовскітного сімейства $A^{II}B^{IV}O_3$, де в положеннях А і В можуть знаходитися декілька ізовалентних і/або неізовалентних іонів (Рис. 1.1). Наприклад: $PbTiO_3$, $PbZrO_3$, $BaTiO_3$, $KNbO_3$, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$. На даний час одними з найбільш досліджених сегнетоп'єзокерамік є тверді розчини на основі цирконату-титанату свинцю (ЦТС, PZT) – $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$. Радіуси іонів: $R(Zr^{4+}) = 0.82\text{Å}$, $R(Ti^{4+}) = 0.64\text{Å}$, $R(Pb^{2+}) = 1.26\text{Å}$, $R(O^{2-}) = 1.3\text{Å}$.

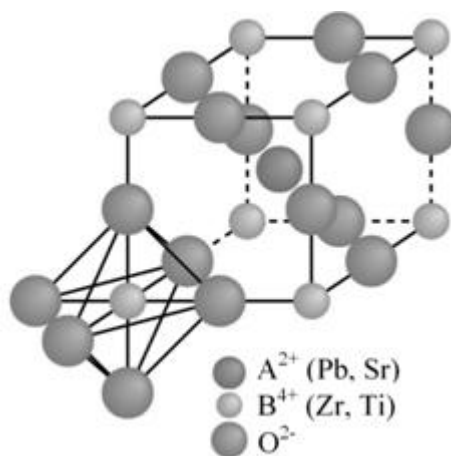


Рис. 1.1 Елементарна комірка перовскіту $A^{II}B^{IV}O_3$ [1]

У залежності від співвідношення в твердому розчині атомом Zr і Ti він може знаходитись в сегнето- або антисегнетоелектричній фазі, володіти тетрагональною (*T*), ромбоєдричною (*Pe*) симетрією або знаходиться в області морфотропного переходу (ОМП) – області співіснування двох фаз (*T* і *Pe*). Остання знаходиться в районі співвідношення $Zr/Ti = 52 \pm \delta / 48 \pm \delta$ і характеризується аномальною поведінкою багатьох властивостей (діелектричної проникності, залишкової поляризації, п'єзоелектричних модулів d_{ij} , коефіцієнтів електромеханічного зв'язку k_{ij}) (Рис. 1.2) [2].

Легуючі атоми, що вводяться в ЦТС, класифікуються як донорні, що призводять до сегнетом'яким властивостям, і акцепторні – призводять до сегнетожорстким властивостям у залежності від того вище або нижче їх валентність в порівнянні з валентністю іона який заміщається). Заміна Zr^{4+} або Ti^{4+} на тривалентний катіон (наприклад Fe^{3+}) створює кисневі вакансії, які утворюють так звані складні дефекти, які є для доменних стінок центром піннінгу [3-5]. Це – сегнетожорсткі легуючі добавки. Заміна Zr^{4+} або Ti^{4+} на п'ятивалентний катіон (наприклад Nb^{5+}) створює вакансії по свинцю і компенсує кисневі вакансії, збільшуючи рухливість доменних стінок [3, 6]. Це – сегнетом'які добавки.

Однак сьогодні залишаються не цілком вивченими причини нелінійної поведінки властивостей керамічних сегнетоелектриків при зміні зовнішніх термодинамічних умов, будь-то температура, тиск, електричне поле. Добре відомими проявами нелінійності є, наприклад, залежність п'єзодеформації, механічної добротності, резонансної частоти, пружних коефіцієнтів від амплітуди збудливого електричного поля резонансної частоти; вплив механічного тиску (одноосного, гідростатичного) на положення точки Кюрі T_C ; залежність п'єзорезонансних характеристик від температури. При дослідженні цих залежностей увагу привертають, як правило, переважно на зміну властивостей в процесі прикладання термодинамічних умов. Проведені при цьому вимірювання носять найчастіше односторонній характер, тобто спостерігають вплив окремо взятих характеристик (температура, електрична напруга, механічний тиск).

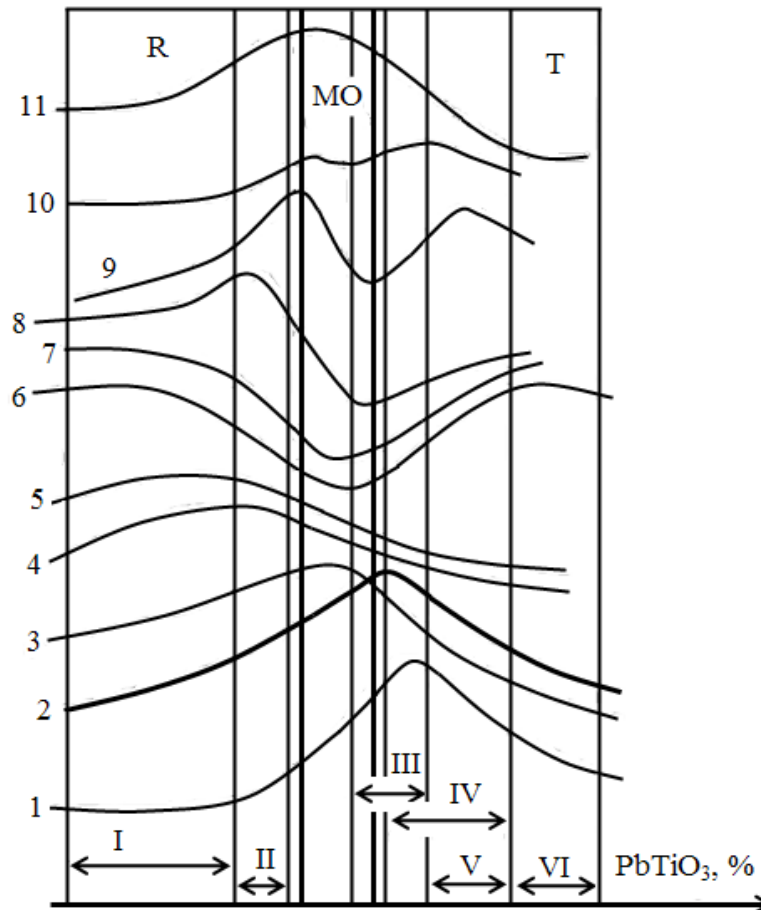


Рис. 1.2 Залежності параметрів твердих розчинів ЦТС від вмісту PbTiO_3

1 – діелектрична проникність поляризованих зразків $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$;

2 – п'єзоелектричний модуль d_{ij} ;

3 – коефіцієнт електромеханічного зв'язку K_{ij} ;

4 – п'єзочутливість g_{ij} ;

5 – пірокоефіцієнт γ ;

6 – механічна добротність Q_m ;

7 – механічна добротність затиснутого зразка Q_m^σ ; 8 – $K_{ij}^2 \cdot Q_m^\sigma$;

9, 10 – $K_{ij}^2 \cdot Q_m^\sigma \varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ для зразків середньої і високої сегнетожорсткості відповідно;

11 – температурна стабільність резонансної частоти $\delta f_r/f_r$ в інтервалі $-60 \div +85^\circ\text{C}$;

I–VI – області різних поєднань параметрів;

T – тетрагональна фаза;

R – ромбодрична фаза;

МО – морфотропна область [2]

Фазова діаграма твердого розчину $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ в координатах «склад-температура» (x - T) приведена на Рис. 1.3.

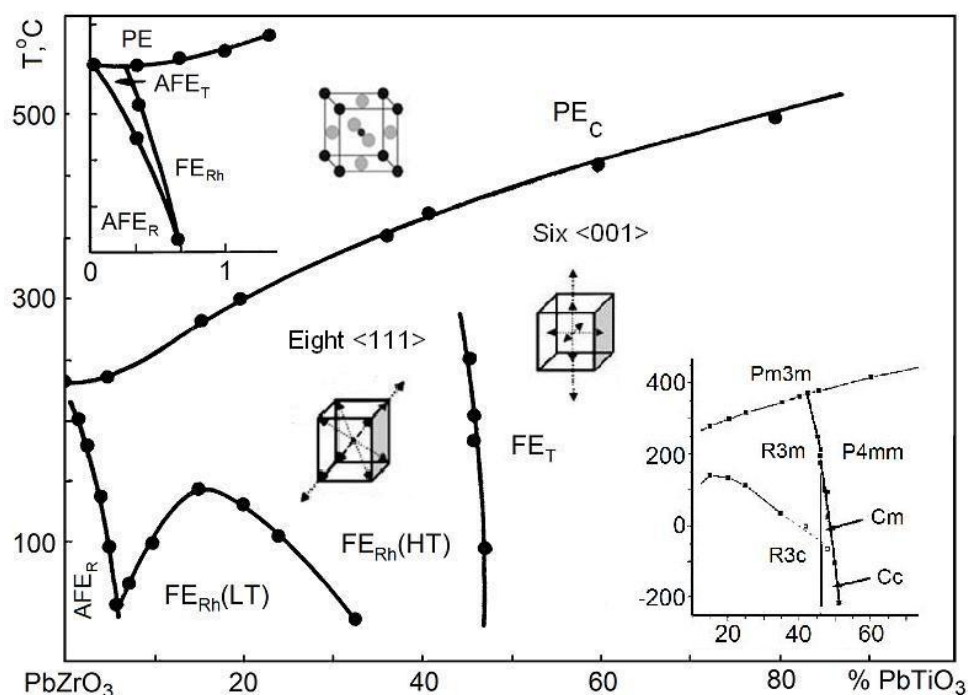


Рис. 1.3 Діаграма фазових станів твердих розчинів $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ [6].

На вставці уточнена частина діаграми поблизу морфотропної області [7]

Представлена в [6] фазова діаграма залишалася загальноприйнятою на протязі чверті століття, аж до експериментального виявлення в морфотропній області крім тетрагональної (T) і ромбоєдричної (Pe) фаз проміжної моноклінної фази (M) [8].

Цирконат-титанат свинцю – один з найбільш вивчених і технологічно застосовуваних п'єзокерамічних матеріалів. У морфотропній області, де співіснують тетрагональна і ромбоєдричні фази, властивості стають максимальними [9]. Це пов'язується також з появою моноклінної фази [10].

Необхідно відзначити, в морфотропній області нелегованих ЦТС виявлені домени нанометрового розміру [11].

В електричному полі в зразках морфотропного складу $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.535}\text{Ti}_{0.465})\text{O}_3$ початкова структура тетрагональних мікро- і нанодоменів оборотно

перетворюється в ромбоєдричні мікродомени при високій напрузі. Показано, що цей матеріал проявляє діелектричну релаксацію нижче температури формування структури нанодоменів [12].

Морфотропний ЦТС показує велику деформацію в електричному полі в порівнянні з тетрагональною ($P4mm$) і ромбоєдричною фазою ($R3m$) [13]. Такі властивості були пояснені існуванням моноклінної фази, в якій обертання вектора поляризації можливо у площині (110) [14].

Стабільність співіснування тетрагональних мікродоменів і ромбоєдричних наноструктур в ЦТС передбачена розрахунковими дослідженнями [15].

Температура утворення нанодоменів корелює з температурою Бернса [16].

Виявлено дві критичні точки при $x = 0.22$ і 0.55 , де відбувається зміна роду (характеру) фазового переходу [7, 17]. У цих роботах визначено інтервал змішаного стану, де спостерігається ФП як першого так і другого роду $0.45 < x < 0.5$. Поява змішаного стану зрозуміла, якщо врахувати, що в системі ЦТС не утворюється структура з рівномірним розподілом атомів Zr та Ti по октаєдричним позиціям, а наявні області, збагачені або Zr, або Ti. У перших сегнетоактивний іон Pb зміщується вздовж напрямку (110) (Pe - і M фази), у других – уздовж (100) (T -фаза). Зі зміною відношення Ti/Zr змінюється кількість атомів Pb, зміщених у вказаних напрямках. Характер ФП у морфотропній області залежить від розміру і розташування в об'ємі зразка областей, багатих Zr або Ti, що неможливо регламентувати в процесі виготовлення сегнетокераміки.

Особливості системи ЦТС полягають в наявності на x - T діаграмі трифазної точки, що лежить на лінії ФП другого роду, в якій межують високотемпературна (кубічна) фаза з фазами нижчої симетрії – Pe і T , що відповідає висновкам термодинамічного аналізу [18], а також двох критичних точок ($x = 0.22$ і 0.55), між якими розташована трифазна точка [7, 17, 19].

Проміжна фаза (моноклінна) грає важливу роль в формуванні максимумів електрофізичних властивостей твердих розчинів з морфотропної області, що було показано для трикомпонентної системи на основі ЦТС: $0.98Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3 - 0.02Pb(Nb_{1/2}Bi_{1/2})O_3$ [20].

1.2 Релаксаційні процеси в сегнетоелектричних кристалах і кераміках (старіння і кріп властивостей)

Серед нелінійних явищ в полікристалічних матеріалах, спричинених зовнішніми впливами (електричними, тепловими, механічними), релаксаційні процеси займають важливе місце. Серед останніх можна виділити наступні: старіння, втома, кріп властивостей.

Численні дослідження вказують на залежність електропровідності кисневооктаедричних СЕ від часу; при незмінній величині поля електропровідність таких СЕ зростає і через деякий час СЕ пробивається. Подібного роду явища отримали в літературі назву ефекту старіння [6].

Особливості старіння полягають в наступному: старіння вельми незначне при малих полях і невисоких температурах; при підвищенні як поля, так і температури електропровідність може зрости на кілька порядків. Однак існує якась температурна межа, вище якої старіння не спостерігається. Старіння електропровідності пов'язується з кисневим дефіцитом [21].

Механізм старіння можна легко зрозуміти, якщо врахувати, що донорні рівні, що утворилися внаслідок кисневого дефіциту структури, в більшій чи меншій мірі (залежно від ступеня цього кисневого дефіциту) залишаються порожніми, незаповненими електронами (за виключенням того випадку, коли ступінь відновлення перевищує $10^{-3} - 10^{-2} \%$, тобто настає виродження).

Процеси повільного спадання струму з часом в ряді СЕ (тригліцинсульфат (ТГС), сегнетова сіль, BaTiO_3) обумовлені практично цілком процесами повільної переорієнтації доменів. У загальному випадку накопичення об'ємного заряду може мати різний характер:

- 1) явно виражена неоднорідність (наприклад, двошаровий діелектрик); заряд накопичується на поверхні розділу двох шарів;
- 2) об'ємний заряд розподілений по всій товщі діелектриків;
- 3) об'ємний заряд утворений накопиченням іонів домішки в тонких приелектродних шарах;

4) накопичення заряду пов'язане з тим, що біля одного або двох електродів утворюються шари з низькою електропровідністю внаслідок хімічних змін речовини (формовка) [21].

Старіння або зміна діелектричної проникності ϵ і тангенса кута діелектричних втрат $tg\delta$ спостерігається в багатьох полярних матеріалах. Воно проявляється в експоненціальному спаді ϵ і зростанні $tg\delta$ з часом і обумовлено, перш за все, процесом релаксації механічних напружень, існуючих в обсязі матеріалу, на думку авторів роботи [22]. У разі сегнетоелектрика старіння пов'язане також з процесами екранування доменів просторовим зарядом. Ефекти старіння більш помітні в кераміках, схильних до утворення напружених структур, ніж в монокристалах. Ефекти старіння в полярних кераміках можуть бути також обумовлені міграцією кисневих вакансій під дією прикладеного постійного поля, як було зазначено вище. Цей процес можна придушити шляхом введення в кераміку іонів високої валентності, що приводить до зниження кількості кисневих вакансій [6].

Експериментальні результати спостереження процесів старіння досить численні і суперечливі. Однак на їх основі автори наукової праці [22] роблять деякі загальні висновки:

- а) ефекти старіння залежать від конкретного матеріалу;
- б) часто визначальну роль грає матеріал використовуваних електродів;
- в) ступінь старіння за один цикл переполаризації різко зростає із збільшенням амплітуди прикладеного поля;
- г) у багатьох монокристалах старіння проявляється лише при малій частоті проходження імпульсів поля протилежної полярності.

Можна виділити три основні чинники, що визначають старіння. Перший з них – вплив електродів. Наприклад, при роботі з деякими матеріалами, особливо кераміки, виявлено, що при використанні в якості електродів срібної пасти іони срібла мігрують в обсяг матеріалу, приводячи до певних хімічних змін діелектричного матеріалу і в результаті – до зменшення величини об'єму, що перемикається [23].

По-друге, старіння може бути пов'язано з мікророзтріскуванням, яке обумовлене виникненням в кристалі істотних механічних напружень в процесі перемикавання. Цей тип старіння має місце незалежно від частоти проходження імпульсів. Мікророзтріскування призводить до неоднорідного розподілу поля в об'ємі і (або) на поверхні кристала. У результаті цього в міру збільшення числа мікротріщин величина об'єму, який переключився, зменшується. Мікророзтріскування більш характерно для керамік, ніж для монокристалів.

По-третє, в процесі старіння, які спостерігаються, можуть давати внесок деякі загальні фізичні явища. Сутність пояснення зводиться до наступного. Зарядова компенсація дивергенції поляризації, яка існує в процесі перемикавання на доменній стінці, яка рухається, призводить до появи в об'ємі сегнетоелектрика областей просторового заряду. Цей заряд «блокує» в процесі часткового перемикавання окремі домени і певні області, які є потенційними центрами нових доменів, що зароджуються; в результаті цього відбувається зменшення частки об'єму, який перемикається. Таке якісне пояснення знаходить численні експериментальні підтвердження. Наприклад, згадану вище залежність старіння від частоти проходження імпульсів можна пояснити тим, що для формування стійкого просторового заряду необхідно, щоб інтервал між імпульсами перевищував час діелектричної релаксації. Придушення ефектів старіння шляхом використання рідких електродів пояснюється тим, що матеріал рідкого електрода (LiCl) є іонним провідником, тобто не є джерелом інжекції заряду в об'єм. Неоднорідність розподілу дислокацій в об'ємі і неоднорідні поверхневі умови призводять до хаотичного розподілу просторового заряду в обсязі, що обумовлює розкид експериментальних результатів дослідження процесів старіння в різних кристалах і навіть в різних зразках одного і того ж матеріалу.

Виявлено, що в «зістарених» монокристалах BaTiO_3 містяться домени, які не проросли через обсяг кристала, що може бути наслідком існування в обсязі локалізованих ділянок просторового заряду [24]. У деяких випадках, коли старіння сталося в результаті подачі на зразок польових імпульсів з малою частотою проходження, матеріал може бути повернутий в початковий стан (тобто

збільшується відсоток об'єму, який переключається) шляхом подачі цуга біполярних імпульсів, які подаються безперервно один за одним. Мабуть, такий польовий вплив приводить до «розгойдування» локалізованого просторового заряду і подальшого звільнення «заблокованих доменів».

Для керамічних зразків BaTiO_3 експериментально визначена часова залежність старіння діелектричної проникності і діелектричних втрат після охолодження від температури відпалу або температури вживання електродів:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon(0) - m \cdot \lg(t), \quad (1.1)$$

де $\varepsilon(t)$ – діелектрична проникності і t – час, який пройшов після охолодження [6].

У параелектричному стані сегнетоелектрик також проявляє ефект старіння. В роботі [25] наведено ефект старіння в параелектричній фазі для кераміки $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$, легованої Mn (Mn^{3+} – акцепторна добавка, приводить до утворення кисневих вакансій і зарядним компенсаціям). У параелектричній фазі відбувається збільшення діелектричної проникності і зменшення діелектричних втрат з часом. Цей ефект існує тільки в зразках, які легуються акцепторними іонами, і не спостерігається в нелегованих. Кінетика параелектричного старіння є простою функцією релаксації з енергією активації 0.43 еВ. Передбачається, що причиною параелектричного старіння є міграція кисневих вакансій, як і в разі сегнетоелектричного старіння.

Релаксація діелектричної проникності описується експоненціальною функцією

$$\varepsilon(t) - \varepsilon(0) = A \cdot (1 - \exp(-t/t_0)), \quad (1.2)$$

де $A = \varepsilon(\infty) - \varepsilon(0)$, t_0 – час релаксації. Старіння також пов'язується зі стабілізацією доменної структури [26-34].

Реальні полікристалічні матеріали – сильно неоднорідні матеріали. Області неоднорідності у них – доменні стінки, що мають множину метастабільних станів, відокремлених один від одного і від основного рівноважного стану великими енергетичними бар'єрами через дефекти. Зовнішнє електричне поле зменшує бар'єри і прискорює перебудову доменної структури. У полях, більших за коерцитивні, бар'єри зникають і процес йде лавиноподібно. Швидкі процеси

еволюції доменної структури в СЕ (переполаризація) досліджені досить детально [35]. Згідно із загальними уявленнями про поведінку доменної стінки в середовищі з дефектами розмір зростаючого зародка при повільній релаксації може зростати з часом за логарифмічним законом [36], або як деяка ступінь логарифму часу [37]. Логарифмічний закон для еволюції нерівноважної квазідоменної (солітонної) структури експериментально дійсно був виявлений діелектричними методами у кристалах Rb_2ZnCl_4 [38]. Логарифмічний закон, однак, не виконується при повільній еволюції звичайної доменної структури в СЕ: для кристала ТГС встановлено, що вона, слідує гіперболічному закону і функція розподілу часів релаксації має «колоколоподібну» форму [39]. Встановлено, що в процесі деполаризації після виключення електричного поля для кристалів Rb_2ZnCl_4 залежність поляризації від часу має вигляд

$$y(t) = \Delta P(t) / (P_s - P_0) = \int f(\tau) \exp(-t/\tau) d\tau, \quad (1.3)$$

$\Delta P(t) = P_s - P_0(t)$, P_0 – поляризація при $t = 0$, $\int f(\tau) d\tau = 1$, $f(\tau)$ – функція розподілу часів релаксації τ і представлена на Рис. 1.4 [39].

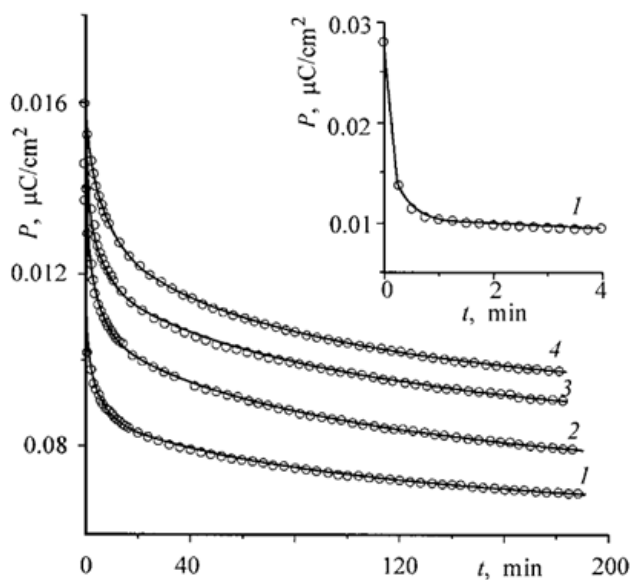


Рис. 1.4 Процес деполаризації кристалів Rb_2ZnCl_4 після відключення поля $E=400$ (1), 600 (2), 800 (3), 1000 (4), В/мм, на вставці – початкова ділянка процесу, $t_0 = 1$ хв [39]

Трансформація доменної структури реального кристала в електричному полі є складним процесом, що протікає при сильній взаємодії зародків, що мають спонтанну поляризацію P_s , яка збігається за напрямком з полем. Енергія утворення нових зародків і весь енергетичний спектр бар'єрів (спектр часів релаксації) для метастабільних станів структури при цьому безперервно змінюється, і в процес релаксації послідовно включаються різні ділянки кристала, між якими існує кореляція – послідовна релаксація [40].

У роботах [41, 42] досліджена повільна поляризація СЕ в слабкому електричному полі на прикладі кристалів триглицинсульфата з різним станом доменної структури і поверхні. Показано, що за умови малої зміни «ступеня метастабільності» структури, зміна поляризації ΔP з часом слідує закону:

$$\Delta P = C / (1 + t/a)^n, \quad (1.4)$$

де параметри C , a , n залежать від стану структури і поверхні.

Феноменологічний опис процесу релаксації, в основі якого знаходиться уявлення про термоактиваційний механізм руху доменних стінок через енергетичні бар'єри, створювані неоднорідностями, запропоновано в роботі [39].

Велика увага приділяється неоднорідним системам з безладом, фізичні властивості яких нагадують властивості «спінового скла» (розбавлені магнітні сплави). Такими є солітонні структури неспіврозмірних фаз або доменні структури реальних, що містять дефекти, кристалів з фазовими переходами. Вони мають безліч метастабільних станів, розділених великими енергетичними бар'єрами. При температурах, відмінних від нуля, перехід між різними станами через бар'єри може здійснюватися по термоактиваційному механізму з експоненціально великими характерними часами релаксації.

Релаксація нерівноважної солітонної решітки в неспіврозмірних фазах СЕ експериментально досліджувалася в працях [43–48]. Для еволюції періоду решітки l і діелектричної проникності ε з часом t пропонується закон:

$$l \sim \varepsilon \sim \exp(- (t/\tau)^{1/2}), \quad (1.5)$$

де τ – час релаксації [44, 45].

На великих часах пропонується закон

$$l \sim \varepsilon \sim (\ln(t))^{-1}, \quad (1.6)$$

який впливає з теорії [49] для моделі термоактиваційного зростання солітонів [44-46]. Найбільш інформативні початкові стадії релаксації ε і показано, що ε і l в широкому інтервалі t релаксують по логарифмічному закону, що збігається якісно з висновком теорії [37].

В [50] досліджено довготривалу релаксацію поляризації в шаруватій кераміці $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_2\text{Nb}_4\text{O}_{27}$ і $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{27}$ при різній передісторії (Рис. 1.5).

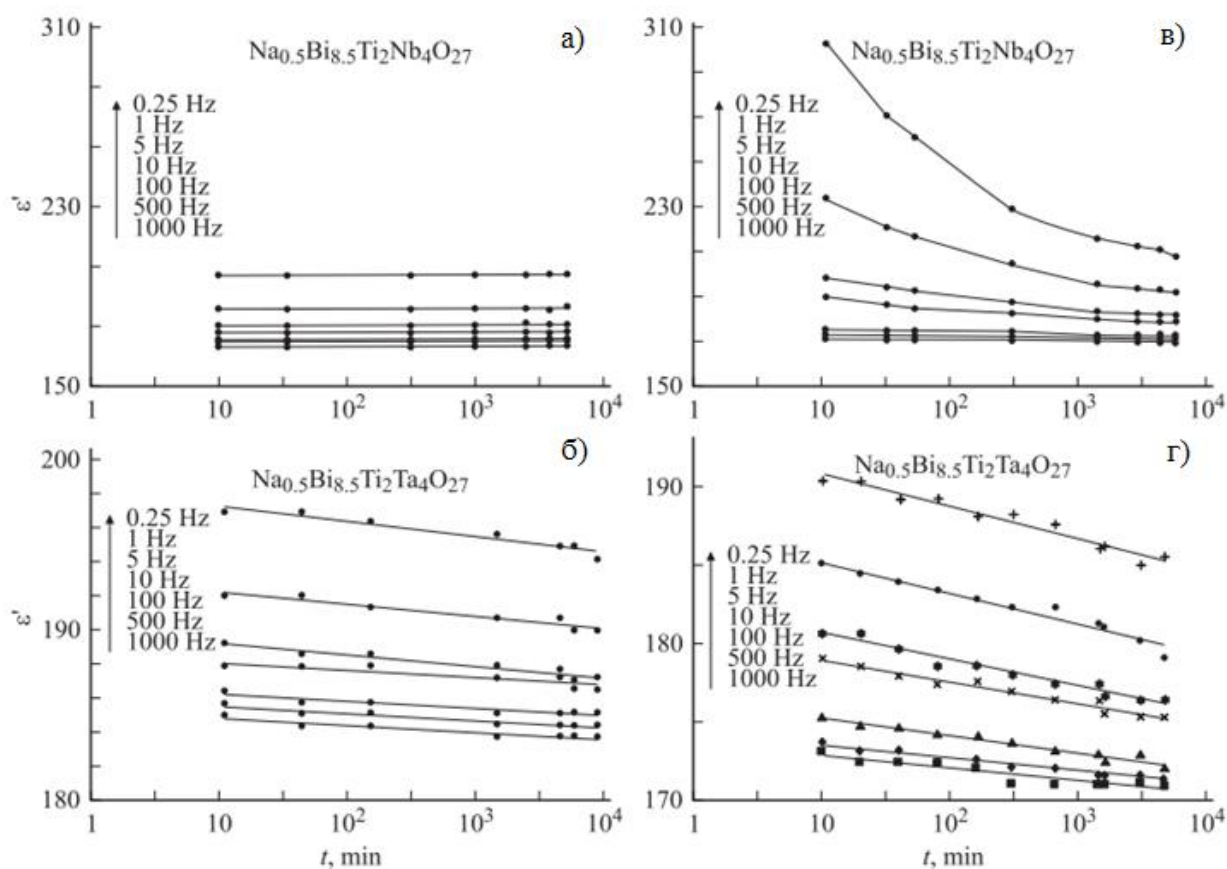


Рис. 1.5 Часові залежності $\varepsilon'(t)$ при постійній температурі (а, б) після охолодження від високих температур (в, г) кераміки $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_2\text{Nb}_4\text{O}_{27}$ (а, в) і $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{27}$ (б, г) [50]

Встановлено, що в $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_2\text{Nb}_4\text{O}_{27}$ і $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{27}$ у залежності від режиму вимірювань, що включають в себе нагрів або охолодження до

досліджуваної температурної точки T_a , і змінюється тип тимчасової залежності $\varepsilon(t)$, яка описує діелектричне старіння матеріалу при $T_a = \text{const}$. Результати обговорюються в рамках можливості існування дефектних комплексів в неупорядкованих сегнетоелектриках.

Аналіз типу часової залежності $\varepsilon'(t)$ наведено для випадку на Рис. 1.5 в). Показано, що на інфранизьких частотах залежність $\varepsilon'(t)$, що описує діелектричне старіння, є розтягнутою експонентою, або функцією Кольрауша:

$$\varepsilon'(t) = A + B \cdot \exp(t/\tau)^\alpha, \quad (1.7)$$

де A і B – постійні експерименту, τ – час релаксації. При цьому з підвищенням частоти від 0.25 до 5 Гц параметр α , який визначає ступінь "розтягнутість" експоненціальної функції, істотно зменшується (від 0.21 до 0.12 відповідно) що може вказувати на поступове збільшення розмиття спектру часів (частот) релаксаторів, що беруть участь в процесі старіння.

При більш високих частотах (10–1000 Гц) тимчасові залежності $\varepsilon'(t)$ підкоряються логарифмічному закону:

$$\varepsilon'(t) = A_1 + B_1 \cdot \ln(t/t_0), \quad (1.8)$$

де A_1 і B_1 – постійні експерименту, t_0 – початковий час.

Для складу $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{27}$, як впливає з Рис. 1.5, б) і г), логарифмічному закону прямують всі часові залежності $\varepsilon'(t)$.

Картина старіння в кераміках $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_2\text{Nb}_4\text{O}_{27}$ і $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{27}$ помітним чином різниться лише на інфранизьких частотах $\nu < 5$ Гц. Враховуючи, що має місце гетеровалентність іонів в позиціях А і В решітки складу $\text{Bi}_2\text{A}_{1/6}\text{Bi}_{5/6}\text{Ti}_{2/3}\text{B}_{4/3}\text{O}_9$, де $A = \text{Na}^+$, $B = \text{Nb}^{5+}$, Ta^{5+} , можна припустити, що навіть при статистичному розподілі в середньому кожен шостий перовскітоподібний шар або кожна шоста позиція між октаедра BO_6 в площині шару містить іон A^+ замість іона Bi^{3+} [51]. Це приводить до великомасштабної флуктуації заряду, або, згідно роботі [52], утворюється великомасштабний флуктуаційний потенціал.

В роботі [53] визначається кріп деформації і поляризації м'якої тетрагональної кераміки ЦТС легованої донором Sb^{5+} при кімнатній температурі під дією постійного електричного поля. При прикладанні постійного

електричного поля спостерігається повільний відгук кераміки на протязі 300 секунд (Рис. 1.6).

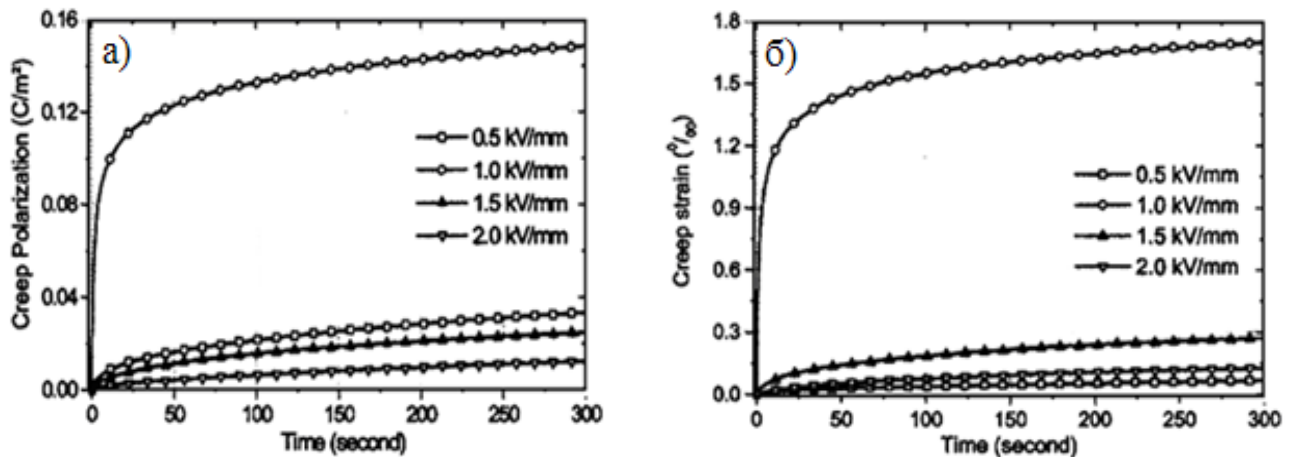


Рис. 1.6 Кріп поляризації а) і деформації б) при різних електричних навантаженнях зразків кераміки ЦТС [53]

На Рис. 1.7 показано внесок миттєвої деформації (через доменні перемикання і п'єзоэффект) і кріпу деформації.

Поведінка кріпу м'якої кераміки ЦТС досліджено також в [54,55], який пов'язується з рухом доменних стінок.

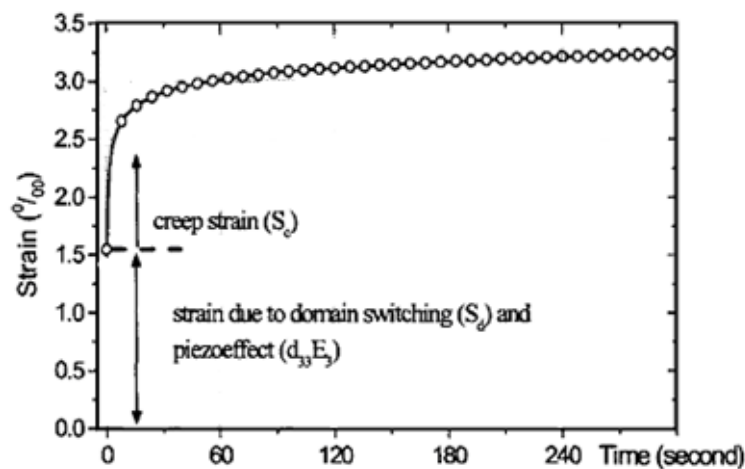


Рис. 1.7 Кріп деформації неполяризована зразків ЦТС в полі 1 кВ/мм [53]

1.3 Доменні переключення, викликані зовнішніми впливами

Однією з першорядних причин появи нелінійного відгуку на зовнішній вплив в сегнетокераміці є наявність доменної структури. Діелектричні і п'єзоелектричні відгуки п'єзокераміки відбуваються через внески від двох чинників, названих в літературі як зовнішній і внутрішній [56,57]. Внутрішній фактор відбувається через деформацію кристалічної елементарної комірки, а зовнішній – через рух доменних стінок. Загалом, відповідь на змінне електричне поле залежить головним чином від рухливості доменних стінок і від їх взаємодії з кристалічною решіткою і її дефектами [57,58]. Природа цієї взаємодії може бути різною. Найпростіший випадок – це взаємодія стінки з несегнетоелектричним включенням. Потрапляючи на такий дефект, доменна стінка зменшує свою поверхню. А оскільки вона має позитивну щільність енергії, таке потрапляння одночасно зменшує і її енергію, що робить збіг площини кордону з дефектом енергетично вигідним. Заряджений дефект своїм полем деформує доменну стінку таким чином, що на ній з'являється ефективний заряд іншого знака. Притягання вихідного заряду до індукованого ним заряду на стінці і означає ефективне притягання границі і дефекту один до одного [59].

Відомо, що ЦТС проявляє високу нелінійну поведінку у відносно низькому електричному полі і ця поведінка пов'язана з рухом доменних стінок [60–62].

В працях [63, 64] показано, що деформація в електричному полі відбувається через два різні механізми: зворотний п'єзоэффект викликає подовження елементарних комірок, а доменні перемикавання (не-180° доменів) змінюють їх кристалографічну орієнтацію в напрямку електричного поля. П'єзодеформація забезпечує швидку відповідь на поле і тому не призводить до гістерезису і втрат. Доменні перемикавання, навпаки, призводять до гістерезису. П'єзодеформація викликає зсув дифракційних ліній, а деформація в результаті 90°, 71° і 109° доменних перемикавань призводять до зміни інтенсивності ліній. Під дією електричного поля в морфотропних (двофазних) зразках можлива еволюція між тетрагональною і ромбоєдричною фазами [6, 65]. Внесок доменних

перемикань в п'єзодеформацію є істотним, що чітко спостерігається на залежності макроскопічної деформації S_E і її компонентів: п'єзоелектричної деформації S_{piezo} і деформації доменних перемикань S_{switch} від концентрації Zr в полі 2 кВ/мм для кераміки ЦТС, легованої La і Sr (Рис. 1.8) [65].

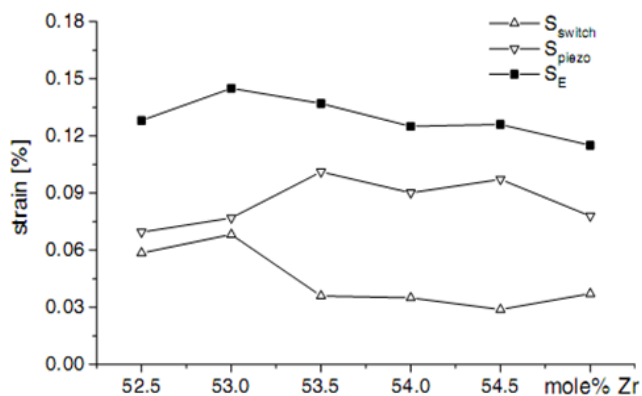


Рис. 1.8 Концентраційна залежність макроскопічної деформації S_E і її компонент: п'єзодеформації S_{piezo} і деформації доменних перемикань S_{switch} в полі 2 кВ/мм [65]

Поляризація приводить до перерозподілу в інтенсивності дифракційних ліній (Рис. 1.9).

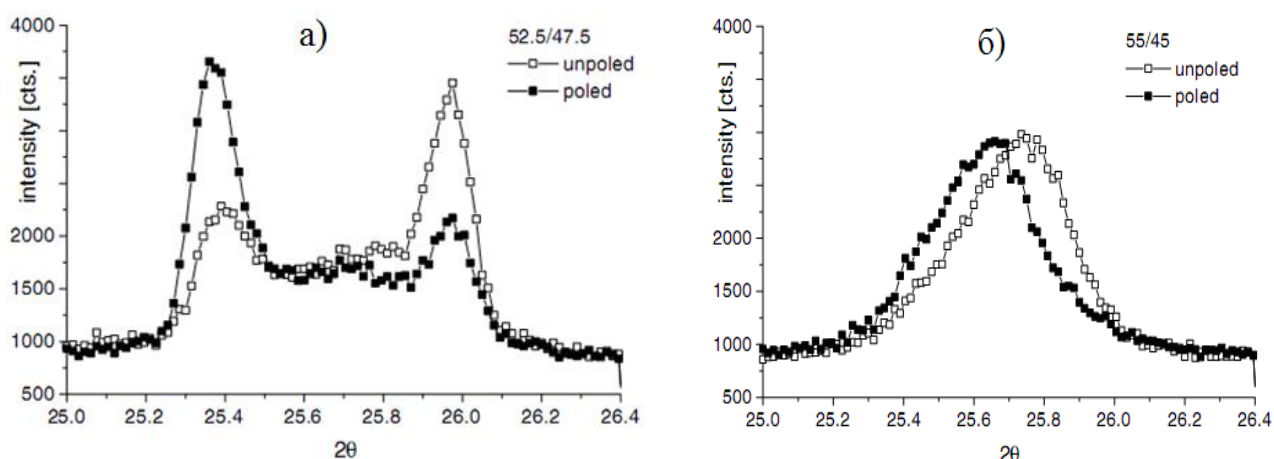


Рис. 1.9 Зміна інтенсивності ліній (002) і (200) кераміки ЦТС при поляризації в полі 2 кВ/мм: а – тетрагональний зразок, б – ромбоєдричний [65]

Вид залежності деформації від постійного електричного поля для керамік ЦТС має вигляд «метелика» (Рис. 1.10) [66].

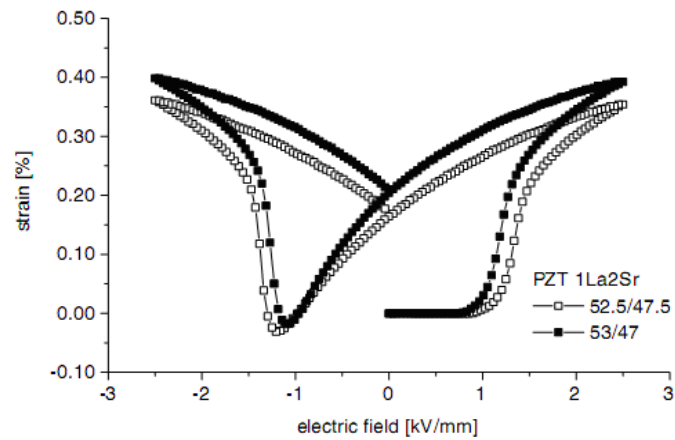


Рис. 1.10 Деформація в постійному електричному полі зразків кераміки ЦТС морфотропних складів [66]

Деформація в електричному полі морфотропних складів ЦТС визначається за формулою:

$$S_{max} = 0.368 \cdot \chi_t \cdot \delta_t + 0.424 \cdot (1 - \chi_r) \cdot \delta_r, \quad (1.9)$$

$$\delta_t = \frac{c}{a} - 1, \quad \delta_r = \frac{9}{8} \cdot \left(\frac{d_{111}^r}{d_{-111}^r} - 1 \right), \quad \chi_t = \frac{I_{t(002)} + I_{t(200)}}{I_{t(002)} + I_{t(200)} + I_{r(002)}}, \quad \chi_r = \frac{I_{t(111)}}{I_{t(111)} + I_{r(111)} + I_{r(-111)}}.$$

У цих виразах: c , a – параметри решітки, d – міжплощинна відстань, I – інтенсивність рентгенівського піку, t , r – елементарна решітка тетрагональної і ромбоєдричної симетрії відповідно. Наявність моноклінної фази тут не враховується [66]. Максимальна зміна параметра решітки в електричному полі становить: 0.7 % в ромбоєдричній фазі і 1.6–2.2 % в тетрагональній фазі.

В роботі [67] дослідили деформацію м'якої тетрагональної кераміки ЦТС при прикладанні квадратного біполярного електричного імпульсу амплітудою $0.5E_C$ і частотою 1Гц (Рис. 1.11 а). При цьому відбувається перерозподіл інтенсивності рефлексів (002) і (200) (Рис. 1.11 б), що свідчить про доменні перемикання. Внесок в п'єзомодуль від не-180° доменних перемикань становить приблизно 34 % ($d_{33} = 400$ пКл/Н, $d_{33, non-180^\circ} = 140$ пКл/Н).

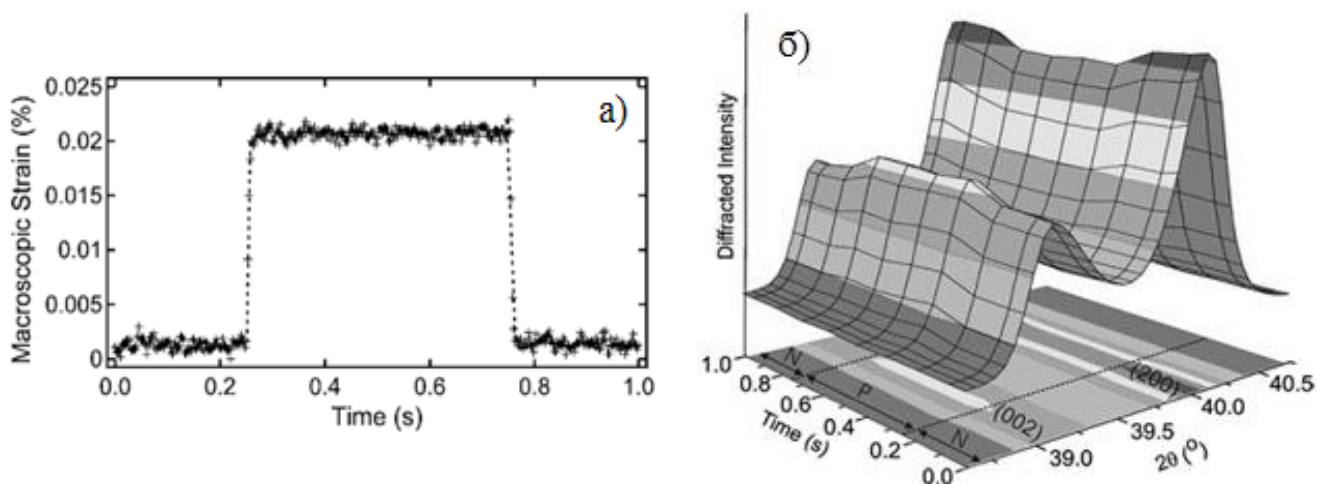


Рис. 1.11 а) Макроскопічна деформація при прикладанні електричного поля $0.5E_C$ частотою 1 Гц; б) Інтенсивності рефлексів 002 і 200 як функція часу прикладання квадратного біполярного електричного імпульсу на а) [67]

Залежність деформації від електричного поля при температурах 20 і 160 °С і концентраційна залежність залишкової деформації для сегнетоелектричної кераміки складу $(\text{Pb}_{0.965}\text{La}_{0.01}\text{Sr}_{0.02})(\text{Zr}_{0.535}\text{Ti}_{0.465})\text{O}_3$ (близького до морфотропного) наведені на Рис. 1.12 а) і б) [68].

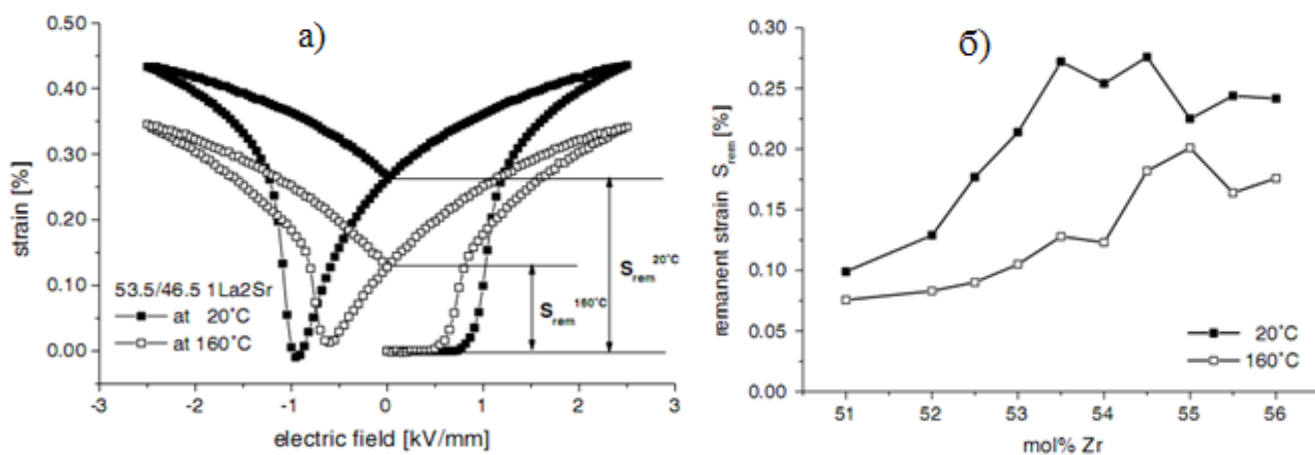


Рис. 1.12 Для зразків кераміки $(\text{Pb}_{0.965}\text{La}_{0.01}\text{Sr}_{0.02})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$:
 а) Деформація в електричному полі при 20 і 160 °С;
 б) Концентраційна залежність залишкової деформації при 20 і 160 °С [68]

Аналіз мікроскопічних механізмів, що лежать в основі деформацій викликаних полем ускладнений тим, що в неї залучена температурна залежність деформації від п'єзоэффекту S_{piezo} і деформації від доменних перемикачів S_{switch} (не-180°-ні перемикачів) [60, 69–72]. Впливи температури на п'єзоелектричний ефект можуть бути чисельно обчислені в рамках теорії Ландау–Гінзбурга–Девоншира (ЛГД) [73–75].

На Рис. 1.13 наведено ділянку дифрактограми, де показано звуження дублетних ліній з ростом температури і схематично показано зменшення ступеня тетрагональності в результаті нагріву [75].

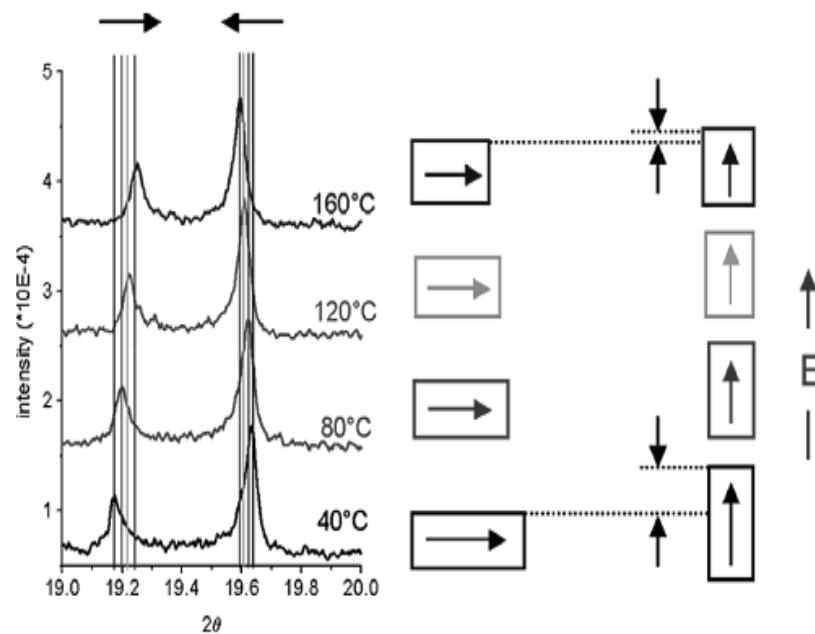


Рис. 1.13 Ефект температурно-індукованих змін в спотворенні решітки через доменні перемикачів [75]

В роботі [76] для твердого розчину $(Pb_{0.994}Sr_{0.006})(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ досліджено вплив постійного електричного поля на перерозподіл інтенсивностей дублетних ліній (Рис. 1.14), за якими оцінювалася ступінь доменної переорієнтації тетрагональної (T) і ромбоєдричної (R) фаз, яке визначалося за формулами:

$$T_{exp} = \frac{I_{(002)T}}{I_{(200)T} + I_{(002)T}}, \quad R_{exp} = \frac{I_{(111)R}}{I_{(111)R} + I_{(1\bar{1}\bar{1})R}}. \quad (1.10)$$

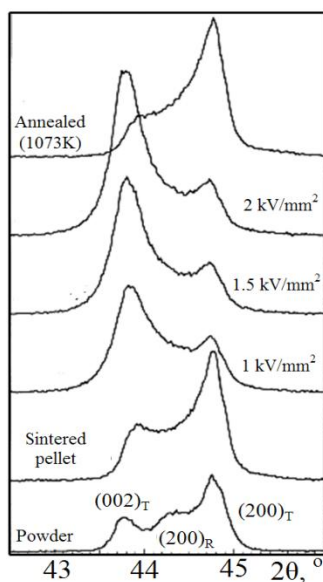


Рис. 1.14 Еволюція рентгенівських ліній (200) і (002) в постійному електричному полі для твердого розчину $(\text{Pb}_{0.994}\text{Sr}_{0.06})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ [76]

Ступінь доменної переорієнтації і її температурна залежність для тетрагональної (T) і ромбоєдричної (R) фаз, яка відбувається в постійному електричному полі для твердого розчину $(\text{Pb}_{0.994}\text{Sr}_{0.06})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ зображено на Рис. 1.15 а) і б). [76].

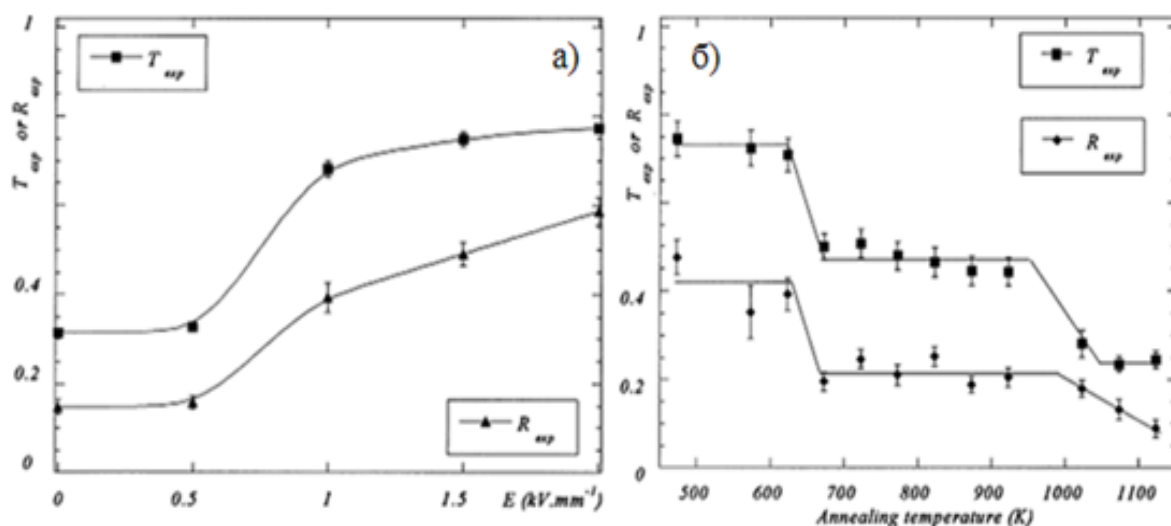


Рис. 1.15 Польові а) і температурні б) залежності ступеня переорієнтації T_{exp} і R_{exp} фаз для зразків $(\text{Pb}_{0.994}\text{Sr}_{0.06})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ [76]

Доменні перемикання відбуваються при циклічних навантаженнях. Із збільшенням числа циклів механічних навантажень (10 – 150 МПа) в кераміці $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ число доменів які переключились зменшується, корелює зі зменшенням залишкової деформації на кривій напруження-деформація [77].

Внесок сегнетоеластичної деформації в макроскопічну деформацію розрахований з середнього орієнтаційного розподілу доменних переключень і відношення c/a . Показано, що майже 80 % макроскопічної деформації відбувається через сегнетоеластичні доменні перемикання під час механічних циклічних навантажень [77].

Передбачається, що в процесі навантаження відбувається переважно розворот не-180°-них доменів. Зменшення інтенсивності дифракційної лінії (002) із збільшення числа циклів навантаження свідчить про зменшення загального числа доменів які переключаються (Рис. 1.16) [77].

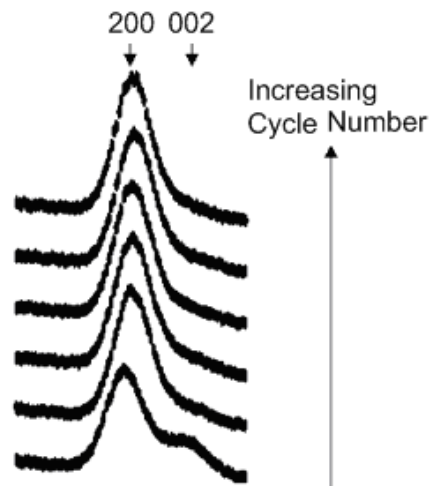


Рис. 1.16 Зміна ліній (002) і (200) при збільшенні кількості циклів стиснення зразків ЦТС-кераміки. (нейтронівська дифракція) [77]

У багатьох працях передбачається, що в перовскітній п'єзокераміці нелінійність відгуку визначається виключно необоротним рухом доменних стінок [78, 79]. В [80] запропоновано модель кількісної оцінки впливу необоротного руху ДС на макроскопічні властивості матеріалу [81–82]. У даній роботі проведено

дослідження динаміки руху ДС в чистій і легованій кераміці ЦТС при різних відношеннях Zr/Ti на основі вимірювань приросту діелектричної проникності і зворотного п'єзоефіцієнта як функції амплітуди електричного поля.

В поляризованій кераміці тензор, що характеризує діелектричний відгук, має тільки два незалежних коефіцієнта ϵ_{11} і ϵ_{33} , значення яких залежать від частоти і амплітуди прикладеного поля. Зміна діелектричних констант в кераміці ЦТС з ростом амплітуди поля прикладеного паралельно (ϵ_{33}) і перпендикулярно (ϵ_{11}) осі поляризації виміряна в [83] (Рис. 1.17).

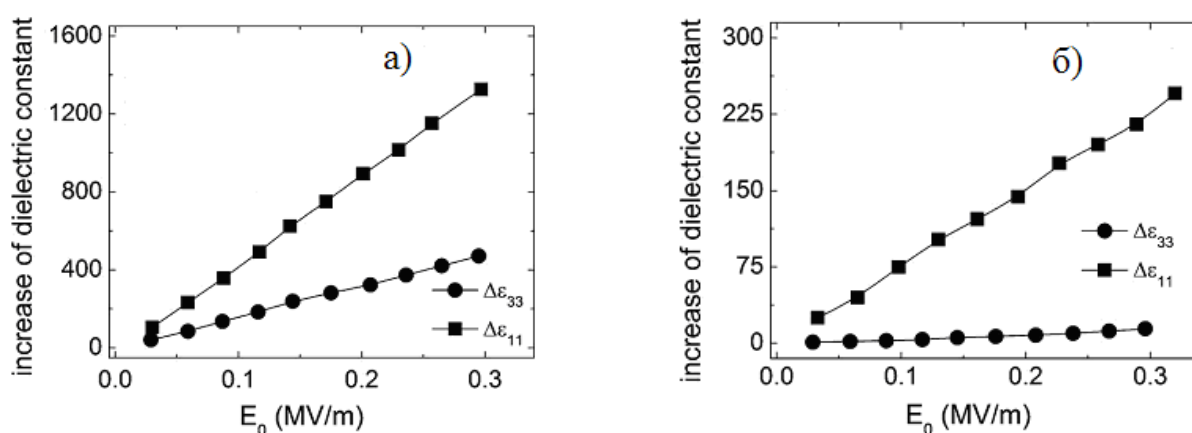


Рис. 1.17 Приріст діелектричної проникності як функція амплітуди електричного поля в напрямку паралельному (ϵ_{33}) і перпендикулярному (ϵ_{11}) осі поляризації для ромбоєдричних зразків ЦТС:

- а) – легованих донорним іоном (сегнетом'яка),
- б) – легованих акцепторним іоном (сегнетожорстка кераміка) [83]

Результати свідчать про наявність анізотропії і її внесок в діелектричну проникність. У м'якій кераміці (легованій п'ятивалентним ніобієм) збільшення діелектричної проникності (ϵ_{33} і ϵ_{11}) сильніше, ніж в жорсткій (легованій тривалентним залізом) (Рис. 1.17).

Це свідчить про існування анізотропії в рухливості доменних стінок. Це дозволяє зробити висновок, що в кераміці на основі ЦТС рухливість доменних стінок залежить від кута між прикладеним полем і віссю поляризації. При такому

підході кожне зерно розглядається як монокристал [84, 85]. У роботі встановлено, що рухливість ДС пов'язана безпосередньо з величиною спонтанної деформації кристалічної структури. У тетрагональних складах нелінійна відповідь нижче, ніж в морфотропних і ромбоєдричних. В останніх нелінійний відгук є максимальним.

Модель Релея задовільно описує нелінійні відгуки різних матеріалів, в тому числі і ЦТС. Одним з припущень є те, що гістерезис обумовлений необоротним рухом доменних стінок. У законі Релея діелектричний відгук описується залежністю:

$$D(E) = \varepsilon_0 \left[(\varepsilon_L + \alpha E_0) E \pm \frac{\alpha}{2} (E_0^2 - E^2) \right], \quad (1.11)$$

де E_0 – амплітуда прикладеного електричного поля; α – коефіцієнт Релея; ε_L – діелектрична постійна в нульовому полі.

Відповідно до цієї моделі дійсна і уявна частини діелектричної проникності мають вигляд:

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 (\varepsilon_L + \alpha E_0), \quad \varepsilon'' = \varepsilon_0 \left(\frac{4}{3\pi} \alpha E_0 \right). \quad (1.12)$$

Для матеріалу, діелектричний відгук якого може бути описаний моделлю Релея, приріст діелектричної постійної $\Delta\varepsilon' = \varepsilon' - \varepsilon_0 \varepsilon_L$, також як і приріст діелектричних втрат лінійно залежить від поля.

Підхід Релея справедливий не для всіх складів ЦТС. У жорсткому ЦТС поведінка діелектричних і п'єзоелектричних параметрів нелінійно по полю [86–88].

Для розуміння відповіді СЕ, необхідно взяти до уваги взаємодією між ДС та центрами піннінгу. Розроблено теоретичну модель, в якій отримано два важливих результати. По-перше, закон Релея перевірений для електричної сприйнятливості і, по-друге, передбачена лінійна залежність між сприйнятливістю і логарифмом частоти електричної або механічної напруги. Результати, отримані в цій моделі, були перевірені на СЕ кераміці. Лінійна залежність між п'єзоелектричним коефіцієнтом і логарифмом частоти механічної напруги була перевірена для сегнетом'якої кераміки ЦТС в діапазоні частот від 0.02 до 40 Гц [89–90].

Висновки до розділу 1. Вибір напрямків досліджень і постановка задач дисертаційної роботи

Аналіз літератури показав, що:

1. У багатьох практичних застосуваннях керамічні п'єзоелементи працюють в умовах зовнішніх впливів: температури, електричних полів, механічних напружень. Припинення впливів супроводжується тривалим процесом релаксації параметрів матеріалу до їх значенням, які існували до впливу.

2. Відсутня фізична модель для опису процесу релаксації п'єзоелектричної кераміки після припинення впливів зовнішніх чинників.

4. Обмежене коло робіт, в яких представлені результати вивчення комплексних впливів, таких, наприклад, як одночасний вплив температур і електричного поля, і їх вплив на релаксацію п'єзоелектричних параметрів в процесі старіння.

5. Немає даних по експериментальному дослідженню і виявленню умови зміни лінійної поведінки на нелінійну при довготривалій релаксації після припинення впливів зовнішніх чинників (електричного поля, температури, механічного стиску) на п'єзоелектричну кераміку.

6. Недостатньо вивчено зв'язок нелінійної релаксаційної поведінки п'єзокераміки із структурними змінами.

7. Основним матеріалом робочих п'єзоелектричних керамічних елементів є тверді розчини на основі цирконату-титанату свинцю $Pb(Zr,Ti)O_3$, що і визначає їх як основний об'єкт практичних досліджень.

У зв'язку зі сказаним вище, при виконанні роботи ставляться мета і наступні завдання:

1. Провести 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'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 відпалу, 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 і доменної структури сегнетокераміки до зовнішніх впливів у залежності від положення зразків на фазовій діаграмі.

Основні положення цього розділу викладені у публікаціях автора [91-116].

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

У розділі 2 описані методика приготування зразків і експериментальні установки і методики, що застосовуються при проведенні експериментальних досліджень згідно з [117].

2.1 Методика отримання зразків – п'єзоелектричних елементів

2.1.1 Методика отримання керамічних (полікристалічних) зразків

В роботі досліджувалися зразки на основі твердих розчинів системи цирконату-титанату свинцю (ЦТС).

Сегнетожорстка кераміка – $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($x = 0.45, 0.46, 0.48, 0.50, 0.51, 0.53, 0.54, 0.55, 0.56, 0.57, 0.58, 0.59, 0.60$).

Сегнетожорстка кераміка марки ЦТССТ-3 – $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$.

Сегнетом'яка кераміка марки ЦТССТ-2 – $(\text{Pb}_{0.86}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.04})(\text{Zr}_{0.555}\text{Ti}_{0.445})\text{O}_3$.

Сегнетом'яка кераміка марки ЦТСтБС-3 – $(\text{Pb}_{0.8}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.1})(\text{Zr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44})\text{O}_3$.

Сегнетожорсткість або сегнетом'якість п'єзоелектричної кераміки характеризують шириною петлі діелектричного гістерезису і задаються набором легуючих елементів, які вводяться в базовий твердий розчин.

Зразки для досліджень були отримані по керамічній технології. Перевага цього виду технології полягає в простоті і високій технологічності, відтворюваності властивостей зразків.

Отримання зразків складається з наступних технологічних стадій [117]:

- зважування вихідних компонентів у вигляді оксидів і карбонатів, підготовка шихти до синтезу;
- синтез сполук;
- дроблення отриманих у вигляді спеков сполук;
- подрібнення і сепарація порошків;
- усереднення і атестація синтезованого складу для визначення фазового

складу і повноти проходження синтезу (методом рентгенофазового аналізу);

– приготування прес-порошку з додаванням зв'язки (полівініловий спирт ПВС);

– пресування заготовок з тиском пресування 3 т/см²;

– спікання зразків в атмосфері оксиду свинцю (PbO);

– плоскопаралельне шліфування до необхідної товщини;

– відпал при $T = 900$ °С для зняття механічних напружень, викликаних шліфуванням;

– металізація поверхонь зразків;

– вимірювання п'єзо- і електрофізичних параметрів;

– поляризація в електричному полі;

– вимірювання п'єзо- і електрофізичних параметрів.

В якості вихідних реактивів використані технічні марки сировини: SrCO₃, BaCO₃, ZrO₂, TiO₂, PbCO₃.

Склади були синтезовані при температурі 950 °С протягом 2 годин. Зразки у вигляді дисків діаметром 9 мм і товщиною 1 мм були спечені при температурі 1300 °С протягом 2 годин у печі КО-14 з горизонтальними карбідкремнієвими нагрівниками (SiC). Для зниження втрат оксиду свинцю, який має високу летучість при високих температурах, синтез і спікання проводилися в атмосфері оксиду свинцю (свінецвмісна засипка).

Щільність спечених заготовок $\rho = 7.6$ г/см³, уявна пористість $\pi = 0.6$ % визначались методом кип'ятіння у дистильованій воді. Розрахунок проводили за формулами:

$$\rho = \frac{g_0}{g_1 + g_2}, \quad (2.1)$$

де ρ – щільність зразка, г/см³; g_0 – маса сухого зразка, г; g_1 – маса зразка, насиченого водою, в повітрі, г; g_2 – маса зразка, зануреного в воду, г.

Розрахунок уявної пористості (відношення суми обсягів усіх пір (відкритих і закритих) до загального обсягу виробу, вираженого у відсотках) проводили за формулою:

$$\pi = \frac{g_1 - g_0}{g_1 - g_2} \cdot 100, \quad (2.2)$$

де g_0 – маса сухого зразка, г; g_1 – маса зразка, насиченого водою, в повітрі, г; g_2 – маса зразка, зануреного в воду, г.

Шліфування зразків до необхідної товщини проводилася на плоскошліфувальному верстаті із застосуванням шліфпорошку.

На поверхню дисків наносилися срібні електроди методом вжигання пасти при температурі 850 °С на протязі 15 хвилин. Якість нанесення електродів контролювалася оптичним методом і по вимірюванню тангенсу кута діелектричних втрат.

2.1.2 Методика поляризації керамічних елементів

Для надання кераміці п'єзоелектричних властивостей необхідна поляризація постійною напругою. Поляризація проходила в електричному полі напруженістю 3 кВ/мм протягом 1 години при температурі в інтервалі 120–140 °С (у залежності від ступеня сегнетожорсткості зразків) в поліетилсилоксановій рідині з подальшим охолодженням до кімнатної температури в електричному полі. Після поляризації для стабілізації поляризованого стану зразки знаходилися 3 доби з замкнутими електродами.

2.2 Методики проведення експериментів

Експерименти в роботі проходили за наступною схемою.

Перед прикладанням зовнішніх впливів до п'єзоелектричних керамічних зразків вимірювали діелектричні (ємність C , тангенс кута діелектричних втрат $tg\delta$, петлі діелектричного гістерезису $P(E)$) і п'єзоелектричні характеристики (резонансні частоти f_r , f_w , $f_{r,3}$, п'єзомодуль d_{33}), знімали рентгенівські спектри зразків різного складу до і після поляризації; при цьому зберігалась наступна послідовність вимірювань параметрів:

– ємність C , тангенс кута діелектричних втрат $tg\delta$;

– резонансна радіальна частота f_r , частота антирезонансу f_a , частота третьої гармоніки $f_{r,3}$;

– п'єзомодуль d_{33} ;

– петлі діелектричного гістерезису $P(E)$;

– зйомка рентгенівських спектрів.

В якості зовнішніх впливів, що діють на зразки протягом 10 хвилин використовували:

– постійне електричне поле максимальної напруженості 1.8 кВ/мм для зразків ромбоєдричного складу і 4 кВ/мм для зразків тетрагонального складу;

– змінне електричне поле з частотами радіального резонансу, антирезонансу і на частоті 3-ї гармоніки основного резонансу (260, 300, 670 кГц відповідно) і максимальної напруженості 7.5 мВ/мм;

– відпал при різних температурах (максимальні – на 100 °С вище температури точки Кюрі);

– механічні одноосні навантаження з максимальним значенням тиску 166 МПа;

– після припинення зовнішнього впливу на зразки вимірювалася релаксація п'єзо- і діелектричних властивостей протягом декількох діб при кімнатній температурі. Протягом першої години параметри замірялися через 1 хвилину, протягом решти часу – через кожні 30 хвилин;

– після релаксації властивостей до рівноважного значення проводилися рентгеноструктурні вимірювання (знімалися як оглядові дифрактограми так і окремі дублетні лінії), для чого з поверхні зразків стравлювали срібні електроди в азотній кислоті HNO_3 . Рентгенівська зйомка завжди проводилась на стороні, що відповідає від'ємній полярності зразка.

2.2.1 Вимірювання поляризації.

Залишкова поляризація P_r , поляризація насичення P_s і коерцитивне поле E_C визначали шляхом запису петель діелектричного гістерезису в квазістатичному режимі ($f = 2 \cdot 10^{-2}$ Гц) за схемою Сойера-Тауера (Рис. 2.1).

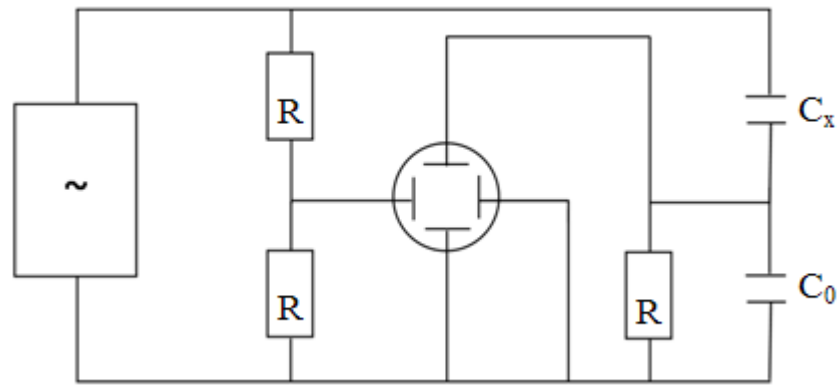


Рис. 2.1 Визначення залишкової поляризації P_r , поляризації насичення P_s і коерцитивного поля E_c за схемою Соейра-Тауера. C_0 – еталонний конденсатор, C_x – досліджуваний зразок [117]

2.2.2 Дослідження структури методом рентгенівської дифракції.

Структурні дослідження виконані на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 (Cu K_α – випромінювання). Проводилася зйомка як оглядових дифрактограм (в інтервалі кутів Θ від 10° до 40°), так і ділянок дифрактограм (окремих дублетних ліній). Прискорювальна напруга на рентгенівській трубці $U = 40$ кВ, струм розжарення катода $I = 20$ мА. Ширина щілин 2.0×0.25 мм. Дослідження ступеня доменної переорієнтації та структурних змін проводилося аналізом відносної зміни інтенсивності дублетних ліній:

$$I_{1(\text{відн})} = \frac{I_1}{I_1 + I_2}, \quad I_{2(\text{відн})} = \frac{I_2}{I_1 + I_2}, \quad (2.3)$$

де I_1, I_2 – інтенсивності рентгенівських ліній окремо взятого дублета.

2.2.3 Дослідження структури методом електронної мікроскопії

Вивчення мікроструктури виконано на растровому (скануючому) електронному мікроскопі Selmi PEM-106И у вторинних електронах у режимі рельєфу. Збільшення 6000 і 8000, прискорювальна напруга 30 кВ. Поверхні зразків полірували алмазною пастою до дзеркальної ступені чистоти. Травлення проводили протягом 5 секунд в розчині HF (1) + HNO₃ (5) + H₂O (34). Для

запобігання електричної підзарядки поверхні на зразки напилювали вуглецеву плівку товщиною не більше 100 нм на установці ВУП-4 (Рис 2.2).

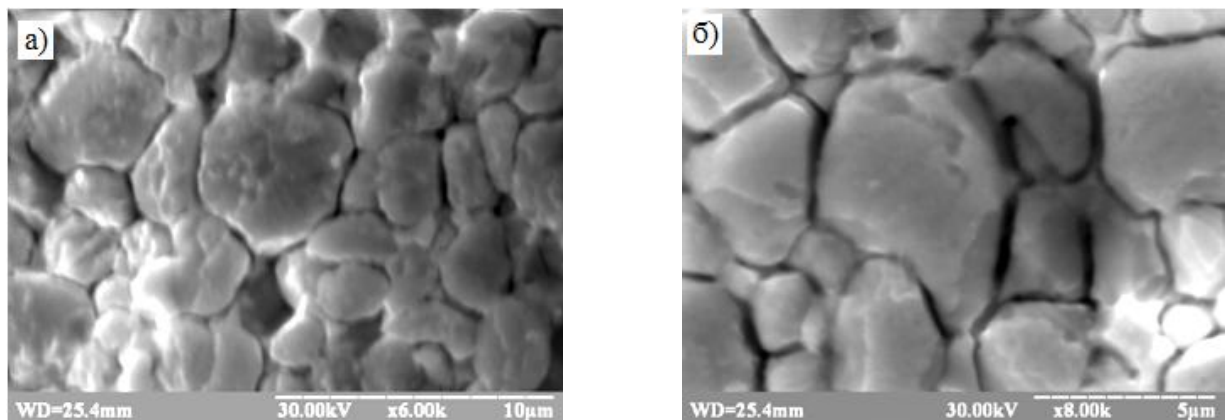


Рис. 2.2 Мікроструктура поверхні зразків складу $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$
а) неполяризований зразок; б) поляризований зразок [116]

2.2.4 Діелектричні вимірювання

2.2.4.1 Діелектричні вимірювання при кімнатній температурі

Діелектричні властивості (ємність C , тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta$) при кімнатній температурі вимірювали на частоті 1 кГц при амплітуді вимірюваного поля 4.3 В, використовуючи L, C, R вимірювач Е7-8 (Рис. 2.3).

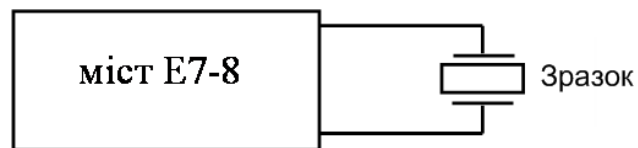


Рис.2.3 Блок-схема установки для виміру діелектричних властивостей [117]

Відносна діелектрична проникність розраховувалася за формулою:

$$\frac{\epsilon_{33}^T}{\epsilon_0} = \frac{11.3 \cdot C \cdot b}{S}, \quad (2.4)$$

де C – електрична ємність зразка, мкФ, b – товщина зразка, см, S – площа електродів зразка, см².

2.2.4.2 Температурні діелектричні вимірювання.

Вимірювання температурної залежності електричної ємності $C(T)$ (Рис. 2.4).

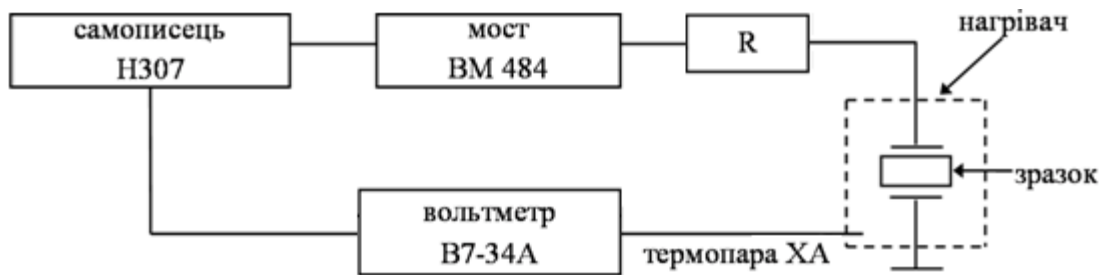


Рис. 2.4 Блок-схема установки для вимірювання температурної залежності діелектричної проникності [117]

При нагріванні сегнетоелектрика відбувається збільшення його ємності до температури точки Кюрі T_C , з подальшим зниженням. Зміна ємності фіксується мостовим методом і подається на Y – координату двокоординатного самописця. Температура зразка фіксується диференціальною хромель-алюмелевою термопарою (ХА) і подається на X – координату самописця.

2.2.5 Вимірювання п'єзоелектричних характеристик

2.2.5.1 Вимірювання п'єзорезонансних властивостей

П'єзорезонансні властивості (частоти радіального резонансу f_r , антирезонансу f_a , третьої гармоніки $f_{r,3}$) вимірювали методом пасивного чотириполюсника (Рис. 2.5).

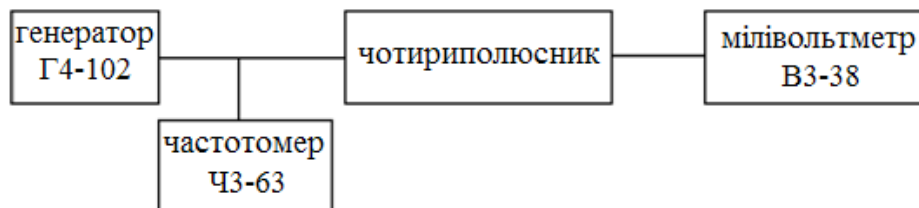


Рис. 2.5 Блок-схема установки для вимірювання частот [117]

Принципова схема установки для вимірювання частоти коливань (вимірювального чотирьополісника) зображена на Рис. 2.6.

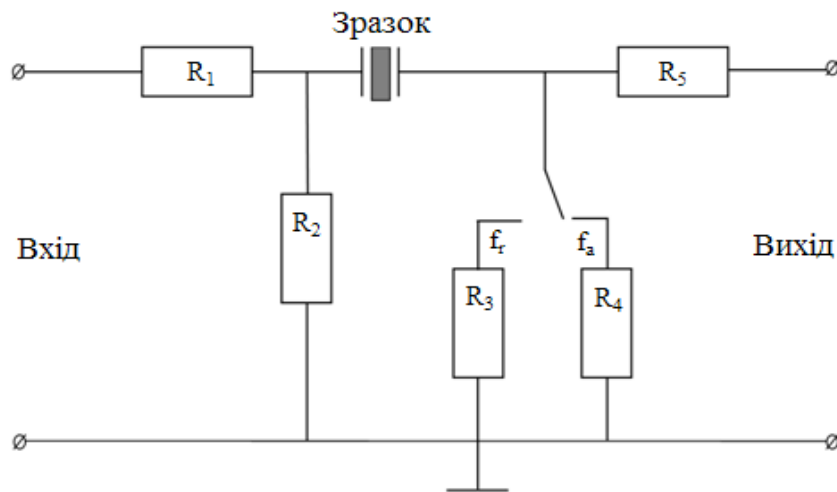


Рис. 2.6 Принципова схема установки для вимірювання частоти коливань (вимірювальний чотирьополісник). $R_{вих.генер.} = R_1 + R_2$, $R_2 = (0.1 \div 0.05)R$; $R_3 = (0.1 \div 0.05)R_{к.мін.}$; $R_4 = (100 \div 200)R_3$ [117]

Механічна добротність розрахована за формулою:

$$Q_m = \frac{f_a^2 \cdot 10^{12}}{2 \cdot \pi \cdot R_r \cdot C_0 \cdot f_r \cdot (f_a^2 - f_r^2)}, \quad (2.5)$$

де C_0 – ємність зразка, пФ, f_r – частота радіального резонансу, Гц, f_a – частота радіального антирезонансу, Гц. Опір зразка на резонансній частоті визначали за формулою:

$$R_r = R_n \cdot \left(\frac{U_{ex}}{U_{вих}} - 1 \right), \quad (2.6)$$

U_{ex} – напруга, що подається на п'єзоелемент, мВ, $U_{вих}$ – напруга на послідовному зразку опорі, мВ, $R_n = 2$ Ом.

Коефіцієнт електромеханічного зв'язку визначається за формулою:

$$K_p = \sqrt{\frac{\eta^2 - 1 + \sigma^2}{2 \cdot (1 + \sigma)}} \cdot \left(1 - \frac{f_r}{f_a} \right), \quad (2.7)$$

де η – найменший позитивний корінь частотного рівняння, σ – коефіцієнт Пуассона, який визначається за коефіцієнтом β :

$$\beta = \frac{f_{r3}}{f_r}, \quad (2.8)$$

де f_r – частота основного радіального резонансу, Гц, $f_{r.3}$ – частота третьої гармоніки радіального резонансу, Гц. Резонансна частота f_r і її третя гармоніка $f_{r.3}$ визначаються по максимальній напрузі на мілівольтметрі – опір зразка на змінній напрузі мінімальний. Частота антирезонансу f_a визначається за мінімальній напрузі на мілівольтметрі – опір зразка на змінній напрузі максимальний.

Змінне електричне поле на зразок подавалось за допомогою пасивного чотириполюсника (Рис. 2.6). Температуру нагріву зразка при збудженні полем резонансної частоти контролювали диференціальною хромель-алюмелевою термопарою (ХА) перетином 2 мм².

При вивченні релаксаційної поведінки п'єзоматеріалів резонансні характеристики елементів вимірювали через певні інтервали часу (5 хв). Для зменшення похибки при вимірюванні завжди зберігалася наступна послідовність: визначається резонансна частота f_r ; визначається частота антирезонансу f_a ; вимірюється частота третьої гармоніки $f_{r.3}$. За відомими формулами знаходили коефіцієнт Пуассона σ , радіальний коефіцієнт електромеханічного зв'язку k_r , механічну добротність Q_m [6]. Після побудови часових залежностей $\sigma(\tau)$, $\delta_p(\tau)$, $f_r(\tau)$, $k_r(\tau)$, $Q_m(\tau)$ знаходили найбільш достовірні логарифмічні функції шляхом логарифмічної апроксимації з урахуванням величини достовірності.

2.2.5.2 Вимірювання п'єзомодуля d_{33} статичним методом

Метод полягає в наступному: до п'єзоелементи прикладається сила F , що викликає його деформацію (стиснення) (Рис. 2.7). У момент зняття навантаження, електричний заряд Q який виникає на електродах п'єзоелемента, фіксується електрометричним підсилювачем. Напруженість електричного поля пов'язана з величиною заряду на обкладинках п'єзоелемента, ступінь наполяризованості оцінюється по відношенню величин п'єзозаряду і механічного зусилля.

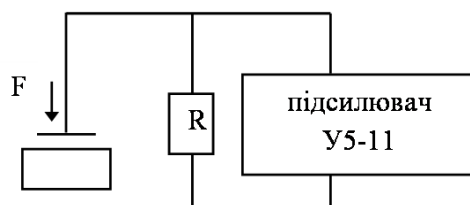


Рис. 2.7 Схема установки для вимірювання п'єзомодуля d_{33} статичним методом [117]

2.2.6 Вимірювання температурної залежності поляризації

Вимірювання температурної залежності залишкової поляризації $P_S(T)$. При нагріванні поляризованого п'єзоелемента відбувається його деполаризація, в результаті чого на поверхнях зразка виділяється електричний заряд, який через підсилювач подається на Y -координату двокоординатного самописця. Температура зразка фіксується диференціальною хромель-алюмелевою термопарою (ХА) і подається на X -координату самописця (температура вільних кінців $0\text{ }^\circ\text{C}$) (Рис. 2.8).

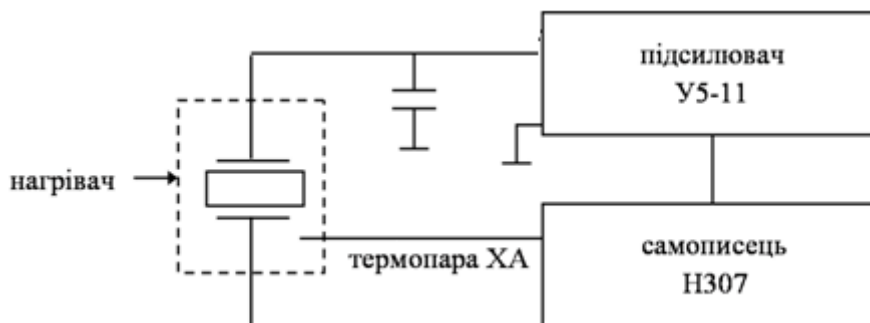


Рис. 2.8 Схема вимірювання температурної залежності поляризації [117]

2.2.7 Здійснення зовнішніх впливів на п'єзоелектричні елементи

2.2.7.1 Температурний вплив

Відпал зразків проводився в трубчастій печі з дротовим нагрівачем. Температуру контролювали диференціальною хромель-алюмелевою термопарою (ХА). Регулювання температури здійснювали за допомогою потенціометра Диск-250 (Рис. 2.9).

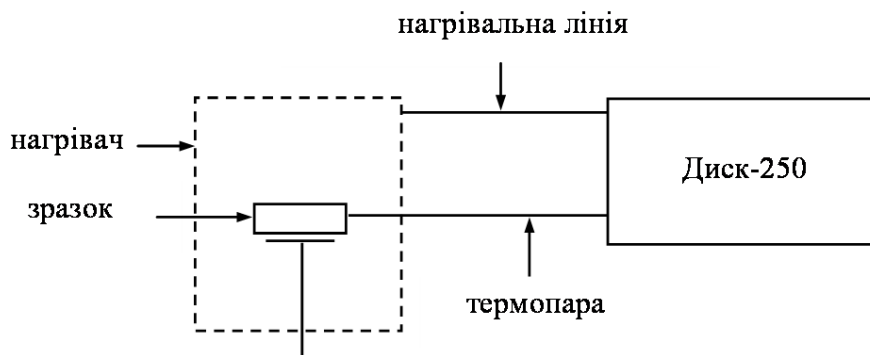


Рис. 2.9 Блок-схема нагрівача з регулюючим пристроєм [117]

2.2.7.2 Одноосний механічний вплив.

Одноосний вплив на зразок проводили за допомогою пружинного преса із зусиллям до 17 кН, точність вимірювання зусиль – 30 Н. Максимальні значення одноосних тисків на зразки – 166 МПа.

2.2.7.3 Вплив постійного електричного поля.

Постійну електричну напругу на зразки подавали від джерела постійного струму ВС-24А. Точність підтримки напруги 0.5 % від прикладеного значення.

Висновки до розділу 2

В експериментальній частині дисертації наведено методи проведення експериментальних досліджень і методики отримання і підготовки зразків.

1. Використання різних методів (п'єзоелектричних, діелектричних, рентгеноструктурних, мікроструктурних вимірювань) дозволяє порівнювати отриманні експериментальні результати та робити висновки на основі існуючих фізичних теорій і пропонувати фізичну модель.

2. Досліджувані зразки сегнетоелектричної кераміки були отримані по традиційній керамічній технології. Це дозволяє пояснювати отримані експериментальні результати не особливістю окремого зразка, а в цілому для усіх досліджуваних зразків.

Основні положення цього розділу викладені у публікаціях автора [91-116].

РОЗДІЛ 3

ДОВГОТРИВАЛА РЕЛАКСАЦІЯ В П'ЄЗОКЕРАМІЦІ $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$.

ЛІНІЙНІ ОБОРІТНІ ПРОЦЕСИ

Розрізняють п'єзоелектричні перетворювачі резонансного і нерезонансного типів [118]. У першому випадку п'єзоелектричні елементи працюють в режимі високоінтенсивних акустичних і електричних впливів. Часто відбувається «перезбудження» елементів і вихід їх з ладу [119]. Тому актуальним є дослідження впливу рівня збудливих напруг (електричних і механічних) на стабільність параметрів робочих п'єзоелементів. Розрізняють два основні підходи до таких робіт. У першому випадку вивчають поведінку матеріалів безпосередньо в процесі зовнішніх впливів [120, 121]. У другому випадку досліджують післядію – поведінку параметрів п'єзоматеріала після закінчення зовнішніх впливів [122].

У дисертації сконцентровано увагу на другому підході. На першому етапі досліджень проведено вивчення поведінки п'єзоелектричних елементів при порівняно слабких зовнішніх впливах [91, 96, 104, 105, 107, 109, 110]. Під такими розуміються дії, після закінчення яких зразки повертаються в первісний стан.

При роботі з сегнетоелектриками завжди виникає питання, за якими параметрами слід стежити. На перший погляд питання однозначне – за параметром порядку, тобто за поляризацією. Але на відміну від магнітних речовин, поляризація не піддається безпосередньому вимірюванню. Всі відомості про поведінку поляризації можна отримати тільки непрямым способом – наприклад, виконуючи розрахунки, виходячи з структурних даних. Але все, що робиться в цьому напрямку – це модельні розрахунки. А від вибору моделі залежить кінцевий підсумок. І, як показує практика, такі розрахунки дають прийнятні результати тільки для простих сполук. Тверді розчини на основі ЦТС такими не є. По-перше, в вузлах кристалічної решітки розташовуються різні іони, що розрізняються своїми розмірами, а при легуванні ще і зарядами.

По-друге – двофазність, яка проявляється в найбільш цікавих для практичного застосування областях діаграми фазових станів. І нарешті, слід

вказати на тривалість процесу рентгенівських зйомок в разі, якщо потрібні прецизійні дані про параметри кристалічної решітки. А це вже не дозволить отримувати дані про релаксаційні процеси, особливо при порівняно малих часах.

Найбільш прийнятною фізичною величиною, яка доступна для спостереження і несе в собі інформацію про параметр порядку, є діелектрична проникність, виміряна в слабких полях і є похідною від параметра порядку – поляризації по електричному полю, $\epsilon = dP/dE$. Вимірювання проникності в кожен момент часу займають 1-3 с, тому її зміни дозволяють стежити за релаксаційним процесами на початкових етапах. Не останнім аргументом на користь використання діелектричної проникності в якості параметра, за яким слід стежити в процесі довготривалої релаксації, є велика точність, з якою можна вимірювати цю величину.

Іншими параметрами, за якими можна спостерігати при вивченні післядії в керамічних зразках твердих розчинів на основі ЦТС, є п'єзоелектричні характеристики. І це пов'язано з тим, що для п'єзоелектричних матеріалів практично всі характеристики виражаються через частоти резонансу і антирезонансу, на вимір яких витрачається також всього кілька секунд. Знаючи ці частоти по стандартних формулах неважко визначити п'єзоелектричні коефіцієнти, коефіцієнти електромеханічного зв'язку, механічну добротність п'єзоелектричного резонатора. Вимірявши додатково деякі частоти кратних гармонік, можна отримати великий обсяг інформації про пружні властивості [6].

3.1 Поведінка резонансних частот в процесі релаксації

Спочатку розглянемо поведінку резонансних частот в процесі довготривалої релаксації після зняття зовнішніх впливів на зразки. В якості зовнішніх умов, які виводять сегнетоелектричне середовище зі стану термодинамічної рівноваги, в наших експериментах виступали: змінне синусоїдальне електричне поле резонансної частоти різної амплітуди (від 50 до 7500 мВ/мм з кроком 100 мВ/мм), нагрів зразків, одноосне механічне навантаження. Вимірювали частоту резонансу

f_r , антирезонансу f_a , частоту першого обертона основної частоти $f_{r,3}$, а також зміну температури в процесі збудження [93].

При збільшенні амплітуди збудливого змінного електричного поля з частотою, що відповідає частоті власних радіальних коливань п'єзоелемента, від 50 мВ/мм до 7500 мВ/мм, відзначено зниження механічної добротності Q_m (приблизно в 3 рази) (крива 1 на Рис. 3.1), резонансної частоти на 3-5 % (крива 2 на Рис. 3.1), коефіцієнта Пуассона σ на 20-25 % пружної піддатливості s_{11} на 5 %, збільшення відносного резонансного проміжку δ (на 3-5 %), коефіцієнта електромеханічного зв'язку k_r (на 10 %), зменшення дійсної складової імпедансу п'єзоелемента на резонансній частоті R_r (\approx в 5 разів), відбувається розігрів п'єзоелемента (крива 3 на Рис. 3.1). При вимірах на частоті першого обертона, спостерігається аналогічне зниження резонансної частоти (крива 4 на Рис. 3.1) і розігрів зразка (крива 5 на Рис. 3.1), але максимальна температура зразка була нижче (120 °С проти 170 °С при збудженні на резонансній частоті).

На відміну від збудження на резонансній частоті, збудження на частоті антирезонансу практично не призводить до розігріву ПЕ (крива 6 на Рис. 3.1). Частота антирезонансу також не змінюється при збільшенні напруженості збудливого поля (крива 7 на Рис. 3.1). Після відключення збудливої напруги температура зразків знижувалася до кімнатної протягом 1 хвилини. Вимірювання п'єзорезонансних характеристик після закінчення збудження (і охолодження), показало, що параметри п'єзоелементів відновлюються до первинних значень. Для всіх напружень криві описуються функціями виду:

$$\frac{f_r}{f_0} = A \cdot \ln\left(\frac{t}{t_0}\right) + B, \quad (3.1)$$

де f_0 – частота резонансу до збудження, A і B – константи, t – час вимірювання f_r , $t_0 = 1$ хвилина. Цей вираз може бути записано в іншому вигляді, який часто використовують при вивченні релаксаційних процесів:

$$\frac{f_r}{f_0} = A \cdot \ln(t/\tau), \quad \tau = t_0 / \exp(B/A). \quad (3.2)$$

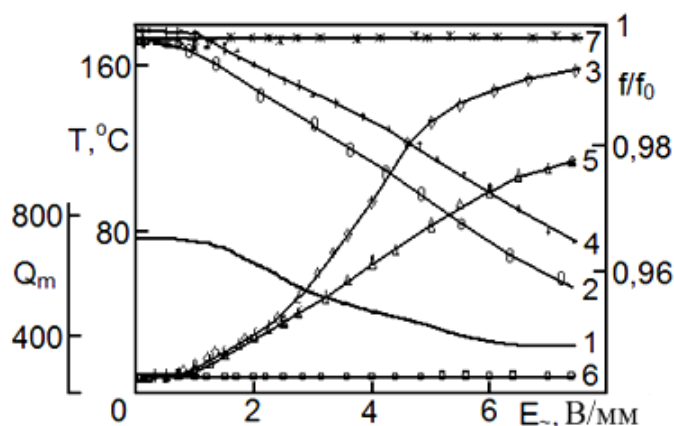


Рис. 3.1 Вплив амплітуди збудливої електричної напруги на:

1 – механічну добротність; 2 – частоту резонансу; 3 – розігрів на частоті резонансу; 4 – частоту 3-ї гармоніки; 5 – розігрів на частоті 3-ї гармоніки; 6 – розігрів на частоті антирезонансу; 7 – частоту антирезонансу п'єзоелемента [96]

Присутність логарифмічної залежності в рівняннях (3.1) і (3.2) вказує на широку область часів релаксації [123, 124]. Це рівняння використовується при вивченні як сегнетоелектричних [6], так і феритних керамічних зразків [124].

На Рис. 3.2, наведені релаксаційні залежності після збудження елемента на резонансній частоті полями різної напруженості. Видно, що збільшення амплітуди збудження приводить до великих швидкостей релаксації.

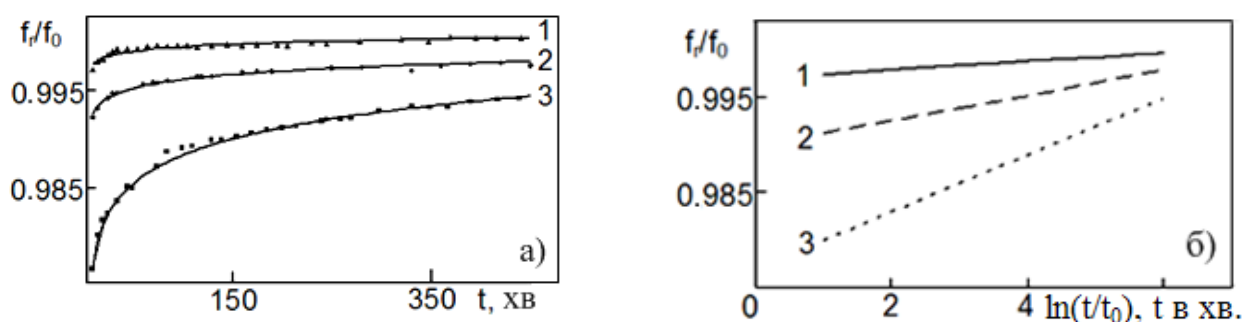


Рис. 3.2 Залежність відносної резонансної частоти від часу після збудження п'єзоелемента на резонансній частоті. а) – лінійна шкала часу, б) – логарифмічна шкала часу. E , В/мм: 1 – 2.5, 2 – 5.0, 3 – 7.5 [96]

Вивчення впливу температури ізотермічного відпалу на релаксацію параметрів п'єзоматеріалів проводили за аналогічною схемою: витримка при температурах 80 °С та 170 °С протягом 10 хвилин і подальше охолодження до кімнатної температури.

Із залежностей, наведених на Рис. 3.3 видно, що параметри п'єзоелементів релаксують до значень, близьких до початкових. Криві релаксації (як і в попередньому випадку) описуються залежностями (3.1).

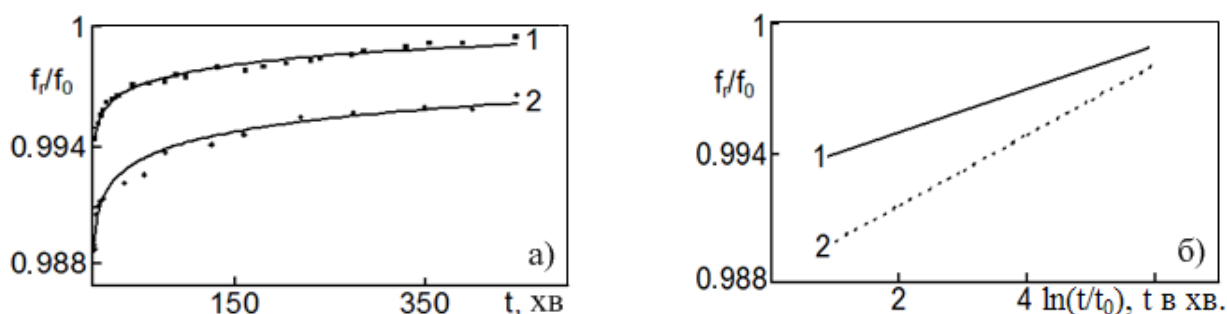


Рис. 3.3 Залежність відносної резонансної частоти від часу після розігріву п'єзоелемента. Т, °С: 1 – 80, 2 – 170 [96]

а) – лінійна шкала часу, б) – логарифмічна шкала часу

Релаксація є суттєво довготривалою. Підвищення температури відпалу приводить до зростання швидкості релаксації. Не помічається помітних відмінностей після нагрівання елементів в електрично замкненому і незамкненому станах.

Механічне одноосне стиснення (тиск 3.5, 15.0 і 33.4 МПа, час впливу 30 хв) приводить до зниження частоти і подальшої релаксації (Рис.3.4) згідно із законом, описуваному рівнянням (3.1). Підвищення тиску приводить до зростання швидкості релаксації.

При проведенні досліджень для морфотропних, тетрагональних і ромбоєдричних зразків істотних відмінностей в релаксаційній поведінці пружних параметрів не відзначено. В межах точності вимірювань, характер релаксаційних кривих в цих трьох випадках абсолютно однаковий.

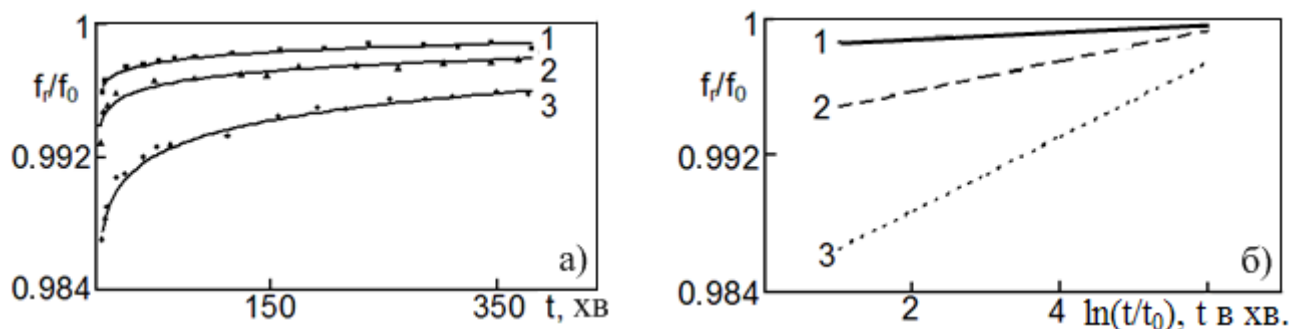


Рис. 3.4 Залежність відносної резонансної частоти від часу після механічного стиснення п'єзоелемента. Р, МПа: 1 – 3.5, 2 – 15.0, 3 – 33.4. а) – лінійна шкала часу, б) – логарифмічна шкала часу [96]

В даний час для практичного застосування використовують тверді розчини ЦТС з так званої морфотропної області діаграми фазових станів.

В цьому випадку в обсязі елементів-зразків співіснують домени СЕ фаз з ромбоєдричним (Rh) і тетрагональним (T) типами спотворень кристалічної решітки. Тому, в переважних випадках, експериментальні результати, отримані на таких твердих розчинах, пояснюють саме фізичними процесами, зумовленими зазначеним співіснуванням, зокрема, рухом (в тому числі і коливаннями) міжфазних меж.

Це пов'язано з тим, що електричне поле може призводити до фазового переходу між Rh – і T – фазами [125, 126]. Однак, отримані нами результати показують, що вивчена нами релаксація не залежить від положення твердого розчину на діаграмі станів – і для монофазних і для двофазних зразків отримані практично ідентичні результати. Це однозначно вказує на те, що помічені нами ефекти слід пов'язувати не з морфотропною областю діаграми станів. Тому слід шукати інші механізми, які можуть визначати довготривалу релаксацію в досліджених п'єзоелементах.

Звертає на себе зміна температури зразків при збільшенні збуджуючої напруги на частоті механічного резонансу елементів (Рис. 3.1, криві 3 і 5). Чим був сильніше розігрів елементів, тим яскравіше проявлявся релаксаційний ефект.

Розігрів знаходить досить просте пояснення. З п'єзоелектричними елементами прийнято працювати в так званому лінійному режимі – при малих амплітудах збудливої напруги малі амплітуди пружних коливань і виконується закон Гука. З ростом амплітуди коливань зростає ступінь ангармонічності пружної енергії елемента, який коливається, і, як наслідок, з'являється відхилення від закону Гука, слід враховувати і внутрішнє тертя. При описі коливань в цьому випадку в диференціальному рівнянні з'являються складові, які описують дисипацію енергії: $\rho \cdot \ddot{x} + (\eta + \eta_0) \cdot \dot{x} + s^{-1} \cdot x^2 = 0$, де ρ – густина, s – пружна піддатливість, η і η_0 – в'язкість, обумовлена втратами на навантаженні і власними втратами, відповідно; в умовах наших експериментів в'язкість η нехтуємо мала.

Як було зазначено вище, зростання амплітуди збудливого поля призводить до зростання дійсної складової імпедансу п'єзоелемента на резонансній частоті механічного резонансу. А це як раз і є основний фактор, що приводить до розігріву елементів. Це чітко підтверджується кривою 5 на Рис. 3.1, яка представляє температуру елемента при розігріві на частоті третьої гармоніки механічних коливань. В цьому випадку при тих же напругах збудливого електричного поля амплітуди коливань менше – менше і розігрів елементів.

Проведене вивчення релаксаційної поведінки резонансної частоти дозволило виявити один з факторів, що визначають цю поведінку. Як буде показано в продовження всієї роботи, що не цей фактор є визначним в механізмі довготривалої релаксації п'єзоелектричних керамічних матеріалів. Однак при виведенні системи з рівноваги за рахунок механічних коливань (а саме такі коливання відбуваються в резонансі п'єзоелектричного резонатора) цим фактором зневажати не слід.

В основу підходу покладено полікристалічна структура п'єзоелектричної кераміки, яка схематично показана на Рис. 3.5 а). При температурах нижче температури точки Кюрі в кожному зерні виникає спонтанна поляризація P_s , спрямована уздовж однієї з кристалографічних осей кристаліта. У неполяризованому стані напрямку поляризації в усіх кристалітах не корелюють – спрямовані в просторі випадковим чином. Залишкова поляризація елемента

дорівнює нулю, він не володіє п'єзоелектричними властивостями. Після поляризації елементів зовнішнім електричним полем в кожному кристалі спонтанна поляризація напрямлена уздовж тієї кристалографічної осі, напрямком якої найближчий до напрямку поляризуючого поля. Така ситуація схематично проілюстрована на Рис. 3.5 а).

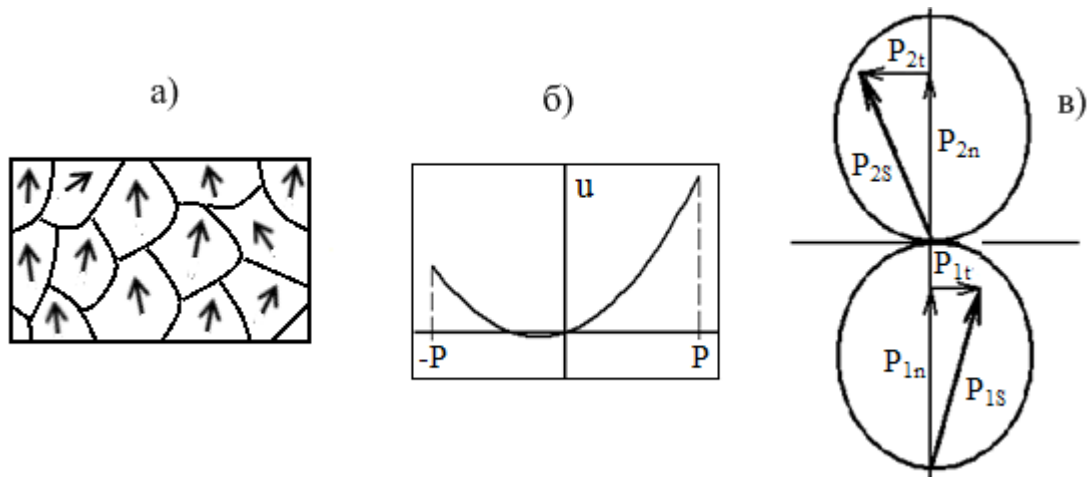


Рис. 3.5 Схематичні представлення:

- а) – кристалічної структури поляризованої п'єзокераміки;
- б) – залежності деформації u кристалу від поляризації (при значеннях d і Q , характерних для сегнетожорсткого матеріалу);
- в) – тангенціальних P_t і нормальних складових P_n векторів поляризації P_S в сусідніх зернах. [96]

Головне, що нас буде цікавити в подальшому – це розбіжність напрямків спонтанної поляризації в сусідніх кристалітах. Така розбіжність напрямків спонтанної поляризації призводить до появи механічних напружень на межах зерен. Механізм появи таких напружень проілюстрований на Рис. 3.5 б) і в). На Рис. 3.5 б) схематично показана залежність деформації від величини спонтанної поляризації $u = d \cdot P + Q \cdot P^2$, де d і Q – п'єзоелектричний коефіцієнт і коефіцієнт електрострикції. В межах кожного кристаліта спонтанна деформація однорідна, але в межах всього п'єзоелектричного елемента така однорідність не зберігається. Це проілюстровано на Рис. 3.5 в). Тут показані проекції спонтанної поляризації на площину, дотичну до поверхонь двох сусідніх кристалітів. Як видно, для сусідніх

зерен проекції не рівні ($P_{1s} = P_{2s}$, $P_{1\tau} \neq P_{2\tau}$), що означає нерівність спонтанних деформацій по межах зерен. Оскільки тріщини по межах зерен після охолодження нижче точки Кюрі і після поляризації елементів не виникають (в іншому випадку елемент не міг би працювати в якості резонатора), уздовж меж зерен виникають пружні напрути (в даному випадку тангенціальні). Точно таким же чином з'являються і нормальні пружні напруження (оскільки $P_{1n} \neq P_{2n}$). В умовах змінних напруг виникають змінні механічні навантаження, що призводить до розігрівання зразків. В резонансі амплітуди механічних коливань значні, значним є і розігрів зразків. Релаксаційний процес – це процес повернення досліджуваного об'єкта в рівноважний стан після виведення його з такого. Отримані результати свідчать на користь того, що основною рушійною силою процесу, які виводять п'єзоелементи з рівноважного термодинамічного стану, може бути зміна їх температури при збільшенні збудливої напруги. Надалі в розділі 4 дисертаційної роботи будуть представлені результати дослідження впливу термічного збудження п'єзоелектричних елементів на їх релаксаційну поведінку.

3.2 Поведінка діелектричної проникності при довготривалій релаксації

В описуваних нижче експериментах фізичним параметром, за яким вели спостереження, була діелектрична проникність.

Після вимкнення зовнішніх впливів (це були ті ж дії, що і описані в підрозділі 3.1 за винятком збудження на резонансній частоті п'єзоелемента) зміна діелектричної проникності в часі (при кімнатній температурі $T = 22$ °C) підпорядковується логарифмічному закону

$$\varepsilon(t)/\varepsilon(0) = -A \cdot \ln(t/t_0) + B, \quad (3.3)$$

У цьому виразі $\varepsilon(t)$ – діелектрична проникність, виміряна через проміжок часу t (у хвилинах) після зняття зовнішнього впливу на зразок (іншими словами – це час старіння при кімнатній температурі); $\varepsilon(0)$ – початкове значення діелектричної проникності до прикладання зовнішнього впливу (до початку будь-якого експерименту зразки витримували протягом 1-го тижня при нормальних умовах);

t – час, після припинення дії зовнішнього чинника, хв; $t_0 = 1$ хв; A – коефіцієнт, що характеризує швидкість релаксації діелектричної проникності до рівноважного стану; B – коефіцієнт ($B = \varepsilon(t_0)/\varepsilon(0)$).

Як приклад на Рис. 3.6 показані часові залежності діелектричної проникності (в лінійному і логарифмічному масштабах часу) після зняття механічного навантаження.

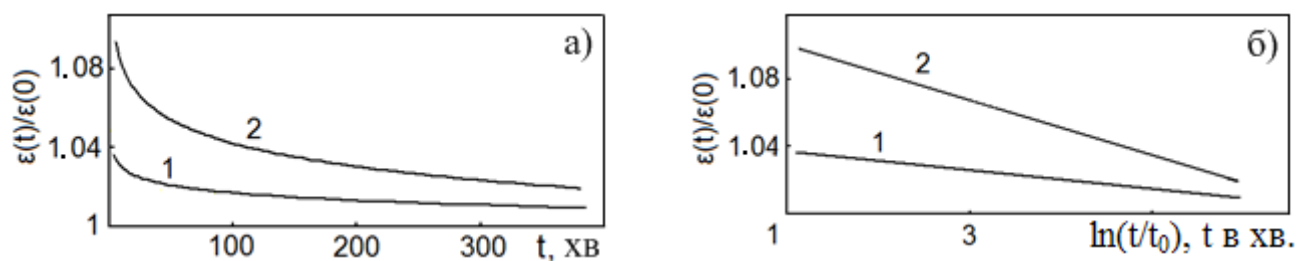


Рис. 3.6 Залежність відносної діелектричної проникності від часу після механічного стиснення п'єзоелемента. а) – лінійна шкала часу, б) – логарифмічна шкала часу. P , МПа: 1 – 15.0, 2 – 35.0 [99]

Оскільки наступні розділи дисертації в більш значній мірі присвячені релаксаційній поведінці п'єзоелектричних елементів після дії температури і постійного електричного поля, для цих випадків аналогічні залежності там і будуть наведені.

Для розуміння процесів, які відбуваються при стисненні зразка, важливу роль, як було показано вище, грає умова електронейтральності поверхонь зразка. Експеримент показав, що релаксаційні процеси протікають з різною швидкістю у залежності від того в яких умовах зразок знаходився під тиском: з замкнутими або незамкненими електродами (Рис. 3.7).

Швидкість релаксації і значення діелектричної проникності при знятті тиску майже в 2 рази вище в разі зразка з незамкнутими електродами.

У всіх випадках досить слабких зовнішніх навантажень вони призводять до оборотних змін параметрів діелектричної проникності.

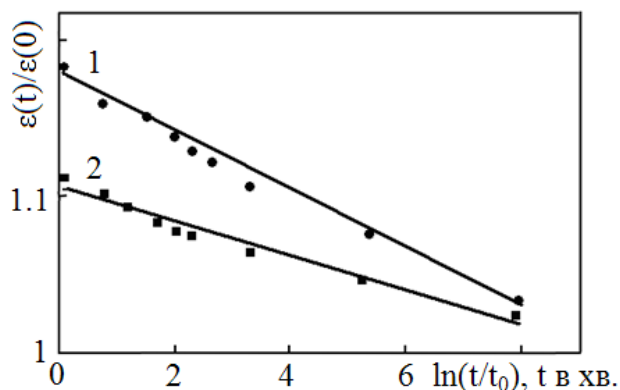


Рис. 3.7 Релаксація відносної діелектричної проникності зразків $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ в процесі старіння після припинення одного стиснення тиском 111 МПа: 1 – зразок з незамкненими електродами; 2 – із замкненими електродами [99]

На Рис.3.8 представлені залежності коефіцієнта A з (3.2), який є кількісною мірою швидкості релаксації, для всіх типів зовнішнього впливу на зразки.

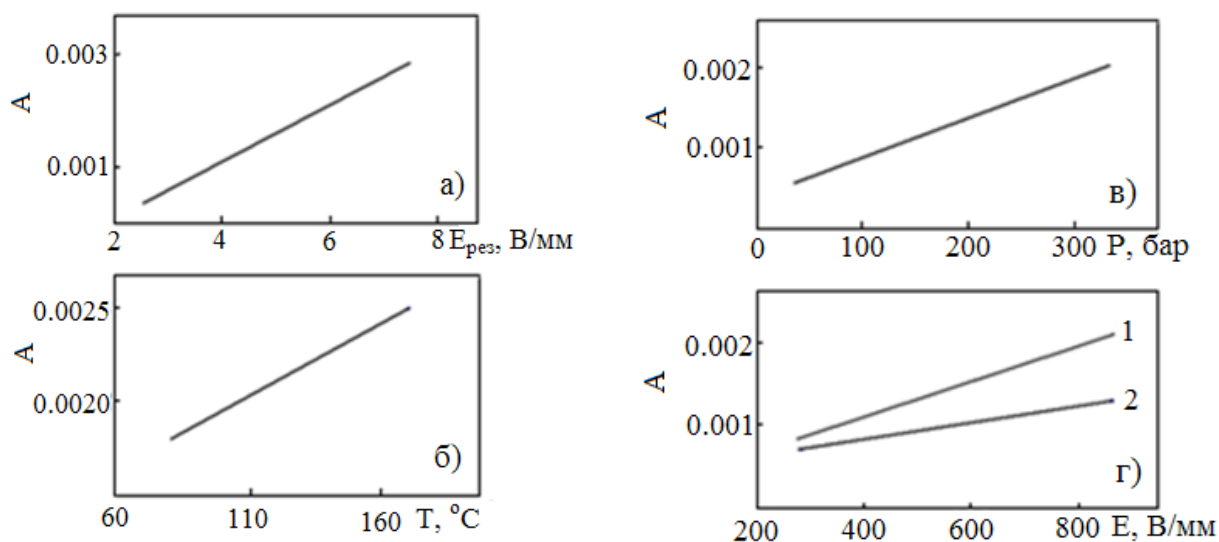


Рис. 3.8 Залежність коефіцієнта A від амплітуди фізичного впливу:

- а) – змінне електричне поле резонансної частоти; б) – нагрівання;
- в) – одноосний механічний тиск; г) – постійне електричне поле прикладене проти (1) і уздовж (2) напрямку поляризації [99]

Що таке режим слабких або так званих лінійних навантажень буде добре видно після дослідження зв'язку релаксаційних процесів із структурними змінами зразків. Всі ці результати приведені нижче в наступних розділах дисертації. Зараз же слід відмітити, що режим слабких (або лінійних) зовнішніх навантажень (механічних, теплових, електричних або їх комбінації) виконується до тих пір, поки не відбувається перебудова доменної структури.

У всіх випадках швидкість релаксації лінійно зростає при збільшенні інтенсивності навантаження. Саме така поведінка дозволила назвати навантаження, які досліджувалися в цьому розділі, лінійними, а саму релаксацію лінійною. Забігаючи вперед, відзначимо, що при більш сильних навантаженнях, які призводять до перебудови доменної структури п'єзоелектричних елементів, лінійність залежностей порушується. Подібний характер релаксаційних процесів не залежить від того, якій області станів фазової діаграми – тетрагональній або ромбоєдричній – належить конкретний досліджуваний твердий розчин ЦТС.

3.3 Модель механізму довготривалої релаксації післядії

Результати, отримані при вивченні так званої лінійної релаксації, дозволяють зробити висновки і поставити деякі питання, відповіді на які потрібно дати при проведенні подальших досліджень. Перше, що слід відзначити, пов'язане з часом дії зовнішнього впливу і післядії. Саме вплив триває кілька хвилин, тоді як післядія розтягується на десятки годин.

Наступний важливий момент, пов'язаний з односпрямованістю зміни фізичного параметра, за яким ми стежимо, вивчаючи релаксаційні процеси післядії. Відносно діелектричної проникності це зводиться до того, що проникність в процесі релаксації тільки зменшується – і ніколи не підвищується.

Третя особливість: оскільки післядія після будь-якого типу впливу описується одним й тим самим законом, швидкості і часи релаксації у всіх випадках дуже близькі, то це вказує на єдиний механізм релаксації для всіх видів впливів.

Всі три зазначені вище особливості довготривалої релаксації дозволяють запропонувати модель фізичного механізму, яка в ході подальших досліджень буде перевірятися.

У всіх випадках зовнішні впливи (за винятком прикладання електричного поля у напрямку поляризації зразків) призводять до часткової деполяризації елементів, внаслідок чого на поверхні зразків виділяється некомпенсований полем поляризації електричний заряд. Після зняття зовнішнього впливу залишкова поляризація або оборотним чином повертається до вихідного стану (якщо вплив було відносно слабким), або повертається в повному обсязі (частково необоротний процес). Умови наших експериментів, описаних в даному розділі, відповідають оборотним процесам. Після припинення зовнішніх впливів відбувається повернення залишкової поляризації до первісного значення і зв'язування електричного заряду, який виділювався раніше.

Разом із зазначеним вище процесом відбувається захват електричного заряду, що виділювався при зовнішніх впливах на сегнетоелектричні керамічні елементи, дефектами кристалічної решітки. Такими в кераміці ЦТС переважно є позитивно заряджені кисневі вакансії V_O в аніонній підрешітці і негативно заряджені свинцеві вакансії в А-підрешітці перовскітної кристалічної структури ЦТС [127–130]. Оскільки реальними носіями заряду є негативно заряджені електрони, то основну увагу слід приділити їх захвату кисневими вакансіями.

Що стосується випадку електричного поля, прикладеного в напрямку поляризації, в цьому випадку надлишковий заряд створюється джерелом електричної напруги. Після його відключення все зводиться до сказаного вище.

В результаті захоплення електронів кисневою вакансією виникають збудженні центри (F^+ - і F^0 -центри), відокремлені від основного стану потенційним бар'єром [129, 131]. Як зазначено в працях [129, 132–134], місцями найбільшої концентрації обговорюваних дефектів у поляризованих зразках є поверхня зразків і, в меншій мірі, неоднорідності, в якості яких в керамічних елементах в найбільшій мірі є межі зерен. У деполяризованих зразках місцями стоку заряджених дефектів є торці доменів. Таке розподілення заряджених

дефектів обумовлено внутрішніми електричними полями, створюваними поляризацією.

Висота потенційного бар'єра, стабілізуючого F -центри, складає для різних оксидів від 0.3 до 1.5 еВ [129, 135]. В оксидах з кристалічною структурою перовскіту цей інтервал декілька вужче. Після гарту зразків, повернення залишкової поляризації до початкового стану і зв'язування заряду, який виділився раніше, починається процес релаксації заряджених вакансій (F -центрів) до основного стану. Заряд, який вивільнюється в процесі релаксації, зв'язується електричним полем залишкової поляризації. При зазначених вище висотах потенційних бар'єрів час, необхідний для відновлення вихідного стану, складає від декількох десятків до декількох сотень годин. Саме такі часи релаксації ми спостерігали при зовнішніх впливах різної природи. Ми провели також оцінку висоту потенційного бар'єру, що визначає релаксаційний процес (3.2), виходячи з результатів наших експериментів. Отримано значення в інтервалі 0.5 – 1.0 еВ.

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

Проведені оцінки часу життя F -центрів в наших зразках вказують на те, що в якості фізичного фактора, що визначає релаксацію в наших експериментах, виступають вакансії кристалічної решітки і їх заряд-розряд.

Запропонований механізм довготривалої релаксації післядії дозволяє відповісти на питання, поставлені на початку теперішнього підрозділу.

По-перше, значна різниця часів дії зовнішніх чинників і післядії. Під час зовнішніх впливів відбувається вивільнення електронів, які після зняття впливів захоплюються кисневими вакансіями V_O . Захоплення електронів з утворенням F -центрів (а як наслідок, створення додаткового електричного поля, що змінює

величину діелектричної проникності) проходить практично миттєво. Наступний розпад заряджених дефектів відбувається тривалий час (десятки годин), що й обумовлює настільки довготривалу релаксацію (Рис. 3.9).

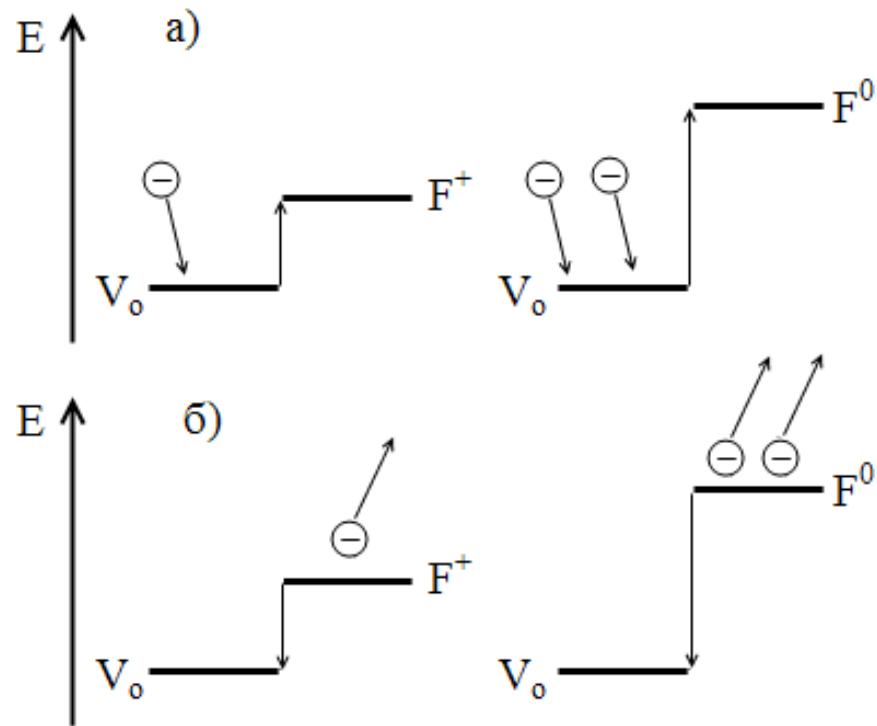


Рис. 3.9 Схема а) утворення ($V_o + \bar{e} \rightarrow F^+$, $V_o + 2\bar{e} \rightarrow F^0$) і б) розпаду заряджених дефектів (F^+ - і F^0 -центрів), V_o – киснева вакансія

По-друге, ми відзначили, що у всіх випадках після зняття зовнішньої дії, якої би природи воно не було, відбувається зменшення діелектричної проникності.

Щоб зрозуміти, чому це відбувається, звернемося до Рис. 3.10, на якому зображена петля електричного гістерезису діелектричної проникності [99].

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

впливу велика частина виділеного заряду зв'язується, створюване їм поле зменшується, відбувається швидкий перехід по петлі з точки 1 в точку 2.

Внаслідок того, що частина заряду пов'язана вакансіями кристалічної решітки (F -центр, що розташовуються на торцях зразка), на зразок впливає «зовнішнє для нього» електричне поле. Тому діелектрична проникливість вище початкового значення. І тільки при релаксації заряджених центрів в початковий стан це поле звертається в нуль, а проникність повертається до початкового значення [98, 103].

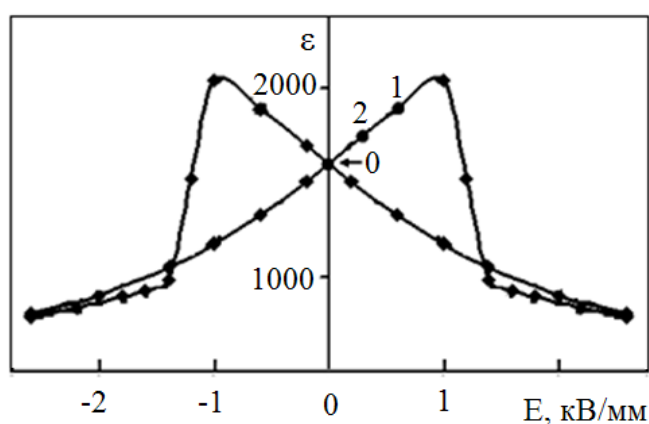


Рис. 3.10 Петля гістерезису діелектричної проникності неполяризованого зразка $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ [99]

Якщо все, що ми розглянули досі, обумовлено частковою деполяризацією зразків в процесі зовнішніх впливів на них, то при відсутності поляризації таких ефектів бути не повинно – не повинні проявлятися релаксаційні ефекти по діелектричній проникності (у всякому разі в тій мірі, як це має місце в сегнетоелектриках). Щоб це перевірити, повинні бути зразки, у всьому ідентичні, з якими ми проводили експерименти, але вони не повинні володіти спонтанною поляризацією P_S . В системі твердих розчинів $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ при малому вмісті титану Ti низькотемпературний стан (при $T < T_C$, $T_C = 230^\circ\text{C}$) є антисегнетоелектричним, спонтанна поляризація відсутня ($P_S = 0$). Ці тверді розчини мають таку саму структуру дефектів кристалічної решітки як і тверді

розчини, які розташовані в сегнетоелектричній частини діаграми фазових станів (Рис. 1.3) – містять кисневі вакансії V_o .

Не всі види зовнішніх впливів підходять для перевірки висловленого припущення. Відразу слід залишити в стороні будь-які дії з використанням електричного поля. Зовнішнє джерело напруги завжди забезпечить «підзарядку» кисневих вакансій. Не підходить і термічний вплив. Як показують прецизійні результати нейтронографічних і рентгенівських досліджень, при зміні температури навіть в чистому $PbZrO_3$ (АСЕ) локальні області (в масштабі до десятка постійних решітки) зазнають спотворення таким чином, що можуть мати дипольний момент (звичайно ж, в макроскопічному масштабі цирконату свинцю при температурах $T < T_C$ є антисегнетоелектриком) [136]. Це змушує відмовитися і від термічних впливів при роботі з антисегнетоелектричними твердими розчинами на основі $Pb(Zr,Ti)O_3$. Залишається механічний вплив.

На Рис. 3.11 наведені релаксаційні криві для твердих розчинів $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_{0.98}Ti_{0.02})O_3$ (СЕ) і $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ (АСЕ) після впливу на них одноосного стиску. Як видно, для антисегнетоелектрика релаксація практично відсутня.

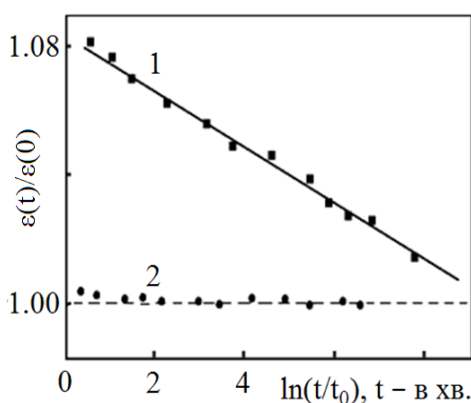


Рис. 3.11 Залежність відносної діелектричної проникності від часу після зняття механічного стиску п'єзоелемента зусиллям 30 МПа [101].

1 – твердий розчин $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ (СЕ);

2 – твердий розчин $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_{0.98}Ti_{0.02})O_3$ (АСЕ)

Висновки до розділу 3

1. Показано, що після прикладання до п'єзоелектричних керамічних зразків зовнішніх впливів малої амплітуди (в лінійному режимі) відбувається довготривала релаксація властивостей до вихідного стану.

2. У разі впливів зовнішніх чинників різної природи довготривала релаксація властивостей описується одним логарифмічним законом.

3. Оскільки часи і швидкості релаксації однакові, а сама релаксація у всіх випадках описується одним і тим же законом, це вказує на єдину природу процесів релаксації властивостей (єдиний механізм) після припинення впливів.

4. Часи впливу і післядії значно розрізняються (на 3 порядки).

5. Запропонована модель механізму довготривалої релаксації післядії, в основі якої лежать уявлення про дефекти кристалічної решітки – кисневі вакансії, їх перетворенні в F -центри з наступною релаксацією.

Основні положення цього розділу викладені у публікаціях автора [91, 93, 96, 98, 99, 100, 104, 105, 107, 109, 110].

РОЗДІЛ 4

НЕЛІНІЙНІСТЬ РЕЛАКСАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК І СТРУКТУРНІ ЗМІНИ, СПРИЧИНЕНІ ТЕМПЕРАТУРНИМ ВІДПАЛОМ

4.1 Нелінійність залежностей швидкості релаксації

У цьому розділі розглянемо результати, отримані при вивченні релаксації, що протікає в п'єзоелектричній кераміці на основі твердих розчинів ЦТС після нагріву зразків. Як об'єкти були взяті тверді розчини $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ з інтервалом зміни вмісту В-іонів $0.45 \leq x \leq 0.60$. Цей інтервал повністю перекриває морфотропну область діаграми фазових станів ЦТС, а тверді розчини при граничних значеннях x є однофазними з тетрагональним ($x = 0.60$) або ромбоедричним ($x = 0.45$) типом спотворення кристалічної решітки [95].

На Рис.4.1 представлені часові залежності діелектричної проникності після відпалу поляризованих зразків твердого розчину $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$.

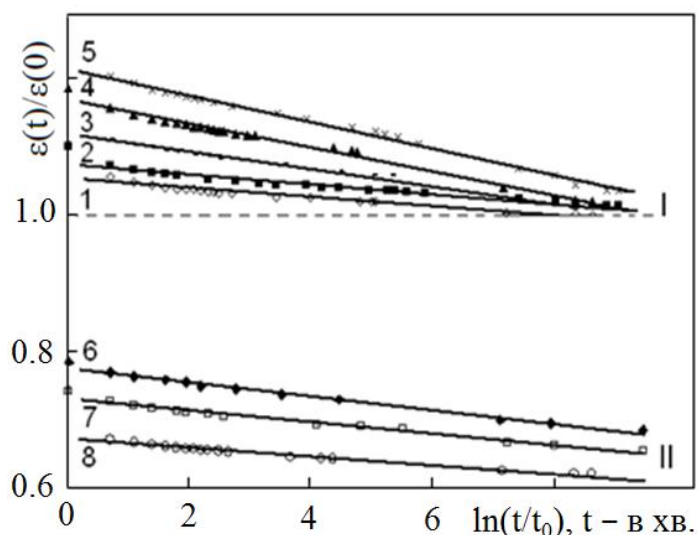


Рис. 4.1 Релаксаційні залежності діелектричної проникності зразків складу $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ після відпалу в температурних інтервалах I і II [101].

T , °C: I – 100 – 260 ($T < T_{кр}$), II – 260 – 320 ($T > T_{кр}$).

T , °C: 1 – 100, 2 – 130, 3 – 187, 4 – 214, 5 – 260, 6 – 280, 7 – 289, 8 – 310

Всі експериментально виміряні значення діелектричної проникності і їх зміна у часі підкоряються закону:

$$\varepsilon(t)/\varepsilon(0) = -A \cdot \ln(t/t_0) + B, \quad (4.1)$$

де $\varepsilon(t)$ – діелектрична проникність, виміряна через проміжок часу t (у хвилинах) після зняття зовнішнього впливу на зразок; $\varepsilon(0)$ – початкове значення діелектричної проникності до прикладання зовнішнього впливу; t – час, після припинення дії зовнішнього чинника, хв; $t_0 = 1$ хв; A – коефіцієнт, що характеризує швидкість релаксації діелектричної проникності до рівноважного стану; B – коефіцієнт ($B = \varepsilon(t_0)/\varepsilon(0)$).

Отримані лінійні залежності обробляли за методом найменших квадратів. Апроксимуючі рівняння для всіх температур відпалу наведені в Табл. 4.1. Тут же наведені величини достовірності апроксимації R^2 :

$$R^2 = -\frac{X}{Y}, \quad X = \sum (\varepsilon_j - \hat{\varepsilon}_j)^2, \quad Y = \left(\sum \varepsilon_j^2 \right) - \frac{(\sum \varepsilon_j)^2}{n}, \quad (4.2)$$

де ε_j – виміряна діелектрична проникність зразка.

Таблиця 4.1

Залежність виду апроксимуючої прямої і величини достовірності апроксимації R^2 від температури відпалу

T, °C	$\varepsilon(t)/\varepsilon(0) = -A \cdot \ln(t/t_0) + B$	R^2
100	$y = -0.0068x + 1.0548$	0.9269
130	$y = -0.0074x + 1.0765$	0.9068
177	$y = -0.0175x + 1.1708$	0.9850
235	$y = -0.0196x + 1.2167$	0.9947
265	$y = -0.0130x + 1.1204$	0.9735
280	$y = -0.0102x + 0.7753$	0.9871
300	$y = -0.0064x + 0.6710$	0.9560
350	$y = -0.0086x + 0.7306$	0.9805

Як видно з Рис. 4.1, можна виділити температуру $T_{кр} = 260$ °С, а температурний інтервал, в якому проведено відпалі 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 по відношенню к значенню до відпалу, а після відпалу вище температури $T_{кр}$ діелектрична проникність знижується.

По-друге, в разі $T_{відп} < T_{кр}$ в процесі нагрівання і наступного старіння в зразку відбуваються оборотні процеси. У разі $T_{відп} > T_{кр}$ в процесі відпалу і старіння відбуваються необоротні зміни.

На залежностях коефіцієнтів A і B від температури відпалу при температурі $T_{кр}$ спостерігаються максимуми (Рис. 4.2).

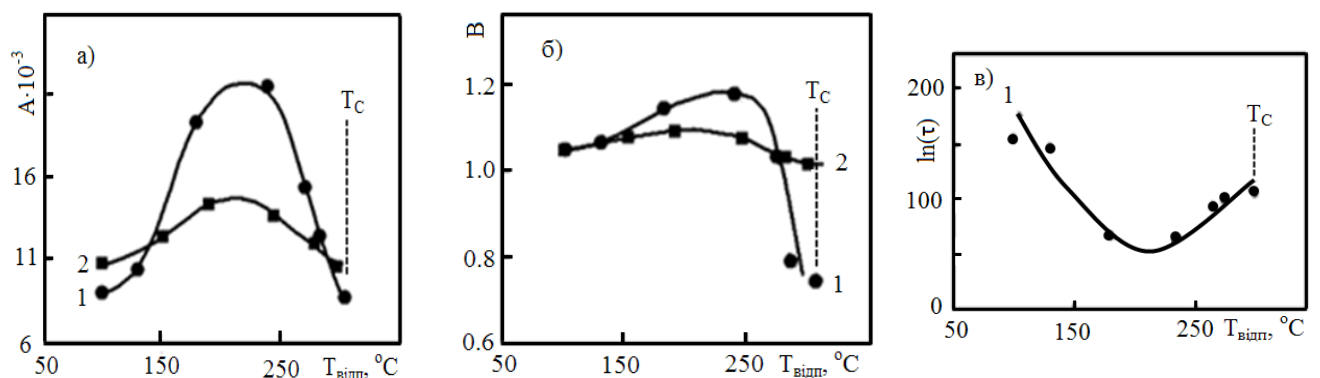


Рис. 4.2 Залежності коефіцієнтів A (а) і B (б), що визначаються рівнянням (3.2) і часу релаксації τ (в) від температури відпалу для поляризованих (1) і деполіаризованих (2) зразків твердого розчину $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ [101]

На цьому малюнку також представлена залежність часу релаксації τ від температури відпалу, на якій є мінімум при $T_{відп} = T_{кр}$. Як видно з наведених залежностей, температура $T_{кр}$ характеризується максимальною швидкістю релаксації [97, 112, 113].

Для з'ясування фізичної природи температури $T_{кр}$ проведені вимірювання температурних залежностей діелектричної проникності і залишкової поляризації.

На Рис. 4.3 представлені залежності від температури діелектричної проникності, залишкової поляризації і зворотної діелектричної проникності.

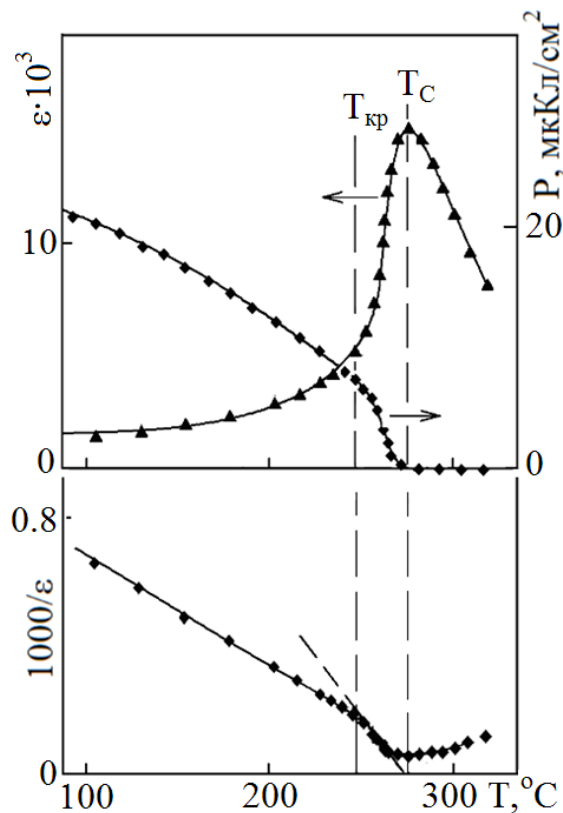


Рис. 4.3 Температурні залежності діелектричної проникності ϵ , зворотної діелектричної проникності $1/\epsilon$ і залишкової поляризації P_r твердого розчину $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ [101]

На сукупності цих залежностей температура $T_{кр}$ проявляється в повній мірі. Незважаючи на те, що температура $T_{кр}$ нижче точки Кюрі T_c досліджуваного твердого розчину, деполаризація зразка починається при $T = T_{кр}$. У той же час, максимум температурної залежності $\epsilon(t)$ відповідає точці T_c . У точці $T_{кр}$ залежність зворотної діелектричної проникності $\epsilon^{-1}(t)$ відхиляється від класичної лінійної.

Температура $T_{кр}$ розділяє температурні інтервали оборотної і необоротної зміни залишкової поляризації. Результати теоретичних розрахунків показують, що упорядкований однополярний стан доменної структури сегнетоелектричної

пластини при нагріванні руйнується до досягнення точки Кюрі [137]. Різниця між температурами руйнування монодоменного і полідоменного станів може досягати 10 С (і більше) в ідеальному монокристалі. У полікристалічних зразках внаслідок додаткових механічних напруг на межах зерен, обумовлених розбіжністю кристалографічних площин і напрямків векторів спонтанної поляризації в сусідніх кристалах, цей інтервал може бути значно ширше. Такий механізм повністю підтверджується результатами температурних вимірювань, наведених на Рис. 4.3 – інтервал $(T_C - T_{кр})$ становить 30 °С. Результати рентгеноструктурних досліджень підтверджують доменне розупорядкування в температурному інтервалі відпалу $T_C - T_{кр}$ наведені нижче в підрозділі 4.4.

Тепер можна пояснити максимальну швидкість релаксації в точці $T = T_{кр}$. Зростання швидкості релаксації при збільшенні температури відпалу в інтервалі температур $T < T_{кр}$ пов'язано з тим, що збільшення температури приводить до більшого зниження залишкової поляризації зразка і, відповідно, до більшої величини заряду (електронів), який вивільнився. Як відмічено в розділі 3 дисертації, при швидкому охолодженні зразка після відпалу, частина заряду захоплюється кисневими вакансіями з утворенням F^+ - і F^0 -центрів. Енергетично F^0 -центр лежить (знаходиться) вище F^+ -центру, тому їх кількість на поверхні зразка нижче і їх внесок в релаксаційний процес слабше, ніж вклад F^+ -центрів. З ростом $T_{відп}$ заряд, який вивільнився, зростає, зростає і кількість F^0 -центрів і відповідно зростає їх внесок в релаксаційний процес. Оскільки F^0 -центри енергетично менш стабільні ніж F^+ -центри і енергія їх стабілізації менше, вони швидше релаксують в кисневі вакансії (за схемою $F^0 \rightarrow V_O + 2e^-$). Тому збільшення температури відпалу приводить до зростання швидкості релаксації (до зростання коефіцієнта A і зниженню часу релаксації τ (див. рівняння (4.1) і Рис. 4.2).

Дійсно, для системи, яка бере участь в двох монорелаксаційних процесах, рівняння руху записується у вигляді:

$$\frac{dF}{dt} = -\frac{1}{\tau_1} - x \cdot \frac{1}{\tau_2} F = -\frac{1}{\frac{\tau_1 \cdot \tau_2}{(\tau_1 + x \cdot \tau_2)}} F, \quad (4.3)$$

де τ_1 і τ_2 – часи релаксації кожного з процесів, x – частка вкладу другого релаксаційного процесу ($0 < x < 1.0$), а $\tau_1 \cdot \tau_2 / (\tau_1 + x \cdot \tau_2)$ – єдиний час релаксації системи як цілого.

Якщо $\tau_2 < \tau_1$ (другий процес швидший), то збільшення вкладу другого процесу в загальну релаксацію робить її більш швидкою. Оскільки в розглянутих нами релаксаційних процесах беруть участь F^+ - і F^0 -центри, а час життя F^0 -центру (τ_2) менше часу життя F^+ -центру (τ_1), збільшення температури відпалу веде до більш швидкої релаксації в процесі старіння зразків при кімнатній температурі після гарту (збільшенню коефіцієнта A і зменшенню часу релаксації τ (див. Рис. 4.2).

Коли температура відпалу перевищує $T_{кр}$ ($T > T_{кр}$) відбувається часткове руйнування доменного упорядкування (розворот напрямків спонтанної поляризації кожного домену від напрямку поляризації зразка). На торці зразку виходить менше векторів спонтанної поляризації, виділяється менше електричного заряду при відпалі. Знижується і кількість заряджених F^0 -центрів відносно кількості F^+ -центрів. Все це приводить до зниження швидкості релаксації при температурах відпалу $T > T_{кр}$.

Розглянемо експериментальні результати, отримані при вивченні частково деполаризованих зразків того ж твердого розчину. Вони представлені на Рис. 4.2. Так само, як і в поляризованих зразках, в цьому випадку 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. Це вказує на те, що в деполаризованих зразках швидкості релаксації нижче, ніж в поляризованих.

У частково деполаризованих зразках, порівняно з поляризованими, менша кількість доменів має спонтанну поляризацію, направлену по нормалі до торцевих поверхонь зразка. При відпалі менше заряду виділяється на ці поверхні, менше заряджених F^0 -центрів (відносно F^+ -центрів) утворюється на поверхнях після гарту зразків. Відповідно меншими є напруженості електричного поля, яке

створюють зазначені дефекти кристалічної решітки. Внаслідок цього і релаксаційні ефекти проявляються меншою мірою, ніж в поляризованих зразках.

На закінчення цього підрозділу розглянемо результати, отримані при вивченні довготривалої релаксації в твердих розчинах, близьких по співвідношенню в них Zr/Ti . Один з них є сегнетожорстким, інший – сегнетом'яким. Як і годиться для наших експериментів, тимчасові залежності діелектричної проникності термічної післядії описуються логарифмічним законом (4.1).

Залежності параметрів, що характеризують швидкість релаксації, від температури відпалу мають екстремуми при критичній температурі $T_{кр}$. На Рис. 4.4 подані залежності коефіцієнта A від температури відпалу для двох твердих розчинів.

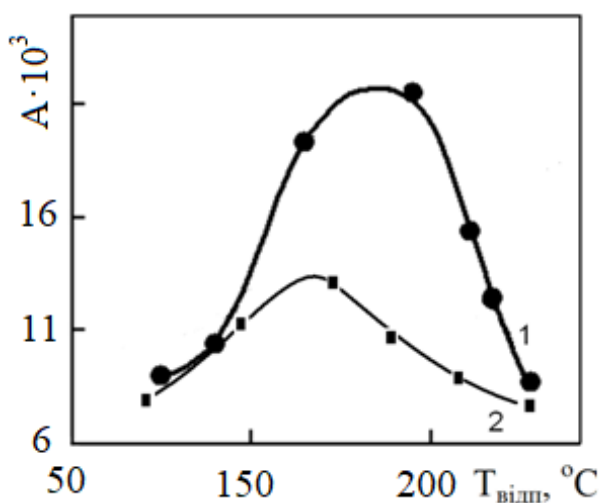


Рис. 4.4 Залежності швидкості релаксації (A -коефіцієнт з (4.1)) твердих розчинів різної сегнетожорсткості від температури відпалу.

1 – сегнетожорсткий твердий розчин, 2 – сегнетом'який твердий розчин [101]

За своїм характером вони ідентичні. Однак швидкості релаксації для сегнетожорстких зразків помітно вище. І це знаходить просте пояснення в межах запропонованої в дисертаційній роботі моделі довготривалої релаксації заряджених кисневих вакансій у досліджуваних речовинах.

Сегнетожорстку або сегнетом'яку п'єзоелектричну кераміку можливо отримати на основі одного і того ж твердого розчину ЦТС, при одному і тому ж співвідношенні Zr/Ti.

У першому випадку твердий розчин легують або одновалентними іонами, що заміщають свинець в *A*-підрешітці кристалічної структури, або тривалентними іонами, що заміщають *B*-іон «маточного» твердого розчину.

Щоб отримати сегнетом'яку кераміку на основі ЦТС проводять легування тривалентними іонами, заміщаючи свинець в *A*-підрешітці кристалічної структури, або п'ятивалентними іонами, заміщаючи *B*-іон «маточного» твердого розчину. Внаслідок дотримання правила електронейтральності, сегнетожорстка кераміка містить більшу кількість кисневих вакансій.

У досліджуваних п'єзоелектричних керамік сегнетом'які властивості твердих розчинів отримані за рахунок вмісту в легуючій добавці іонів тривалентного вісмуту, що заміщають свинець, а сегнетожорсткі властивості – за рахунок введення в *B*-вузли кристалічної решітки тривалентних іонів марганцю [6].

При температурних впливах в дію вступає розглянутий нами вище механізм захоплення електронів кисневими вакансіями з утворенням F^+ - і F^0 -центрів. Подальша релаксація після охолодження зразків є наслідком релаксації цих центрів до основного стану – «чистої» кисневої вакансії – спаду до нуля поля, утвореного зазначеними дефектами.

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

Внаслідок того, що коерцитивні поля сегнетом'якої п'єзокераміки цирконату-титанату свинцю нижче коерцитивних полів сегнетожорсткої п'єзокераміки цирконату-титанату свинцю, при нагріванні руйнування упорядкованої доменної структури починається при більш низьких температурах. Цим пояснюється більш низьке значення критичної температури $T_{кр}$ для сегнетом'яких зразків.

4.2 Довготривала релаксація після комплексного впливу електричного поля і нагріву

У цьому підрозділі наведені результати, отримані при вивченні довготривалої релаксації після комплексного зовнішнього впливу на зразки – електричного поля і нагрівання. Експериментально вивчена релаксація діелектричної проникності після припинення комбінованого впливу для твердого розчину з морфотропної області фазової діаграми ЦТС $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$. Даний твердий розчин містить технологічну легуючу добавку, введена для зниження пористості зразків і отримання високощільної кераміки – пори можуть бути місцем скупчення заряду, який призведе до спотворення результатів експериментів. Температурний інтервал відпалу – від кімнатної температури до температури точки Кюрі. Напруженість електричного поля становила $E_{зм} = 300$ В/мм, його напрямок був по і проти напрямку поляризації зразків. Напруженість поля відповідає лінійній ділянці петлі діелектричного гістерезису поляризації $P(E)$, що виключає (часткову) деполіаризацію зразків в процесі впливу і її вплив на досліджувану релаксацію.

Як і під час відсутності поля, релаксаційні залежності діелектричної проникності слідуєть за логарифмічним законом (4.1).

Раніше було показано в розділі 4.1, що за відсутності електричного поля максимальна швидкість релаксації відзначається після відпалу при критичній температурі $T_{відп} = T_{кр}$ – при цій температурі коефіцієнт A має ярко виражений максимум, а час релаксації – мінімум (крива 1 на Рис. 4.5). Після комплексного впливу температури і електричного поля характер залежностей $A(T_{відп})$ і $\tau(T_{відп})$ не змінився. Однак температура $T_{кр}$ виявилась залежною від напрямку поля. При направленості поля проти напрямку поляризації зразка, залежності $A(T_{відп})$ і $\tau(T_{відп})$ зсуваються в низькотемпературний інтервал, коли ж напрямок поля співпадає з напрямком поляризації, ці залежності зсуваються в високотемпературний інтервал. Відповідні залежності промарковані на Рис. 4.5 цифрами 2 і 3, відповідно. Як було зазначено вище, величина зсуву критичної температури $T_{кр}(E)$

залежить від напруженості поля – залежність є практично лінійною в інтервалі полів, в якому не відбувається часткової переполяризації зразка (поки залежність $P(E)$ є лінійною).

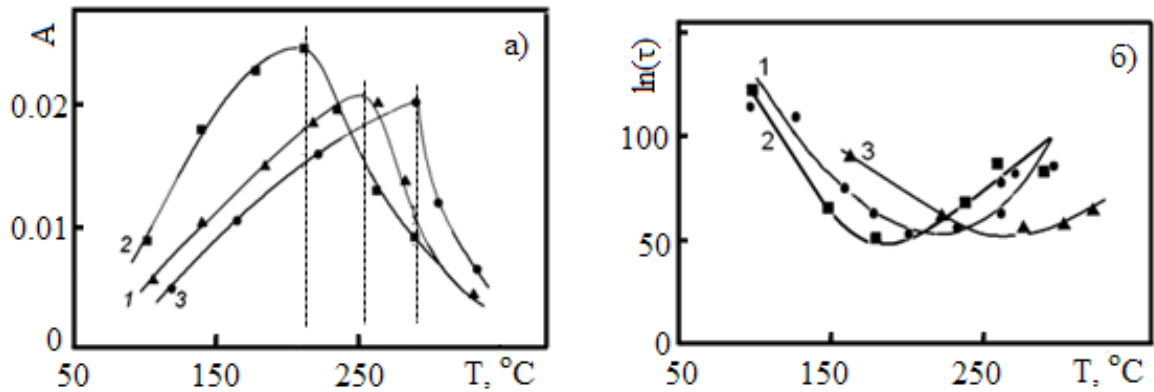


Рис. 4.5 Залежність коефіцієнта A (а) і часу релаксації τ (б) від температури відпалу без електричного поля (1) та в полях різної спрямованості (2 і 3).
 E , В/мм: 1 – 0, 2 і 3 – 300 (поле направлено проти (2) і уздовж (3) поляризації зразка, відповідно) [101]

Природу появи екстремумів на залежностях ми докладно обговорювали вище в підрозділі 4.1. Сама ж температура $T_{кр}$ відповідає початку перебудови доменної структури – початку часткової деполяризації зразків.

Постійне електричне поле підвищує стабільність однодоменної структури при збігу його напрямку з напрямком поляризації зразка і знижує стабільність цієї структури при протилежному напрямку зовнішнього поля.

Останній випадок в наших експериментах з комплексним зовнішнім впливом за своїм характером близький до того, що відбувається поблизу коерцитивного поля при переполяризації зразків електричним полем.

Така поведінка доменної структури при впливі зовнішнього електричного поля знаходиться в згоді з висновками термодинамічної теорії сегнетоелектриків про зміщення точки температурного фазового переходу у зміщуючому електричному полі.

4.3 Залежності критичної температури від положення твердого розчину на фазовій діаграмі

Концентраційні залежності критичної температури $T_{кр}$ і точки Кюрі T_C ($Zr/Ti = 45/55 \div 60/40$) наведені на Рис. 4.6.

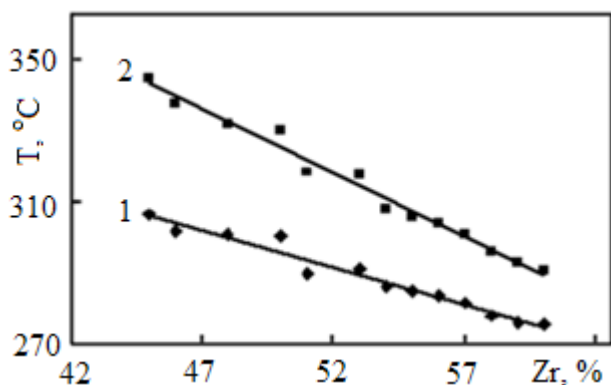


Рис. 4.6 Залежність температур $T_{кр}$. (1) і T_C (2) від відносного вмісту іонів Zr в твердих розчинах $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_xTi_{1-x})O_3$ [95]

З ростом відносного вмісту іонів Zr (зменшення іонів Ti) температура $T_{кр}$ (як і T_C) лінійно знижується. Одночасно з цим зменшується температурний інтервал $\Delta T = T_C - T_{кр}$. (з 40 до 15 °C) (Рис. 4.7).

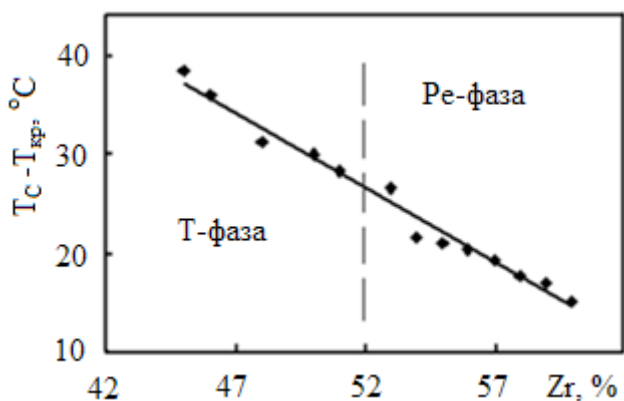


Рис. 4.7 Залежність температурного інтервалу $T_C - T_{кр}$ від відносного вмісту іонів Zr в твердому розчині $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_xTi_{1-x})O_3$ [114]

Причиною зазначеної поведінки інтервалу ΔT є більш високе значення однорідного параметру деформації в тетрагональних твердих розчинах δ в порівнянні із зразками з ромбоедричним спотворенням. Це приводить до більш пружної енергії доменно-упорядкованого стану в ЦТС із тетрагональної ділянки діаграми фазових станів і, відповідно, при нагріванні до більш раннього (щодо точки Кюрі) його руйнування ($\delta = \cos\alpha$ для *Rh*-фази і $\delta = 2/3(c/a - 1)$ для *T*-фази, де *c*, *a*, α – параметри перовскітної комірки) [138].

Часто теоретичні дослідження фазових переходів в сегнетоелектричних кристалах проводяться без урахування впливу внутрішніх механічних напружень, неминуче супроводжуючи утворення зародків нової фази при ФП 1-го роду [139, 140].

Дослідження особливостей зародкоутворення в твердих тілах поблизу критичних точок ФП 1-го роду показало, що внаслідок стрікційного блокування зародки можуть виникати і зростати лише при досягненні певної міри метастабільності. Однією з головних при ФП 1-го роду є проблема релаксації внутрішніх напружень, що часто виражається в двійникуванні кристала.

Утворення доменної структури відбувається за умови рівності пружної і електричної енергії деполяризації. Вище зазначено, що в зразках тетрагональної симетрії рівень внутрішньої напруги вище, а значить і більш високі внутрішні тиску при перебудові доменної структури поблизу точки Кюрі. Це призводить до більш широкого інтервалу температур, в якому відбувається розпад поляризації. Перехід з параелектричної фази в сегнетоелектричну відбувається або шляхом хаотичного утворення безлічі областей нової фази і послідовного їх розростання і злиття, або в результаті виникнення і зростання малого числа таких областей [141-143]. В останньому випадку по кристалу переміщуються чітко позначені кордони розділу фаз. Часто в процесі ФП формується доменна структура типу «сітки Форсберга», яка потім при охолодженні на 3 – 5 °С нижче точки Кюрі зникає (для кристалів BaTiO_3), і формується нова доменна структура [142].

Доменна структура типу «сітки Форсберга» може бути одним із проявів упорядкованого розпаду доменної структури в інтервалі температур $\Delta T = T_C - T_{кр}$.

Значно широкий інтервал в порівнянні з кристалами BaTiO_3 може бути наслідком полікристалічності досліджуваних зразків, де рівень внутрішніх напружень вище.

4.4 Зміна структури після відпалу при критичній температурі

Досліджується поведінка діелектричних і структурних параметрів поляризованих п'єзокерамічних зразків складу $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ (тетрагональної симетрії) і $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$ (ромбоєдричної симетрії) після температурного відпалу [108, 114, 115].

Аналіз рентгенограм показав, що для зразків відпалених при температурі $T_{\text{кр}} < T < T_{\text{C}}$ відбувається помітний перерозподіл в інтенсивності дублетних ліній: (Рис.4.8 а і б) [100].

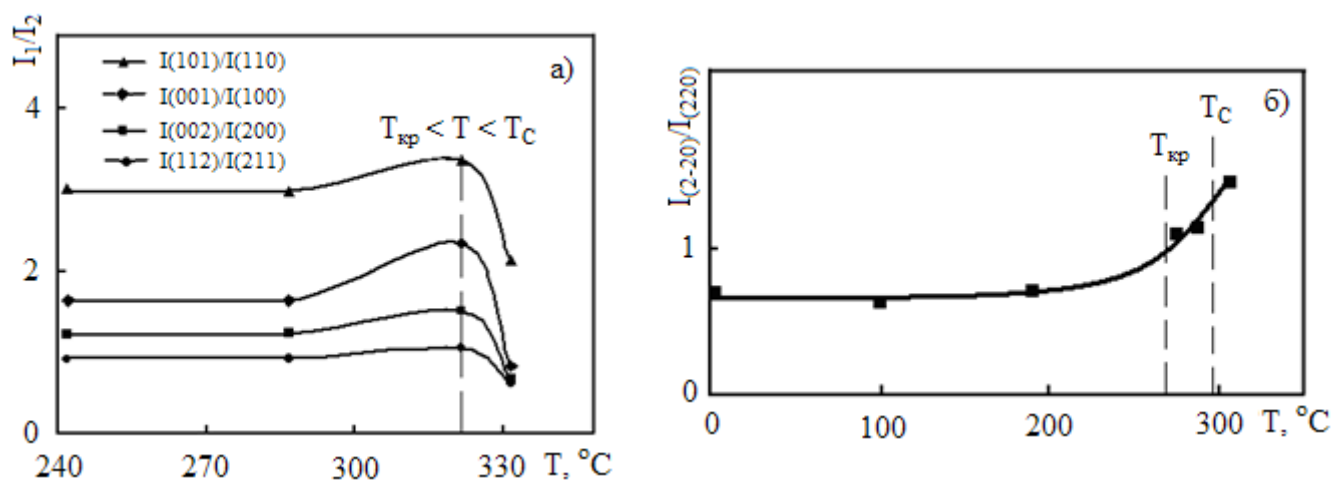


Рис. 4.8 Відносна зміна дублетних ліній при різних температурах відпалу зразків складу $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ (а) і $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$ (б) [95]

Ділянка рентгенограми з дублетними лініями зразків, відпалених при різних температурах наведені на Рис. 4.9 а і б. Згідно загальновизнаній термінології домени, у яких площині (001) і (h00) розташовані перпендикулярно і паралельно поверхні зразка, називаються *a*- і *c*-доменами відповідно [144].

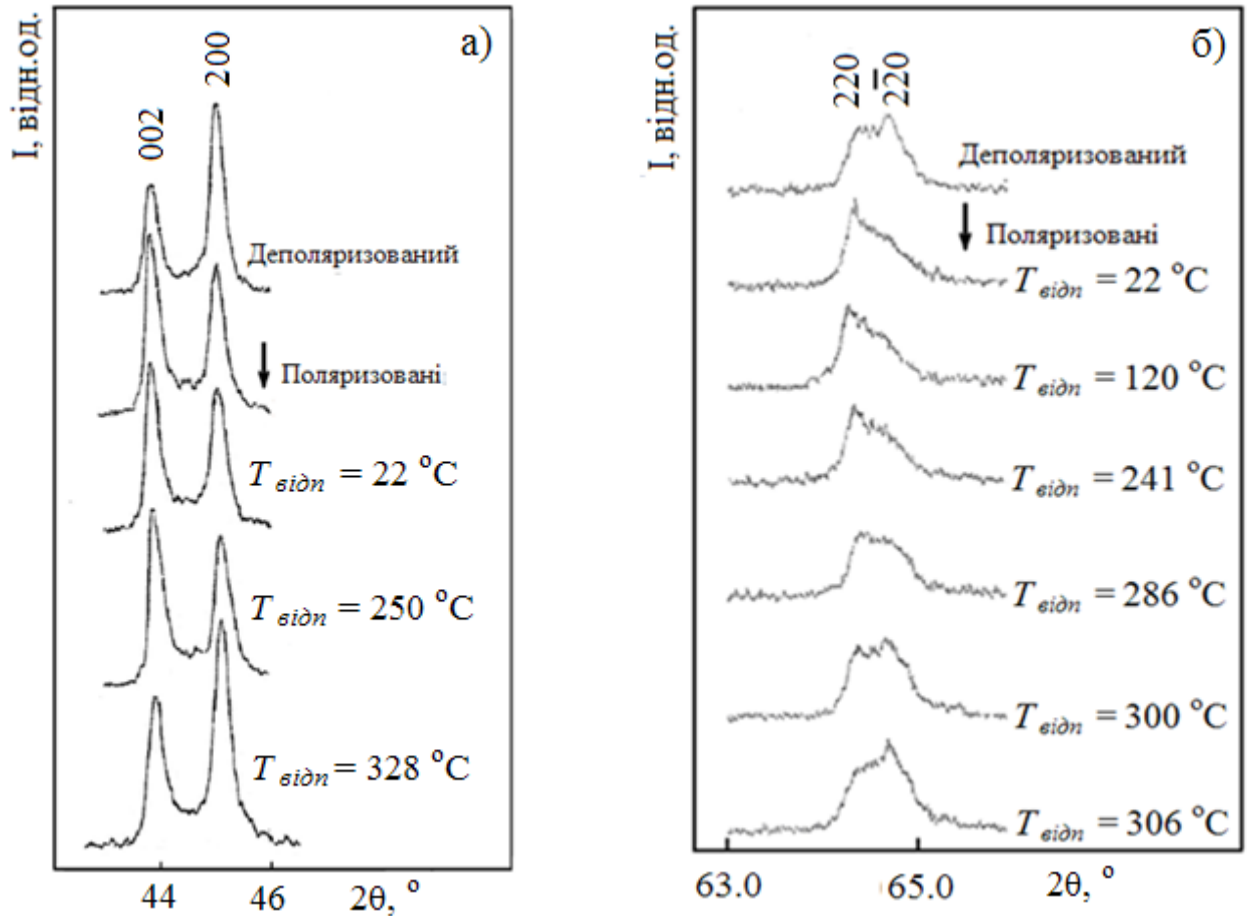


Рис. 4.9 Зміна інтенсивності компонентів лінії після відпалу при різних температурах:

а – лінія (200) зразків $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ ($T_{\text{кр}} = 300^\circ\text{C}$ і $T_{\text{C}} = 335^\circ\text{C}$);

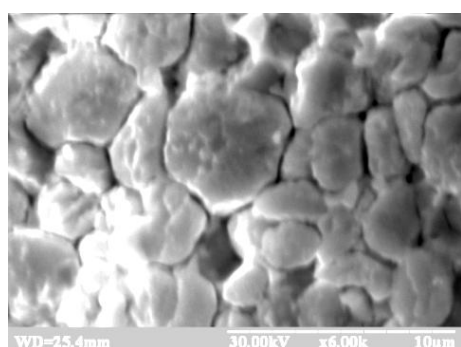
б – лінія (220) зразків $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$ ($T_{\text{кр}} = 276^\circ\text{C}$ і $T_{\text{C}} = 305^\circ\text{C}$) [101]

Збільшення інтенсивності максимумів ліній (001), (002) і зменшення інтенсивності максимумів ліній (100), (200) свідчить про переорієнтацію a -доменів в c -домени, тобто про c -доменізацію зразків при відпалі в температурному інтервалі $T_{\text{кр.}} < T < T_{\text{C}}$.

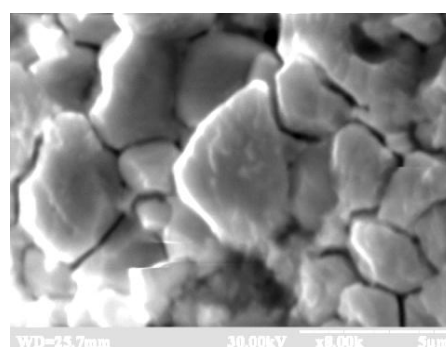
Прийнято вважати, що параелектричний фазовий перехід в твердих розчинах на основі цирконату-титанату свинцю є 2-роду близьким до 1-го. Це означає, що система в певній області допускає існування двох фаз. Утворення гетерофазного стану сегнетоелектрик-параелектрик може бути додатковим фактором, що призводить до зміни доменної структури в точці $T_{\text{кр.}}$. Але, оскільки

спостережувані нами явища відбуваються при підвищенні температури (а не при її зниженні з проходженням точки Кюрі) і досить далеко від точки високотемпературного фазового переходу, такий сценарій нам представляється малоймовірним.

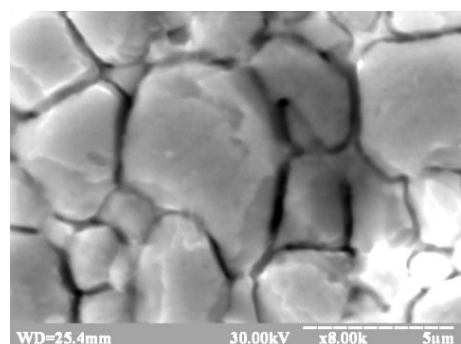
Для зразків складу $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$ після відпалу при різних температурах проведена зйомка мікроструктури поверхні (Рис.4.10).



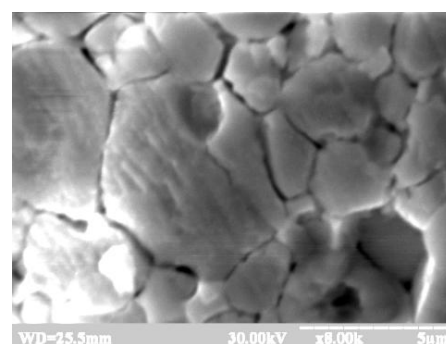
1) $T_{\text{кімн.}}$ (неполяризован)



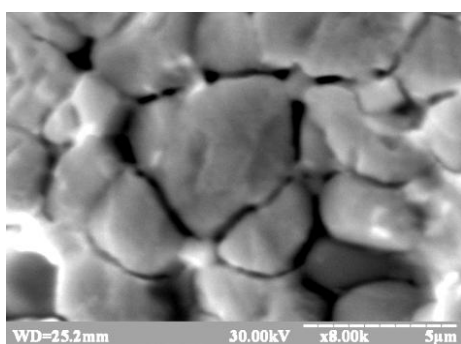
б) $T_{\text{відп.}} = T_C = 305^\circ\text{C}$ (деполяризован)



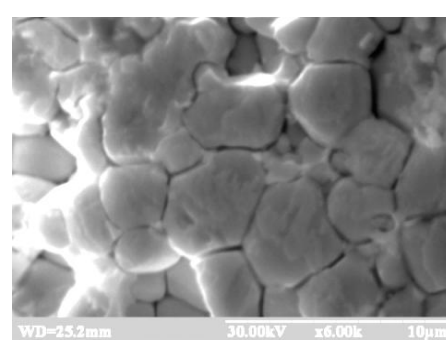
2) $T_{\text{кімн.}}$ (поляризован)



5) $T_{\text{відп.}} = T_{\text{кр}} = 276^\circ\text{C}$ (поляризован)



3) $T_{\text{відп.}} = 100^\circ\text{C}$ (поляризован)



4) $T_{\text{відп.}} = 190^\circ\text{C}$ (поляризован)

Рис.4.10 Мікроструктура поверхні зразків $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$, відпалених при різних температурах. $T_{\text{кр}} = 276^\circ\text{C}$ і $T_C = 305^\circ\text{C}$ [116]

Зображення отримане за допомогою електронної растрової (скануючої) мікроскопії (SEM) на вторинних електронах в режимі рельєфу поверхні. Все SEM-зображення були отримані з поверхні зразка, перпендикулярної напрямку початкової поляризації. При травленні поверхні максимальна швидкість травлення спостерігається на границі зерен – зображення має темний контраст. У кожному зерні можна виділити області більш світлого і менш світлого контрасту, які відповідають областям зерна з різними швидкостями травлення.

На Рис.4.10 1) і б) видно, що поверхні зерен неполяризованого і депольоризованого зразків схожі. Поляризація у зовнішньому електричному полі зразка призводить до зміни його доменного упорядкування.

Перехід до нової рівноважної доменної структури, внаслідок зворотного п'єзоефекту, повинен супроводжуватись механічними напруженнями. Вимірювання ширини β дифракційного максимуму на піввисоті дифракційних ліній (211) і (111) для зразка $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ показало, що відпал в інтервалі температури $T_{кр} < T < T_C$ приводить до збільшення β (Рис.4.11). Це може бути наслідком зростання ступеня мікронапружень у об'ємі зерен, а також зменшенням областей когерентного розсіяння (ОКР).

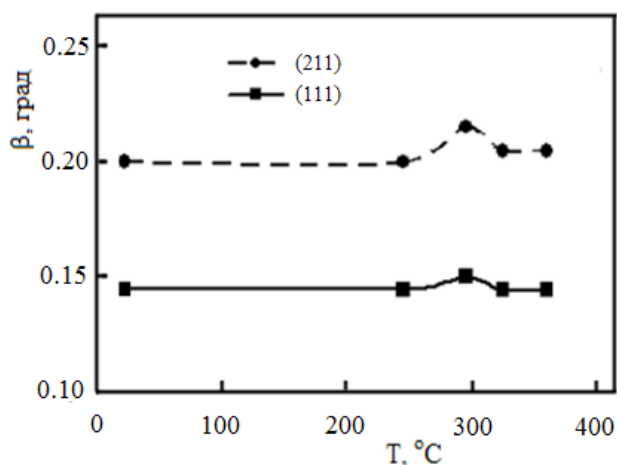


Рис. 4.11 Температурна залежність ширини β дифракційного максимуму на піввисоті піку дифракційної лінії для зразка складу $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$. $T_{кр} = 300$ °C і $T_C = 335$ °C.

Таким чином, встановлено взаємозв'язок необоротної зміни електрофізичних властивостей і структурних перетворень досліджуваних зразків після відпалу в температурному інтервалі $T_{кр} < T < T_C$.

Температурний інтервал $T_{кр} < T < T_C$ передує фазовому переходу з сегнетоелектричної фази в параелектричну – утворюється стійкий перехідний стан.

Процес термічної деполяризації, з урахуванням отриманих експериментальних результатів та існуючих уявлень, представляється таким:

- при нагріванні нижче критичної температури ($T < T_{кр}$). поляризація змінюється від температури практично лінійно; після охолодження відбувається оборотне відновлення властивостей зразка; структурні зміни не відбуваються.

- нагрів в інтервалі температур $T_{кр} < T < T_C$ призводить до нелінійного спаду поляризації; після охолодження властивості зразків відновлюються необоротно; відбуваються структурні зміни, що проявляються у зміні відносної частки *a*- і *c*-доменів); можливе утворення зародків параелектричної фази, збільшення рівня внутрішніх напружень, відбувається доменне розупорядкування.

- нагрів вище температури точки Кюрі ($T > T_C$) приводить до фазового переходу сегнетоелектрик–параелектрик в кубічну фазу.

4.5 Термодинамічне дослідження температурної залежності залишкової поляризації

Результати досліджень, розглянутих в цьому розділі, показують наявність особливої температурної точки $T_{кр}$, яка нижче температури точки Кюрі T_C , в якій на температурних залежностях $A(T)$, $B(T)$ наявний максимум, на $\ln\tau(T)$ – мінімум, а на $\varepsilon^{-1}(T)$ та $P(T)$ присутній злам.

Рентгеноструктурний аналіз показав, що відпал при температурі $T_{кр}$, призводить до зміни у відносній інтенсивності дублетних ліній (Рис. 4.8, Рис. 4.9), що пов'язується з перебудовою доменної структури – відносною зміною кількості *a*- і *c*-доменів.

Крім цього, на фотографіях мікроструктури можна побачити еволюцію поверхні поляризованих зразків, відпалених при різних температурах (Рис. 4.10).

Для визначення фізичної суті температурної точки $T_{кр}$ на вищезгаданих залежностях звернемося до феноменологічної теорії структурних фазових переходів II роду у сегнетоелектричних кристалах [35, 145].

Із температурної залежності залишкової поляризації P_r досліджуваних зразків (Рис. 4.3) можна зробити висновок, що фазовий перехід у досліджуваних твердих розчинах $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_xTi_{1-x})O_3$ є фазовим переходом II другого роду (або переходом I роду близьким до II) (Рис. 4.12).

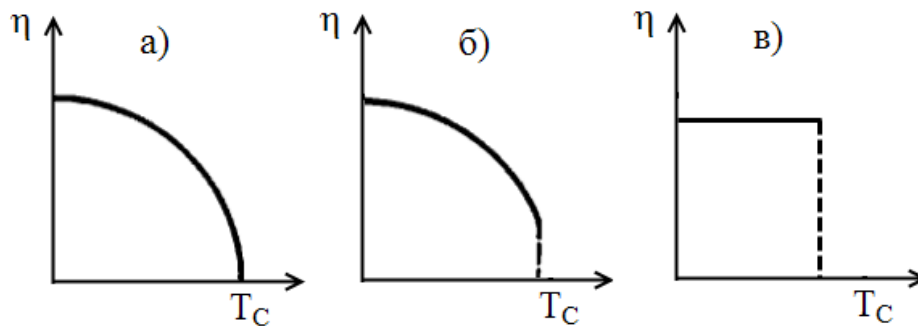


Рис. 4.12 Температурні залежності параметру порядку η для фазових переходів II роду (а), переходів I роду, близьких до переходів II роду (б) і переходів I роду (в) [145]

Тому розглянемо термодинамічні потенціали і рівняння стану для фазових переходів II роду. В якості параметру порядку η по якому відбувається розгляд вільної енергії кристалу обирається спонтанна поляризація P_s .

Компоненти вектора поляризації визначаються із електричного рівняння стану одиниці об'єму діелектрика:

$$P_i = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial E_i} \right)_{p, T}, \quad (4.4)$$

де Φ – термодинамічний потенціал кристалу, E_i – компоненти вектору напруженості електричного поля, p – тиск, T – температура.

Термодинамічний потенціал сегнетоелектричного кристалу відображає те, що існує температурна точка переходу T_K така, що при $T > T_K$ поляризація $P = 0$, а при $T < T_K$ поляризація $P \neq 0$.

В околиці ФП II роду можна обмежитися аналізом малих спотворень решітки (малі P) і тому природно розглядати розклад термодинамічного потенціалу в ряд по P :

$$\Phi(P) = \Phi(0) + \Phi' \cdot P + \frac{1}{2} \cdot \Phi'' \cdot P^2 + \dots \quad (4.5)$$

Враховуючи те, що в найпростішому випадку напрям вектору поляризації може мати 2 протилежні напрямки ($+P$ і $-P$), то термодинамічний потенціал має містити тільки парні ступені поляризації P :

$$\Phi(T) = \Phi_0(T) + A(T) \cdot P^2 + B(T) \cdot P^4 + \dots \quad (4.6)$$

В загальному випадку термодинамічний потенціал і коефіцієнти його розкладання залежать від тиску p і температури T , але в наших дослідях зміну тиску не враховуємо ($p = \text{const}$).

В околиці температури фазового переходу T_K залежності $A(T)$ і $B(T)$ розкладаємо в ряд по ступеням $T - T_K$:

$$A(T) = A(T_K) + A' \cdot (T - T_K) + \frac{1}{2} \cdot A'' \cdot (T - T_K)^2 + \dots \quad (4.7)$$

$$B(T) = B(T_K) + B' \cdot (T - T_K) + \frac{1}{2} \cdot B'' \cdot (T - T_K)^2 + \dots \quad (4.8)$$

При фазовому переході II роду при $T = T_K$ із зміною симетрії необхідно виконання умов: $A(T_K) = 0$, $B(T_K) > 0$. Враховуючи цю умову, а також обмежуючись істотними першими членами розкладання, отримаємо

$$\Phi(T) = \Phi_0(T) + \frac{1}{2} \cdot \alpha(T) \cdot (T - T_K) \cdot P^2 + \frac{1}{4} \cdot \beta(T) \cdot P^4 + \dots \quad (4.9)$$

де $\alpha = 2 \cdot A'$, $\beta = 4 \cdot B(T_K)$.

Потенціал $\Phi(T)$ є неповною термодинамічною функцією, що містить змінну P , яку виключають, використовуючи умову рівноваги рівноважної функції

$$\Phi(T) = \Phi(T, P_S(T)), \quad (4.10)$$

де P_S – спонтанна поляризація, і $P_S(T)$ знаходиться із умови:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P} = 0, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} > 0. \quad (4.11)$$

При $T > T_K$ спонтанна поляризація $P_S = 0$. При $T < T_K$ спонтанна поляризація

$$P_S^2 = -\frac{\alpha}{\beta} \cdot (T - T_K) \quad (4.12)$$

$$\text{або } P_S = (\alpha/\beta)^{1/2} \cdot (T_K - T)^{1/2}. \quad (4.13)$$

При розгляді структурних фазових переходів, які описуються дво- і трикомпонентним параметром порядку, напрямки спонтанної поляризація P_S можуть бути відмінними від $+P$ і $-P$. Але залежність $P_S(T)$ поблизу T_K також має вигляд $P_S = k \cdot (T_K - T)^{1/2}$, де k – коефіцієнт.

Отримані експериментальні залежності $P(T)$ можна описати теоретичною залежністю (4.12) при температурах $T < T_{кр}$ (Рис. 4.13), яка екстраполюється у температуру точки Кюрі T_C при $T > T_{кр}$.

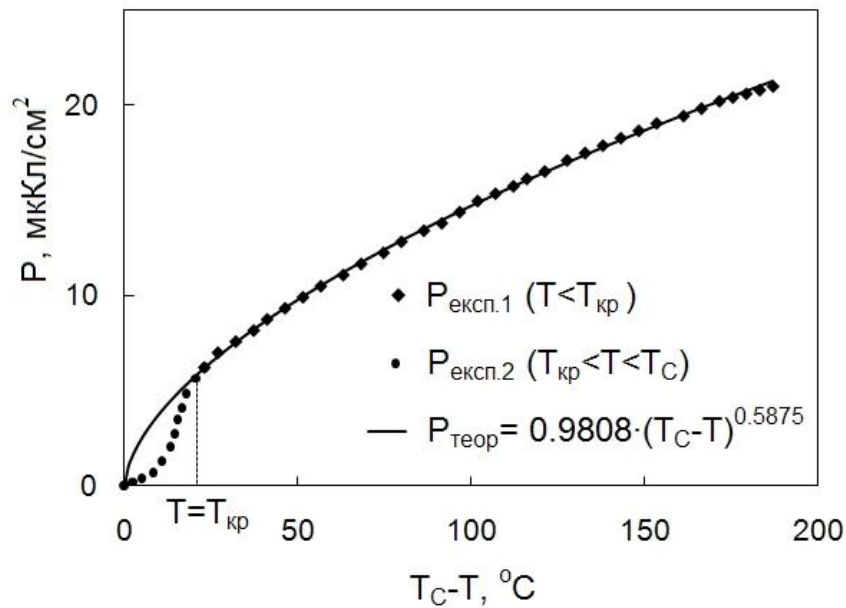


Рис. 4.13 Залежність залишкової поляризації P_r твердого розчину $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ від різниці температур $T_C - T$.

$P_{\text{експ.1}}$ – ділянка експериментальної кривої при $T < T_{кр}$.

$P_{\text{експ.2}}$ – ділянка експериментальної кривої при $T_{кр} < T < T_C$.

$P_{\text{теор.}}$ – теоретична температурна залежність поляризації

Добре видно, що в температурній точці $T_{кр}$ відбувається відхилення від теоретичної залежності $P_S(T)$.

Для з'ясування фізичної суті розбіжності експериментальної і теоретичної температурної залежності залишкової поляризації звернемося до класичних уявлень про електричну поляризацію твердих тіл [146].

Поляризація полікристалічних сегнетоелектриків, як відомо, складається із спонтанної поляризації P_S , яка оборотна зовнішнім електричним полем, і індукованої поляризації $P_{інд}$, яка створюється під дією зовнішнього електричного поля:

$$P = P_S + P_{інд}. \quad (4.14)$$

Спонтанна поляризація P_S властива неполярним речовинам, в яких у визначеному температурному інтервалі спостерігається спонтанний фазовий перехід у полярний стан, який є сегнетоелектричним.

В твердих розчинах $Pb(Zr,Ti)O_3$ спонтанна поляризація P_S створюється дипольним моментом, який виникає внаслідок зміщення іонів Ti^{4+} і Zr^{4+} відносно кисневого октаедру (Рис. 4.14).

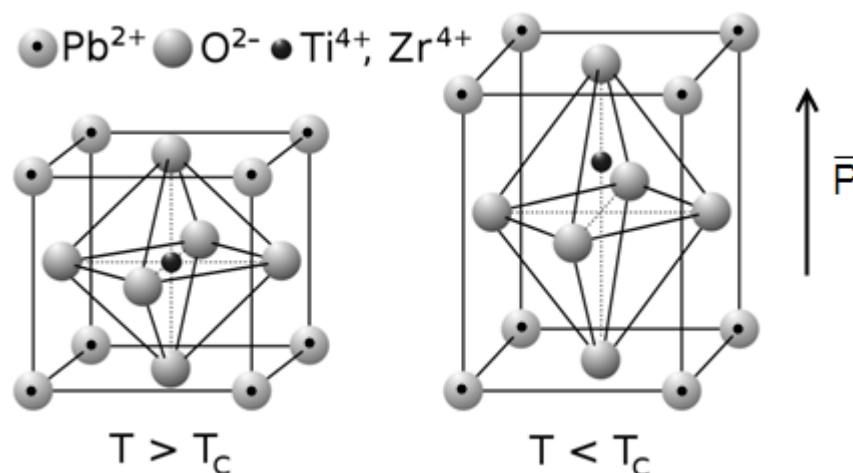


Рис. 4.14 Структура елементарної кристалічної комірки титанату (цирконату) свинцю $Pb(Zr,Ti)O_3$ (структура перовскіту) при температурі вище точки Кюрі (зліва) і температурі нижче точки Кюрі (праворуч)

Саме для поляризації такого виду отримана залежність (4.12).

Індукована поляризація P_{ind} є результатом утворення доменної структури і доменних стінок, які можуть рухатись під дією зовнішнього електричного поля. Сучасні дослідження сегнетоелектриків напрямлені на визначення величини вкладу доменної поляризації у загальну поляризацію. На жаль, зараз неможливо привести теоретичну залежність $P_{ind}(T)$, бо для кожного типу сегнетоелектриків з різним хімічним складом, ця залежність буде відмінною. Можна лише вказати на те, що роль доменної структури у загальній поляризації є великою.

Експериментальні результати, викладені в підрозділах 4.3 і 4.4 дисертаційної роботи, вказують на початок перебудови доменної структури досліджуваних сегнетоелектричних зразків при температурі $T_{кр}$. Це приводить до зміни вкладу індукованої поляризації P_{ind} у загальну поляризацію P .

Отже, відхилення експериментальної температурної залежності залишкової поляризації в точці $T_{кр}$ від теоретичної пояснюється перебудовою доменної структури.

Висновки до розділу 4

1. Встановлено, що релаксація властивостей після термічного впливу проходить за законом, близьким до логарифмічного.

2. Максимум швидкості релаксації спостерігається при температурах відпаду нижче точки Кюрі ($T_{кр} < T_C$).

3. Встановлено, що нелінійна залежність швидкості релаксації діелектричної проникності після термічного впливу на зразки обумовлена розупорядкуванням доменної структури.

4. Показано, що температурний інтервал $T_C - T_{кр}$, в якому відбувається розпад доменної структури, різний для зразків з різних ділянок фазової діаграми твердих розчинів $Pb(Zr,Ti)O_3$: максимальний в тетрагональній області, мінімальний в ромбоєдричній.

Ця відмінність пов'язана з більш високим значенням однорідного параметра деформації δ в тетрагональних зразках у порівнянні з ромбоєдричними.

5. Показано вплив ступеня поляризованості зразків на нелінійну температурну залежність швидкості релаксації.

6. Проведено термодинамічний аналіз температурної залежності залишкової поляризації $P(T)$ методами феноменологічної теорії фазових переходів II роду. Встановлено відхилення експериментальної залежності $P(T)$ від теоретичної в температурній точці $T_{кр}$, що пояснюється внеском доменної поляризації у загальну поляризацію сегнетоелектрика.

7. Всі результати повністю вкладаються в рамки запропонованої моделі про природу довготривалої релаксації післядії, згідно якої релаксація обумовлена зміною зарядового стану кисневих вакансій кристалічної решітки.

Основні положення цього розділу викладені у публікаціях автора [95, 97, 100, 101, 108, 112, 113, 114, 115, 116].

РОЗДІЛ 5

НЕЛІНІЙНІСТЬ РЕЛАКСАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК, СТРУКТУРНІ ЗМІНИ, ЯКІ ВИКЛИКАНІ ЕЛЕКТРИЧНИМ ПОЛЕМ

В даному розділі представлені результати експериментального вивчення релаксаційних процесів часткової та повної деполяризації і переполяризації зразків в твердих розчинах $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($0.45 \leq x \leq 0.60$) постійним електричним полем, релаксації властивостей після відключення електричного поля, структурних змін, викликаних полем.

5.1 Нелінійність швидкості релаксації після впливу електричного поля

В процесі старіння після зняття зовнішнього постійного електричного поля (переполяризовуючого і підполяризовуючого) п'єзо- і діелектричні властивості зразків (як поляризованих так і не поляризованих), як і після зняття інших видів зовнішньої дії на зразки, релаксують у часі за законом, близьким до логарифмічного:

$$\varepsilon(t)/\varepsilon(0) = -A \cdot \ln(t/t_0) + B \quad (5.1)$$

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

В процесі релаксації діелектрична проникність знижується, а резонансна частота – збільшується.

Процес зміни поляризації, що відбувається в сегнетокерамічному зразку під дією електричного поля зворотної полярності по відношенню до макроскопічної поляризації поляризованого зразка, будемо називати переполяризацією, в протилежному випадку – підполяризацією.

Обробка експериментальних точок проведена за методом найменших квадратів. Залежності апроксимовані прямою (Рис. 5.1). Вид апроксимуючого рівняння і величина достовірності апроксимації R^2 вказані в Табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Апроксимуючі прямі і величини достовірності апроксимації R^2 , які описують релаксаційні залежності, отримані після впливу електричного поля різної напруженості (різні ділянки петлі гістерезису)

Ділянка петлі гістерезису	E , В/мм	$\varepsilon/\varepsilon(0) = -A \cdot \ln(t/t_0) + B$	R^2
1–2	2000	$y = -0.0024x + 1.0045$	0.9715
	762	$y = -0.0022x + 1.0070$	0.8208
	-543	$y = -0.0041x + 1.0421$	0.8073
	-584	$y = -0.0044x + 1.0428$	0.8088
	-974	$y = -0.0089x + 1.0872$	0.7673
	-1218	$y = -0.0222x + 1.1247$	0.8500
2–3	-1350	$y = -0.0135x + 1.0925$	0.8590
	-1461	$y = -0.0094x + 0.9263$	0.8339
3–4	-1500	$y = -0.0099x + 0.8643$	0.8788
	-1600	$y = -0.0056x + 0.6962$	0.9457
	-1771	$y = -0.0055x + 0.7210$	0.9443
	-2000	$y = -0.0046x + 0.7288$	0.9903
	-2300	$y = -0.0028x + 0.7448$	0.9261

Після часткової переполяризації у відносно малих полях відбувається відновлення властивостей до початкових значень. Починаючи з деякого значення поля ($E_{кр}$ – критичне поле) фізичні параметри зразків у процесі старіння не повертаються до первинних значень – в процесі польового впливу відбуваються необоротні зміни (Рис. 5.1).

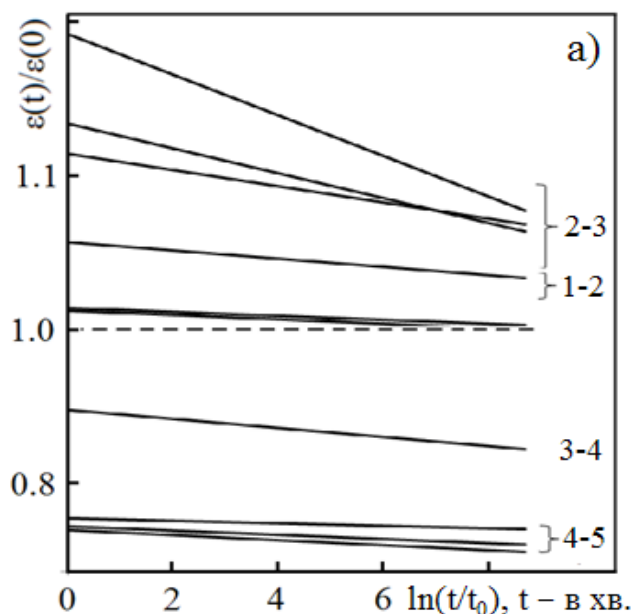


Рис. 5.1 Криві релаксації діелектричної проникності зразків складу $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ після збудження постійним полем різної напруженості. Маркування релаксаційних кривих (справа) відповідно характерним ділянкам на петлі гістерезису на Рис.5.2 [102]

На релаксаційних залежностях петлі діелектричного гістерезису (Рис. 5.2) можна виділити 3 інтервали полів, в яких старіння і зміна макроскопічної поляризації зразків проходить по-різному [92].

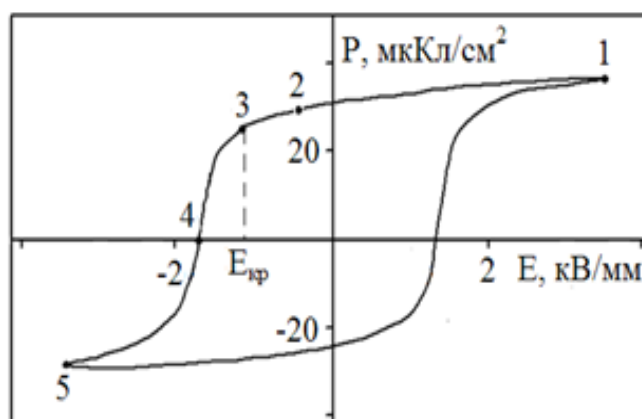


Рис. 5.2 Петля діелектричного гістерезису для зразків складу $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ (марка ЦТССТ-3) [102]

На ділянці 1–3 релаксаційний процес є оборотним – залежності в процесі тривалого старіння повертаються до своїх значень до прикладання електричного поля ($\varepsilon(t)/\varepsilon(0) \rightarrow 1$); залежність $P(E)$ має лінійний вид.

На ділянці 3–4 в процесі старіння діелектрична проникність не повертається до початкового значення (Рис.5.1). Залежність $P(E)$ становиться нелінійною, з подальшим виходом на лінійну ділянку (при наближенні до точки 4).

Польова залежність коефіцієнта A , що характеризує швидкість релаксації властивостей при старінні, проходить через максимум в критичному полі $E_{кр}$ (Рис. 5.3).

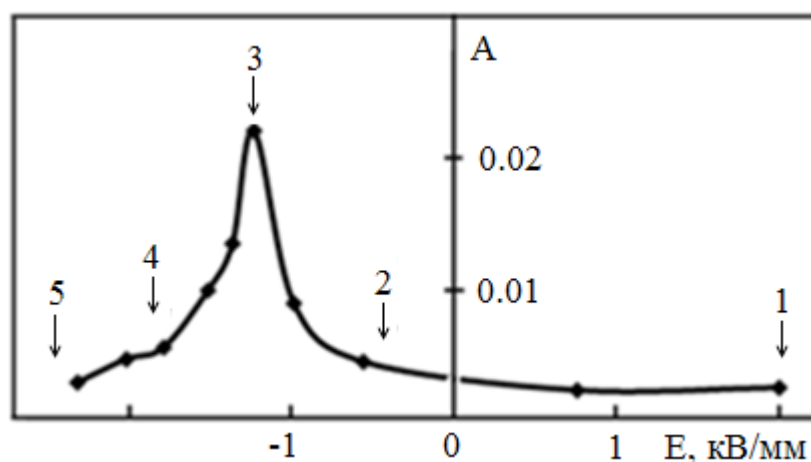


Рис. 5.3 Залежність швидкості релаксації (коефіцієнта A) від напруженості зовнішнього електричного [92].

Позитивне поле – поле прикладене у напрямку поляризації.

Негативне поле – поле прикладене проти напрямку поляризації.

Точки 1, 2, 3, 4, 5 відповідають точкам на Рис.5.2

При експериментах зразок був спочатку витриманий в полі 1700 В/мм (10 хв), прикладеному у напрямку поляризації, потім збуджуюче поле поступово і послідовно змінювали від 1700 до -1700 В/мм і в кожному випадку проводили вимірювання діелектричної проникності в процесі старіння. Позитивне поле (підполяризуюче) – поле прикладене у напрямку поляризації. Негативне поле

(деполяризує) – поле прикладене проти напрямку поляризації.

У разі підполяризуєчого поля швидкість релаксації слабо залежить від напруженості електричного поля (див. Розділ 3 і Рис.3.8 г).

Дослідження були проведені на великій кількості зразків різного складу. У всіх випадках коефіцієнт A , що характеризує швидкість релаксації в процесі старіння, має максимальне значення при амплітуді переполіризуєчого електричного поля $E_{кр}$ поблизу (але меншому) коерцитивного поля ($E_{кр} < E_c$).

5.2 Вплив поляризації зразків на релаксаційні процеси

Релаксаційні процеси, які супроводжуються частковою переполіризацією, для поляризованих і неполяризованих зразків розрізняються по швидкості і її залежності від напруженості поля. Швидкість релаксації (коефіцієнт A) для неполяризованих зразків має слабо виражений максимум, тоді як в поляризованих зразках екстремум швидкості релаксації яскраво виражений (Рис. 5.4).

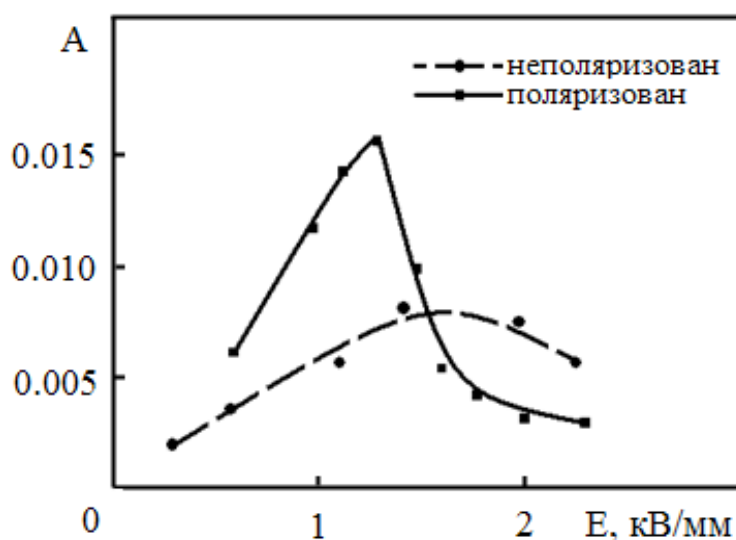


Рис. 5.4 Польова залежність коефіцієнта релаксації A для неполяризованих і поляризованих зразків складу $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ при зовнішньому електричному полі, протилежному напрямку поляризації зразка [102]

При поляризації відбувається переорієнтація доменів у напрямку, що збігається з зовнішнім полем і закріплення їх на дефектах структури (доменних стінках, міжфазних межах, межах зерен). Якщо неполяризована кераміка має симетричний потенціал закріплення доменних стінок – протилежні напрямки поляризації рівновірогідні, то поляризація приводить до його спотворення – глибина потенціальної ями в напрямку поляризації збільшується. Неполяризована кераміка має сферичну симетрію, ізотропна, хаотичний напрям векторів поляризації в кристалах приводить до рівновірогідного розподілу поляризації по всьому напрямку, в результаті чого макроскопічний (сумарний) п'єзоефект відсутній. У разі одного напрямку зовнішнього електричного поля і поляризації швидкість релаксації післядії поляризованої кераміки має мінімальне значення (Табл. 5.2).

Таблиця 5.2

Максимальні значення коефіцієнта A у залежності від виду електричної дії на зразки складу $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ (марка ЦТССТ-3)

Зразок	переполаризований	неполяризований	підполаризований
$A_{\text{макс.}}$	0.0156	0.0081	0.0030

5.3 Вплив ступеня сегнетожорсткості на релаксаційні процеси

Сегнетоелектрична п'єзокераміка для різного роду пристроїв характеризується ступенню її сегнетожорсткості (одна з основних характеристик матеріалу). Так виділяють сегнетожорстку і сегнетом'яку п'єзокераміку, у залежності від значення коерцитивної сили і залишкової поляризації.

У попередньому розділі дисертації було показано, що сегнетожорсткість матеріалів впливає на релаксаційні процеси після термічного впливу на зразки.

В цьому підрозділі проведено дослідження впливу ступеня сегнетожорсткості поляризованих зразків на релаксаційні процеси після відключення переполаризуючого електричного поля.

Релаксаційні процеси вивчені для сегнетом'якого і сегнетожорсткого складів: відповідно $(\text{Pb}_{0.86}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.04})(\text{Zr}_{0.555}\text{Ti}_{0.445})\text{O}_3$ ($Q_m = 50$, марка ЦТССТ-2) і $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ ($Q_m = 800$, марка ЦТССТ-3) [111].

Польові залежності швидкості релаксації для зразків різної сегнетожорсткості якісно мають один і той же характер – в полях поблизу, але нижче, коерцитивних залежність швидкості релаксації проходить через максимум, але за абсолютним значенням для сегнетожорсткого твердого розчину швидкість релаксації в 3 рази вище в порівнянні з сегнетом'яким твердим розчином (Рис. 5.5).

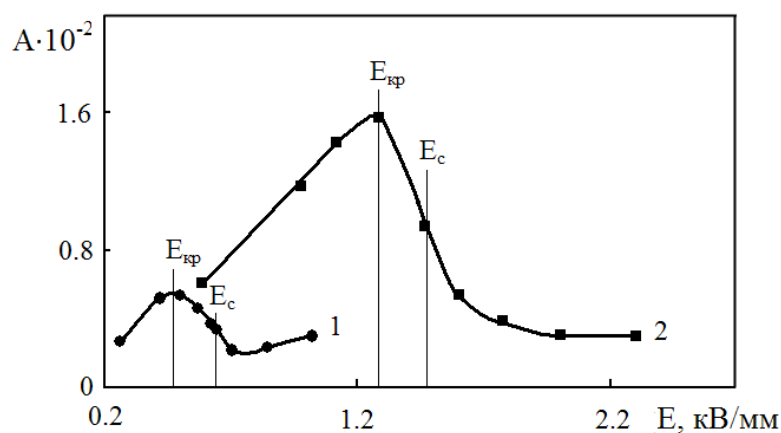


Рис. 5.5 Польова залежність швидкості релаксації для сегнетом'якої (1) і сегнетожорсткої (2) керамік ЦТС [102]

Отримані результати знаходять пояснення в рамках запропонованої в підрозділі 3.3 моделі про киснево-вакансійний механізм довготривалої релаксації післядії. Що стосується відмінностей для сегнетожорсткої і сегнетом'якої керамік, вони детально обговорювалися в підрозділі 4.1 (див. Рис. 4.4 і коментарі до нього). Пов'язана ця відмінність з різною валентністю іонів, які використовуються для надання керамічним матеріалам на основі ЦТС «жорсткості» і «м'якості». Внаслідок цього кількість кисневих вакансій в сегнетожорстких твердих розчинах значно перевищує кількість таких в сегнетом'яких. Після прикладання електричного поля до зразків і його зняття на

торцях зразків виявляється пов'язаний з кисневими вакансіями електричний заряд, який приводить до утворення F^+ - і F^0 -центрів. У сегнетожорстких твердих розчинах таких центрів більше, більш велика швидкість релаксації при релаксації цих центрів і обумовлених ними полів (докладніше про це – в підрозділі 3.3).

Кисневі вакансії і визначають наявність максимумів швидкості релаксації для зовнішніх полів, які по напруженості близькі до коерцитивних. При цих полях відбувається найбільш значна перебудова доменної структури під впливом електричного поля, відбувається найбільше виділення електричного заряду, раніше закріпленого на торцях зразка за рахунок поля, створюваного вектором поляризації. Після відключення поля більше електронів захоплюється кисневими вакансіями, більше утворюється швидкокорелаксуючих F^0 -центрів, швидше спадає обумовлене ними поле – і, як наслідок, більш високі швидкості релаксації діелектричної проникності [102].

Проведено дослідження впливу на релаксацію одноосного стиску при одночасному прикладанні постійного електричного поля. Одноосне стиснення зразка при одночасній переполяризації в постійному полі приводить до релаксаційних процесів практично з такими ж параметрами що і в разі просто переполяризації в тому ж електричному полі протягом того ж часу (Рис. 5.6).

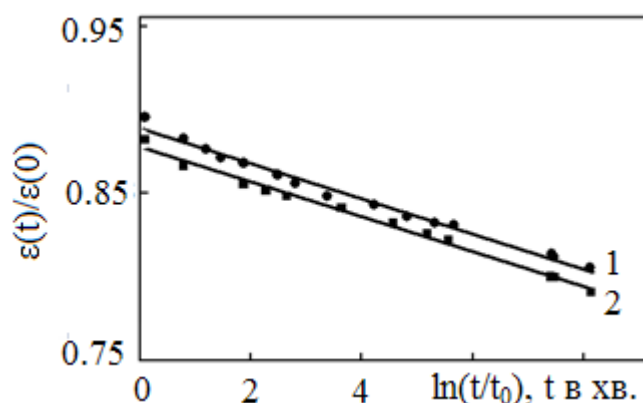


Рис. 5.6 Релаксація відносної діелектричної проникності зразків $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ в процесі старіння:

1 – $E = -1.6$ кВ/мм; 2 – $E = -1.6$ кВ/мм + $P = 35$ МПа [102]

5.4 Вплив часу переполяризації на фізичні процеси релаксації

Всіма представленими до цього моменту результатами запропонована модель киснево-вакансійного механізму довготривалої релаксації післядії підтверджена повністю. Далі в даному розділі розглянемо деякі фізичні фактори, що сприяють перебудові доменної структури і забезпечують вклади в механізм релаксації.

Представлені в даному розділі результати становлять найбільший інтерес для розробників пристроїв та апаратури, що працює в режимі достатньо високих напруженостей електричного поля. Слід відмітити, що фізичні процеси, які проходять при зазначених умовах в керамічних елементах, в повному обсязі з'ясовані дотепер.

Процес поляризації кераміки залежить від часу впливу електричного поля (постійної напруженості). Для отримання стабільного стану з уніполярним напрямком вектора поляризації необхідний визначений час, а сам процес поляризації можна розбити на стадії: підготовчу, під час якої руйнуються внутрішні зміщуючі електричні поля, існуюча доменна структура і механічні напруги і створюється нова картина механічних полів; основну, яка полягає в переорієнтації доменів; і заключну або стабілізуючу стадію, на якій відбувається закріплення нової структури шляхом формування нового внутрішнього зміщуючого поля і часткова деполіаризація за рахунок зворотних переорієнтації тих доменів, стан яких після поляризації нестійкий.

Всі три стадії процесу у залежності від умов поляризації, можуть протікати послідовно або бути суміщені [147].

При частковій переполяризації полем $E_{кр}$ (1.3 кВ/мм для зразків складу $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ (СМ, марка ЦТССТ-3) і 0.5 кВ/мм для зразків складу $(Pb_{0.86}Sr_{0.1}Ba_{0.04})(Zr_{0.555}Ti_{0.445})O_3$ (СМ, марка ЦТССТ-2)) залежність коефіцієнтів релаксації від часу переполяризації виявилася різною (Рис. 5.7 і 5.8). Вибір значення переполяризуючого поля обумовлений тим, що в цій точці відбувається зміна лінійної ділянки петлі діелектричного гістерезису на нелінійну.

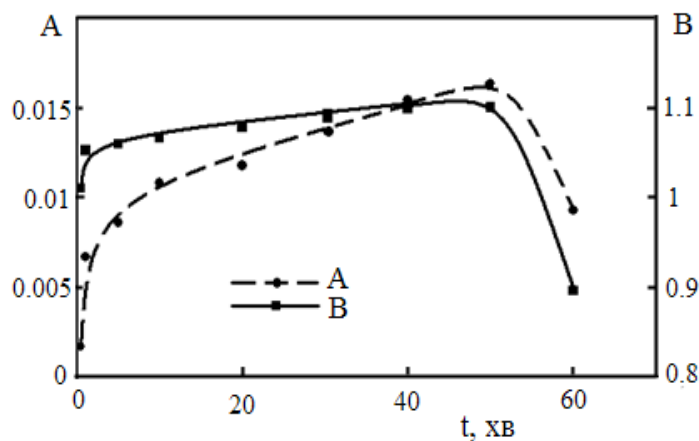


Рис. 5.7 Залежності коефіцієнтів релаксації A і B від часу переполаризації полем 1.3 кВ/мм зразків складу $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ (СЖ, марка ЦТССТ-3)

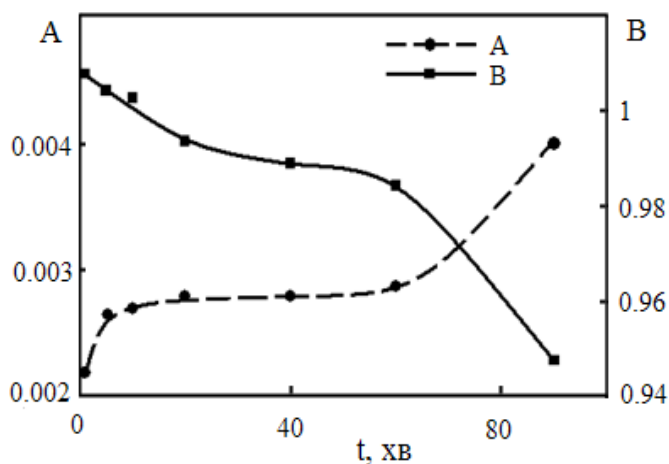


Рис. 5.8 Залежності коефіцієнтів релаксації A і B від часу переполаризації полем 0.5 кВ/мм зразків складу $(\text{Pb}_{0.86}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.04})(\text{Zr}_{0.555}\text{Ti}_{0.445})\text{O}_3$ (СМ, ЦТССТ-2)

На залежностях швидкості релаксації A від часу переполаризації t можна виділити лінійний і нелінійний ділянки. На нелінійній швидкість релаксації для сегнетожорсткого складу знижується, на відмінність від сегнетом'якого складу.

Однак в обох випадках залежності приймають нелінійний характер при часу переполаризації близько 1 години. П'єзоелектричні властивості при цьому знижуються (Рис.5.9), що, можливо, викликано п'єзоелектричним затисненням, яке виникло внаслідок часткового переключення поляризації.

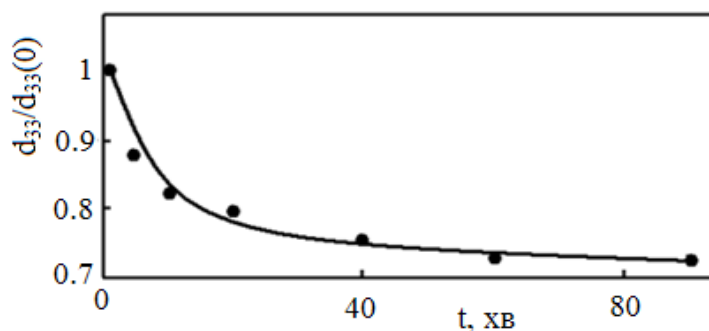


Рис. 5.9 Залежність відносного п'єзому модуля від часу переполаризації полем $E = -0.5$ кВ/мм зразків складу $(\text{Pb}_{0.86}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.04})(\text{Zr}_{0.555}\text{Ti}_{0.445})\text{O}_3$ (марка ЦТССТ-2)

Причиною такої різниці у поведінці швидкості релаксації на нелінійній ділянці для сегнетом'якого і сегнетожорсткого зразків полягає у різному відгуку на зовнішній вплив доменної структури. Сегнетом'які склади володіють більш низьким ступенем дефектності структури в порівнянні з сегнетожорсткими. Основний потенційний рівень рівноважної доменної структури E_0 для сегнетожорсткого матеріалу має більш високе значення, що приводить до більш високого значення повертаючої сили $F_{\text{поверт.}}$ ($F_{\text{поверт.}}(\text{СЖ}) > F_{\text{поверт.}}(\text{СМ})$) і, як наслідок, до більш значення швидкості релаксації. З огляду на високу ступінь дефектності, в сегнетожорстких матеріалах необхідний менший час для утворення нового рівноважного положення, при цьому швидкість релаксації повинна помітно знижуватися, що спостерігається в експерименті (Рис. 5.7).

У сегнетом'яких матеріалах зважаючи на їх високу податливість до зовнішніх впливів починаючи з деякого часу можливе утворення нових дефектів і незначне збільшення рівня E_0 , що повинно призводити до зростання поворотної сили і швидкості релаксації відповідно (що і спостерігається в експерименті (Рис. 5.8)).

Відзначено, що для сегнетом'яких зразків збільшення часу переполаризації приводить до зниження п'єзоелектричних властивостей (Рис. 5.9). Вибір переполаризуючого поля обумовлений тим, що при такому значенні поля відбувається зміна лінійної ділянки петлі гістерезису нелінійним (Рис. 5.10).

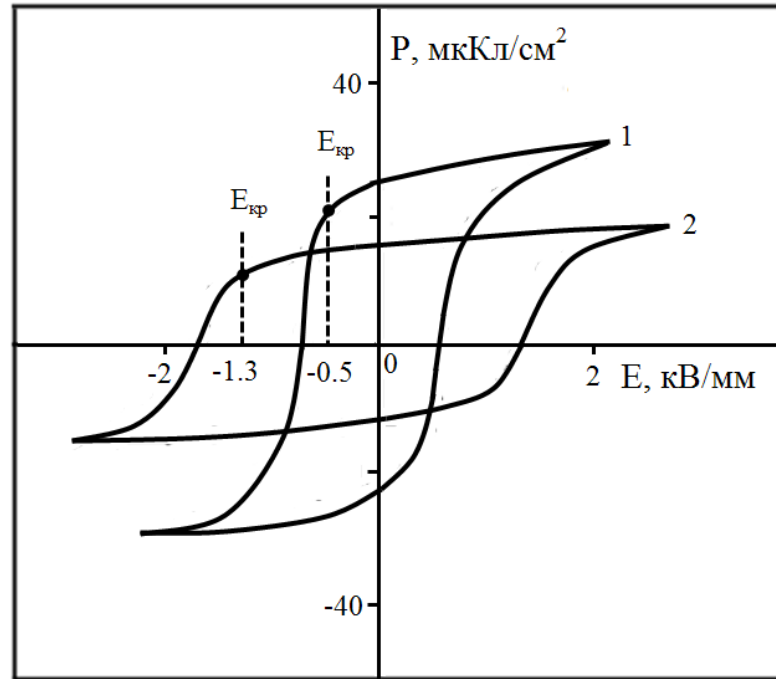


Рис. 5.10 Петлі діелектричного гістерезису зразків складу:

1. – $(\text{Pb}_{0.86}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.04})(\text{Zr}_{0.555}\text{Ti}_{0.445})\text{O}_3$; 2. – $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ [94]

Схематично рух доменної стінки для матеріалів різної сегнетожорсткості наведений на Рис. 5.11.

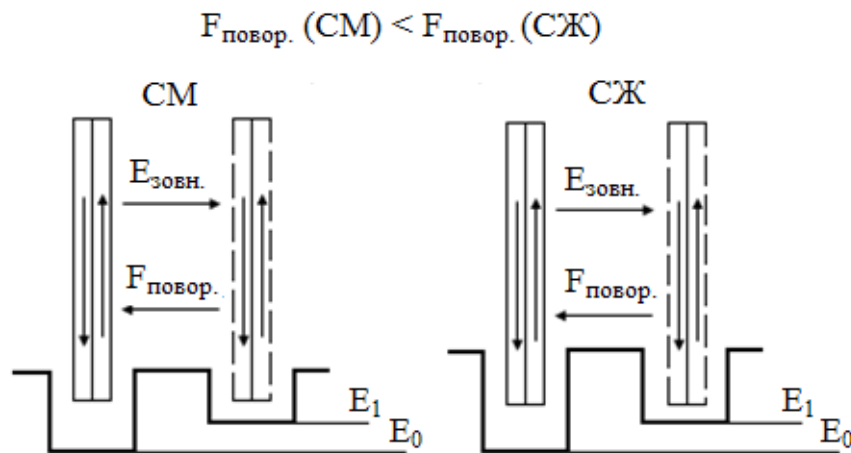


Рис. 5.11 Схематичне зображення руху доменних стінок (ДС) в потенційних ямах для сегнетом'якого і сегнетожорсткого матеріалів.

$E_{\text{зовн.}}$ – зовнішнє електричне поле, $F_{\text{повор.}}$ – сила, яка повертає ДС

Питання про вплив часу переполаризації на релаксаційні характеристики для сегнетокерамічних зразків різного ступеня сегнетожорсткості вимагає подальших більш детальних досліджень. Скоріш за все, це визначається не тільки ступенем дефектності, а й структурними особливостями зразків – розміром зерен, міжзеренними межами.

5.5 Залежність коерцитивних і критичних полів від положення твердого розчину на фазовій діаграмі

Досліджуються петлі діелектричного гістерезису $P(E)$ (в квазістатичному режимі) зразків складу $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($x = 0.45, 0.46, 0.48, 0.50, 0.51, 0.53, 0.54, 0.55, 0.56, 0.57, 0.58, 0.59, 0.60$). При таких умовах в кожен момент прикладання електричного поля доменна структура знаходиться в квазістаціонарних умовах.

За результатами експериментів, наведених в підрозділі 5.1, встановлено, що чисельно точка «перегину» на петлі гістерезису збігається з полем $E_{кр.}$, відповідна максимуму залежності швидкості релаксації від амплітуди переполаризуючого поля. При цьому, в точці $E_{кр.}$ відбувається зміна лінійного процесу переполаризації нелінійним. У цій точці починається швидке зростання відношення dP/dE , що еквівалентно зростанню діелектричної проникності. Процес переполаризації часто розглядається як фазовий перехід між двома стаціонарними станами з різними напрямками вектора поляризації. Теоретичний опис нелінійних ефектів на основі термодинамічної теорії фазових переходів ускладнюється тим, що при великих зовнішніх впливах відбувається нелінійна зміна поляризації (саме до цього зводиться основний фізичний зміст нелінійних ефектів в сегнетоелектриках), процес стає необоротним і повинен розглядатися методами необоротної термодинаміки. Петля діелектричного гістерезису в результаті побудови термодинамічного потенціалу має тільки якісний характер. Значення коерцитивної поля, обчисленого на основі уявлень про оборотні

термодинамічні процеси в однодомених сегнетоелектриках, на 2–3 порядки перевищує величину, що спостерігається експериментально [112].

Полікристал складається з безлічі різних чином орієнтованих кристалів, кожен з яких має складну доменну структуру. Тому, переполяризація полікристалічних сегнетоелектриків – процес складний, і побудова його теорії наштовхується на труднощі. Зміна стану при переполяризації, як і при будь-якому фазовому переході першого роду, відбувається не одночасно у всьому кристалі, а шляхом зростання зародків іншої фази – в даному випадку зародків з протилежного за знаком поляризацією.

Поле, при якому ймовірність виникнення подібних зародків починає різко зростати, приймається за коерцитивне [148].

На Рис. 5.12 наведені для порівняння петлі діелектричного гістерезису $P(E)$ для складів ромбоєдричної $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.59}\text{Ti}_{0.41})\text{O}_3$ (Pe) і тетрагональної симетрії $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})\text{O}_3$ (T).

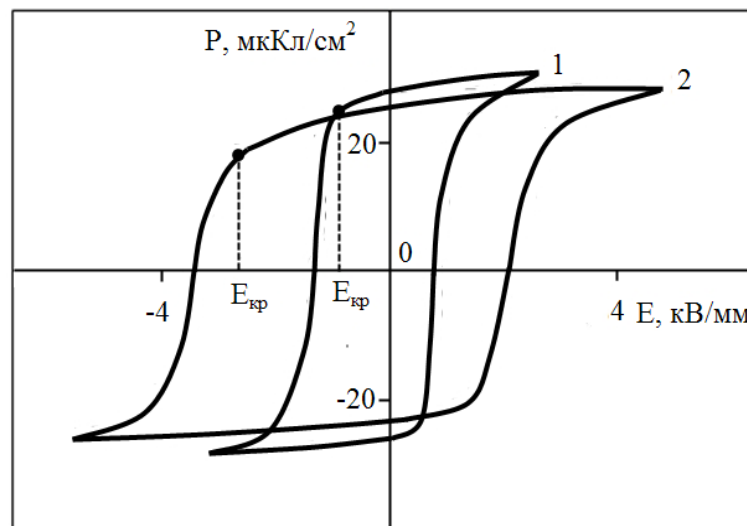


Рис. 5.12 Петлі діелектричного гістерезису поляризованих зразків:
1 – ромбоєдричної симетрії; 2 – тетрагональної симетрії [94]

В результаті вимірювання петель діелектричного гістерезису для указанного ряду твердих розчинів побудована концентраційна (по відносному вмісту іонів Zr)

залежність коерцитивних E_c і критичних полів $E_{кр}$ (Рис. 5.13). У цьому інтервалі полів властивості в процесі релаксації не повертаються до початкових значень – релаксують до нового рівноважного значення.

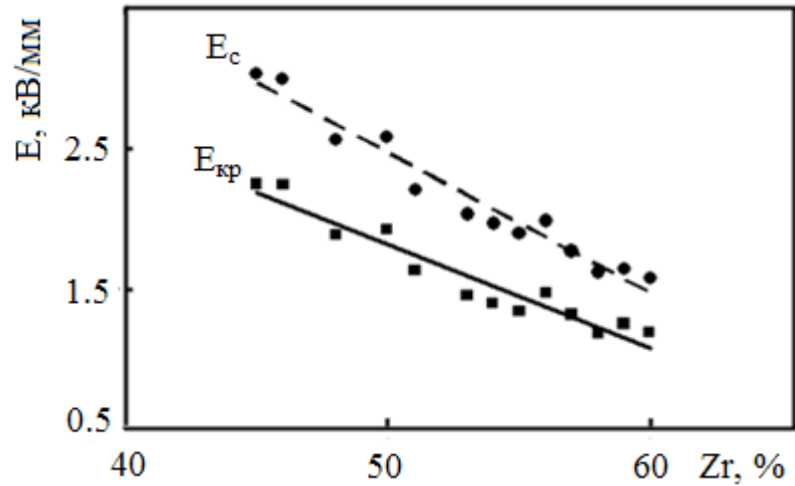


Рис. 5.13 Залежність коерцитивного E_c і критичного полів $E_{кр}$ від відносного вмісту іонів Zr в твердому розчині $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_xTi_{1-x})O_3$ [94]

Побудована також концентраційна залежність польового інтервалу, в якому відбувається переполяризація ($\Delta E = E_c - E_{кр}$) (Рис. 5.14).

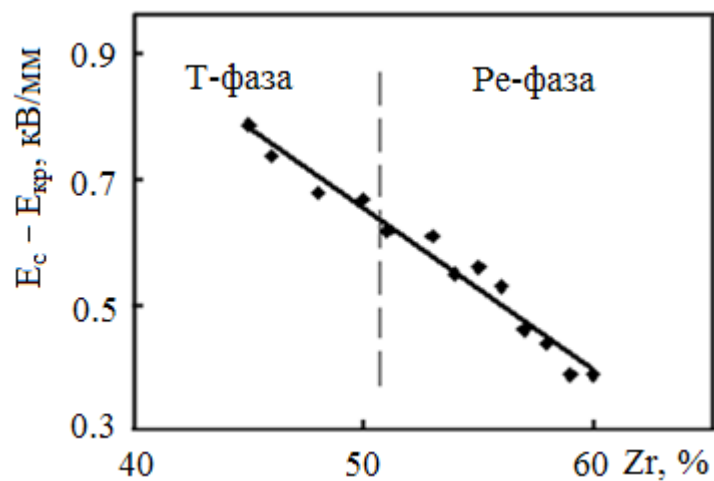


Рис. 5.14 Залежність польового інтервалу $\Delta E = E_c - E_{кр}$ від відносного вмісту іонів Zr в твердому розчині $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_xTi_{1-x})O_3$ [94]

З ростом відносного вмісту тетрагональної фази збільшується інтервал ΔE , зменшується прямокутність петлі гістерезису – процес переполяризації відбувається в більш широкому інтервалі полів. Причиною такої поведінки може бути більш високе значення однорідного параметра деформації δ тетрагональної комірки, по відношенню з ромбоєдричною.

При прикладанні електричного поля в сегнетокераміці виникають доменні перемикання. Перемикання доменів на кути, що відрізняються від 180° , завжди призводять до появи поблизу доменних меж пружних напружень і зростанню внаслідок цього пружної енергії.

У твердих розчинах з переважним вмістом тетрагональної (T) фази діелектрична проникність після поляризації зростає, а в складах з переважним вмістом ромбоєдричної (Pe) фази – зменшується. Це пов'язано з тим, що в Pe -фазі переважають доменні переорієнтації відмінні від 180° -них (71° - і 109° -ні перевороти), а в T -фазі – навпаки, число 180° -них переорієнтацій вище. 180° -ні повороти в T -фазі ведуть до усунення ефекту затиснення відповідних доменів і, отже, до збільшення діелектричної проникності [147].

Виходячи з теорії зародкоутворення, можна припустити, що починаючи з критичного поля $E_{кр}$ відбувається утворення зародків закритичного розміру, які після зняття поля стабільні. При цьому (в літературі останніх років) вважається, що спочатку зародки існують до накладення поля в місцях з відмінною пружною і електростатичною енергією (як правило, це приповерхневі області зразка). При такому підході коерцитивне поле E_C ототожнюється з полем, при якому розростання фази зворотної полярності приймає лавиноподібний характер.

Розміри критичного зародка, який виникає при переполяризації, визначаються формулою:

$$n_c = \left(\frac{2\gamma\sigma}{3(f_\alpha - f_\beta - f_e)} \right)^3, \quad (5.2)$$

де γ – геометричний фактор, який залежить від форми зародка, σ – поверхнева енергія, f_α і f_β – питома вільна енергія в обсязі α і β -фаз, f_e – питома пружна енергія, що виникає при утворенні β -фази. Зародки з розміром n_c знаходяться в

нестійкому положенні. Зародки розміром $n < n_c$ колапсують, а зародки з розміром $n > n_c$ мають тенденцію до зростання, утворюючи макроскопічні області.

Наскільки швидко відбудеться переполяризація, залежить від енергії утворення зародка – зі зменшенням останньої перехід стає більш чітким, інтервал ΔE зменшується. У зразках, що містять переважно T -фазу внутрішні механічні напруги вищі (за рахунок більш високого значення однорідного параметра деформації елементарної комірки δ) в порівнянні із зразками, в яких переважає Pe -фаза. Енергія утворення зародка в T -фазі перевищує цю енергію в Pe -фазі ($E_{зарод.}^T > E_{зарод.}^{Pe}$). Виходячи з цих міркувань інтервал ΔE в T -фазі повинен бути більш широким в порівнянні з інтервалом ΔE в Pe -фазі ($\Delta E^T > \Delta E^{Pe}$), що і спостерігається нами в експерименті (Рис. 5.14). Для тетрагональних зразків ширина інтервалу переполяризації досягає 0.8 кВ/мм. Так як досліджені зразки знаходяться поблизу кордону ОМП, то отримана залежність не екстраполюється на всю фазову діаграму $PbZrO_3-PbTiO_3$. У проведених експериментах особливостей поведінки критичних полів в області співіснування тетрагональної і ромбоєдричної фаз (ОМП) відмічено не було.

5.6 Зміна структури і властивостей зразків після впливу поля критичної напруженості

Представлені результати рентгеноструктурних, п'єзо- і діелектричних досліджень після часткової і повної переполяризації поляризованих зразків постійним електричним полем. Виміри проводилися після трьох діб після зняття зовнішнього поля з зразків [94].

Для встановлення структурних змін, що відбуваються при переполяризації в околиці точки $E_{кр}$ проведені рентгеноструктурні дослідження. Вивчено вплив сторони зразка, з якої проводиться рентгенівська зйомка, на відношення інтенсивності дублетних ліній (Рис. 5.15). З діаграми на Рис. 5.15 видно, що позитивна і негативна сторони відрізняються по відношенню інтенсивності дублетних ліній, тобто структурно.

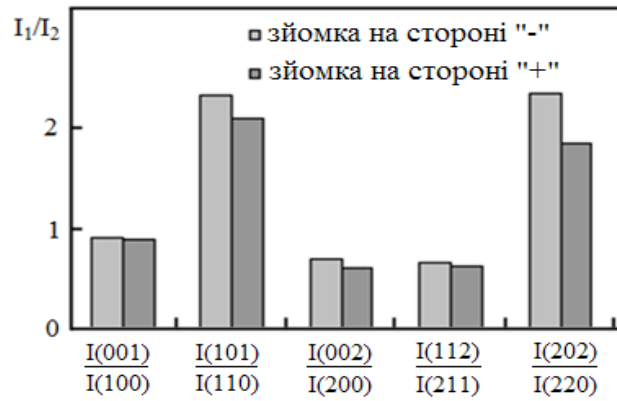


Рис. 5.15 Відношення дублетних ліній для сторін поляризованого зразка $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$, з яких велася зйомка [94]

На Рис. 5.16 наведено відносну зміну властивостей зразків складів $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})\text{O}_3$ (T -симетрія) і $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.59}\text{Ti}_{0.41})\text{O}_3$ (Pe -симетрія).

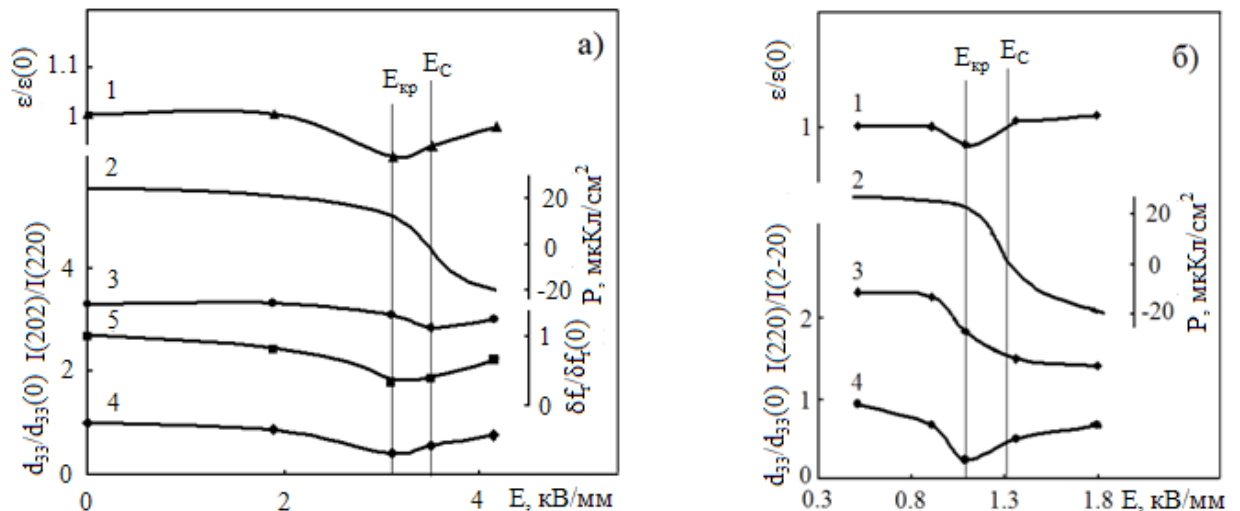


Рис. 5.16 Вплив величини деполаризуючого електричного поля для зразків складів а) $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})\text{O}_3$ і б) $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.59}\text{Ti}_{0.41})\text{O}_3$ на:

- 1 – зміну діелектричної проникності ε після деполаризації ($\varepsilon/\varepsilon(0)$);
- 2 – величину поляризації P (ділянка петлі діелектричного гістерезису);
- 3 – відношення інтенсивності дублетних ліній;
- 4 – зміну п'єзомодуля d_{33} зразка після деполаризації ($d_{33}/d_{33}(0)$);
- 5 – зміну відносного резонансного проміжку $\delta f_r/\delta f_r(0)$ [94]

Аналізувались такі дублетні лінії: (001) і (100), (101) і (110), (002) і (200), (112) і (211), (202) і (220). В подальших експериментах порівнювались інтенсивності, отримані при рентгенівській зйомці з однієї сторони (негативної).

Перерозподіл інтенсивності дублетних ліній при переполаризації постійним полем для зразків $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})\text{O}_3$ і $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.59}\text{Ti}_{0.41})\text{O}_3$ добре видно на Рис. 5.17 а і б.

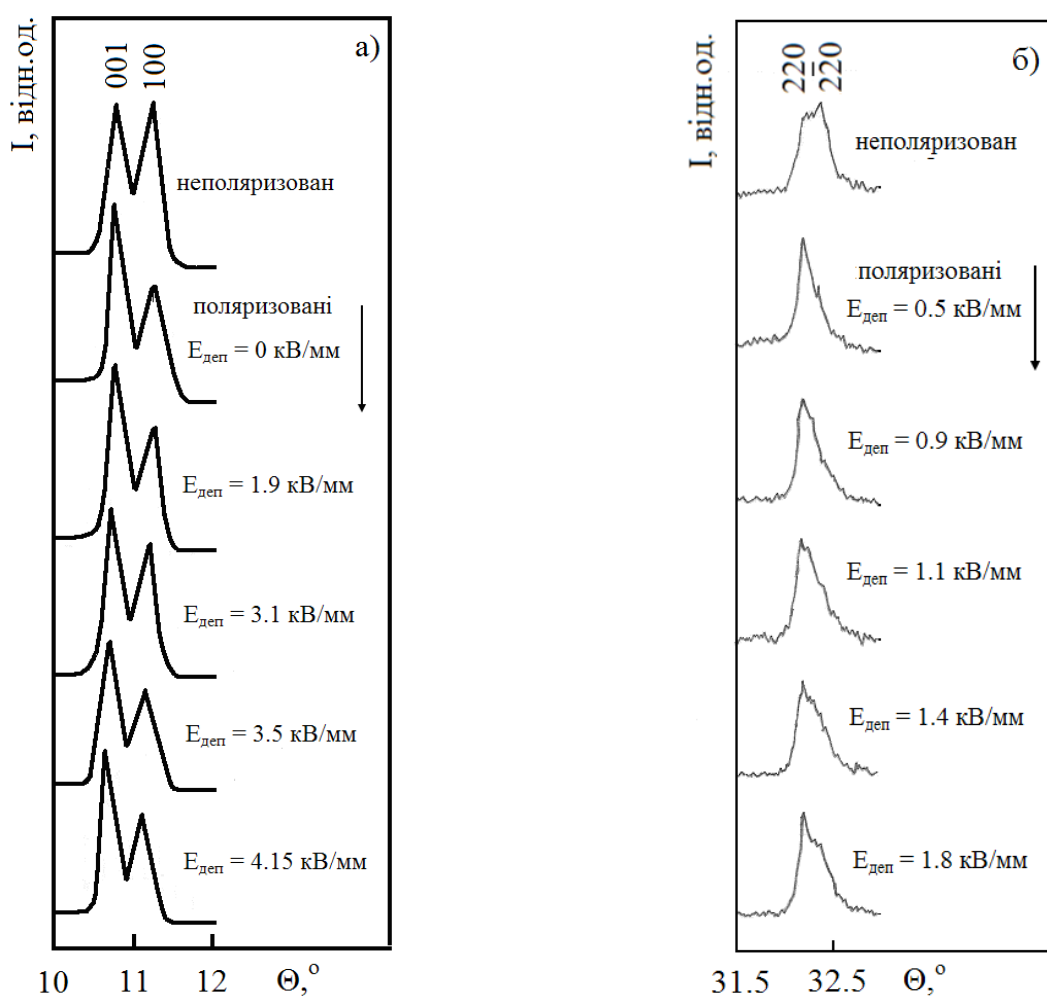


Рис. 5.17 Зміна інтенсивності рентгенівських дублетних ліній при переполаризації зразків:

а) – $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})\text{O}_3$; б) – $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.59}\text{Ti}_{0.41})\text{O}_3$ [94]

В поляризованих зразках поблизу однієї з поверхонь зразка існують зародки зі зворотним напрямком поляризації P . [149].

Процес переполяризації відбувається шляхом проростання таких зародків в об'єм зразка, з подальшим бічним зростанням. В поляризованій сегнетокераміці завжди існує відхилення векторів поляризації P від напрямку поляризуючого поля на деякий кут [144]. Спрощуючи модель, уявімо поляризовану сегнетокераміку як складену з 180° -них доменів (вектори поляризації усереднені по деякому куті). Схематично процес переполяризації можна уявити як на Рис. 5.18.

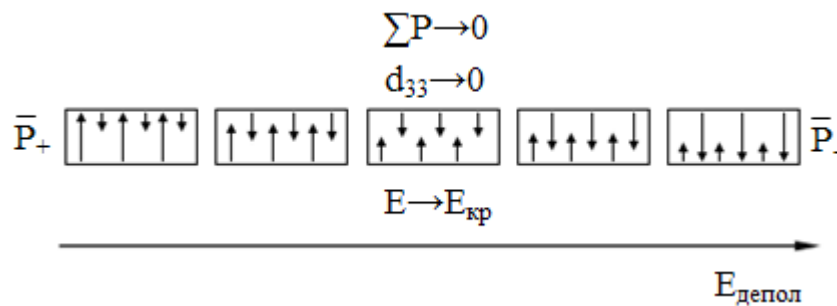


Рис. 5.18 Схематичне представлення процесу переполяризації [94]

При наближенні до критичного поля $E_{кр}$ частка доменів з напрямком P_- зростає за рахунок доменів з напрямком P_+ . Макроскопічна поляризація при цьому прагне до 0:

$$\sum P = P_+ + P_- \rightarrow 0 \quad (5.3)$$

При вимірюванні статичного п'єзомодуля d_{33} зразків, переполяризованих полем $E_{кр}$, відбувається компенсація електричного заряду на межах доменів протилежного знака. Це приводить до того, що $d_{33} \rightarrow 0$. Такий підхід пояснює поведінку п'єзомодуля на Рис. 5.16 а і б. Зменшення відносного резонансного проміжку δf_r після деполізації полем $E_{кр}$ відбувається за рахунок п'єзоелектричного затиснення доменом протилежної полярності.

Наявністю на одній з поверхонь зразка доменів зворотної полярності можна, мабуть, пояснити різницю у відносній інтенсивності дублетних ліній (Рис. 5.16). Скоріш за все, це пов'язано з різною часткою a - і c -доменів на різних сторонах поляризованого зразка. Згідно загальновизнаної термінології домени, у яких

площині (001) і (h00) розташовані перпендикулярно і паралельно поверхні зразка, називаються *a*- і *c*-доменами відповідно [149].

П'єзоелектричний ефект в окремо взятому кристалів зберігається, тому що зразок знаходиться в сегнетоелектричній фазі.

Аномальну швидкість релаксації властивостей зразка в процесі старіння після збудження полем $E_{кр}$ можна пояснити виходячи з результатів, приведених на Рис. 5.19, де зображені залежності приведеної діелектричної проникності (до значення до переполаризації) від напруженості постійного поля, отримані через різні проміжки часу старіння: 2 хвилини, 1 годину і 100 годин [106].

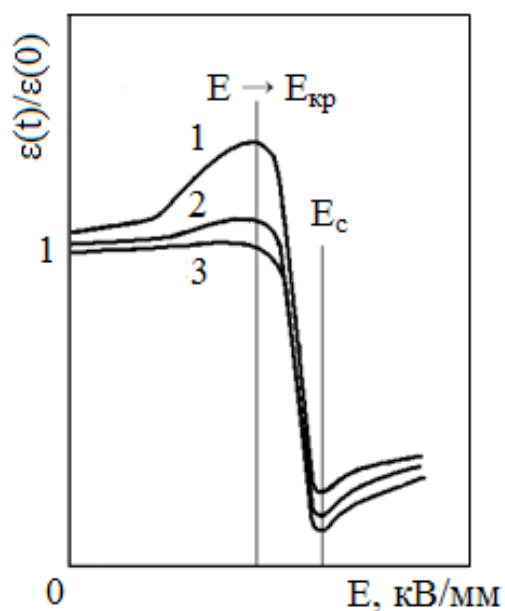


Рис. 5.19 Залежності приведеної діелектричної проникності (до значення до переполаризації) від напруженості постійного поля, отримані через різні проміжки часу старіння: 1 – 2 хвилини; 2 – 1 година; 3 – 100 годин [94]

Після збудження зразка полем близьким до $E_{кр}$ значення діелектричної проникності максимально. 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 старіння діелектрична проникність повертається

в рівноважне значення. Виходячи з цього, можна припустити, що електричному полю, при якому діелектрична проникність при переполяризації максимальна, буде відповідати максимальна швидкість релаксації в процесі старіння, що і спостерігалось в експерименті.

На лінійній ділянці петлі гістерезису практично не відбувається змін структури і властивостей – в процесі релаксації повертаються до начального (до збудження) значення. В інтервалі полів від $E_{кр}$ до E_C залежність $P(E)$ стає нелінійною, при цьому відбувається необоротна зміна п'єзо- і діелектричних властивостей, обумовлених структурними змінами. Останні виражаються у відносній зміні інтенсивності дублетних ліній. Це може бути пов'язано зі зміною відносного вмісту a - і c -доменів.

Необхідно відзначити, що поняття коерцитивного поля було введено в фізику сегнетоелектриків як поле, при якому частки доменів протилежного знака в процесі переполяризації стають рівними.

Діелектричний гістерезис в полікристалічних і монокристалічних матеріалах одного і того ж складу різний. Основною відмінністю тут є те, що в монокристалах петля гістерезису має значно більш прямокутну форму в порівнянні з полікристалами. З урахуванням висновків, наведених в підрозділі 5.1, це означає, що в монокристалах коерцитивне поле практично збігається з критичним ($E_{кр} \approx E_C$), тобто в процесі переполяризації перехідний стан відсутній. Це пов'язане з тим, що моно- і полікристалічні зразки відрізняються ступенем дефектності, що викликано, в першу чергу, наявністю кордонів кристалітів в полікристалах, які можуть відрізнятися як за складом, так і за ступенем дефектності від власне кристалітів. Говорячи іншими словами, межі кристалітів мають іншу пружну і електричну енергію у порівнянні з кристалітами. При переполяризації на межах кристалітів відбувається додаткове гальмування процесу доменної перебудови, тобто вони є додатковими центрами піннінгу для доменних стінок. З наведених міркувань можна припустити, що з вигляду петлі діелектричного гістерезису (її прямокутності), а саме за різницею між коерцитивним і критичним полями, можна судити про внесок меж кристалітів в

процес переполаризації.

Представлені в розділі обговорення експериментальних результатів базуються на теорії зародкоутворення при переполаризації з урахуванням структурних змін при наявності меж кристалітів і дефектів нижчої ієрархії. Відповідно до цього процес переполаризації в реальних полікристалічних матеріалах представляється таким, що проходить наступні стадії:

- на лінійній ділянці петлі гістерезису (до $E_{кр}$) розміри зародків фази протилежної полярності не перевищують критичних – після зняття поля вони релаксують до початкових розмірів;

- починаючи з $E_{кр}$ залежність $P(E)$ приймає нелінійний характер, зародки фази протилежної полярності розростаються до розмірів, які перевищують критичні; в результаті виникаючих пружних напружень відбуваються структурні зміни (зміна частки a - і c -доменів) в об'ємі кристалітів; дефектні бар'єри на кордонах кристалітів гальмують зазначені процеси, в результаті чого утворюється перехідна область ($E_c - E_{кр}$).

5.7 Критична енергія доменної перебудови

У даній роботі під критичною енергією доменної перебудови $W_{кр}$ розуміється добуток напруженості поля $E_{кр}$, в якому починається доменна перебудова (нагадаємо, $E_{кр} < E_c$) на величину поляризації, яка відповідає цьому полю (на петлі гістерезису точка $P(E_{кр})$):

$$W_{кр} = P(E_{кр}) \cdot E_{кр} \quad (5.4)$$

Механізм перебудови доменної структури при переполаризації є складним, і до теперішнього часу не вироблено єдиного підходу до його опису. Це пов'язано з тим, що в переполаризації беруть участь як зміщення доменних стінок (запінінгованих на різного типу дефектах), так і повороти вектора поляризації в межах доменів. В найбільшій мірі це відноситься до інтервалу напруженості електричного поля поблизу $E_{кр}$. Тому ми розглядаємо такий параметр як $W_{кр}$, що дозволяє дати кількісну оцінку того, що відбувається в зразку. Оцінку енергії,

необхідну для перебудови доменної структури, можна провести, аналізуючи петлю діелектричного гістерезису з урахуванням визначеної раніше напруженості переполяризуючого критичного поля $E_{кр}$. Залежність зазначеної питомої енергії від положення досліджуваного твердого розчину ЦТС на фазовій діаграмі приведена на Рис. 5.20.

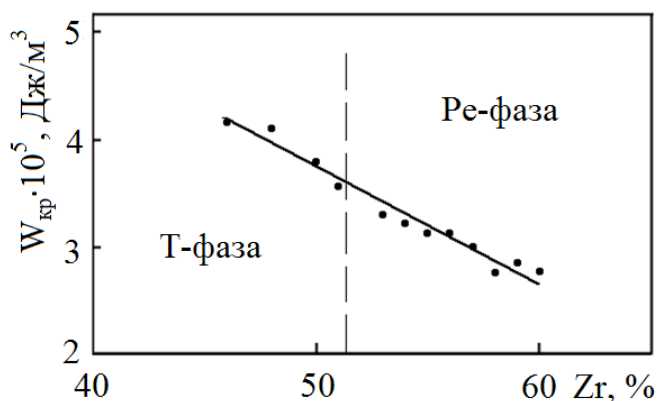


Рис. 5.20 Залежність питомої енергії, що відповідає критичному полю $E_{кр}$ від положення твердого розчину на фазовій діаграмі

З ростом вмісту іонів Zr (тобто при зміні симетрії з тетрагональної на ромбоєдричну) відбувається зниження величини $W_{кр}$. Подібним чином відбувається зміна критичного поля $E_{кр}$. З чого можна зробити висновок, що в зразках тетрагональної симетрії доменні стінки мають більш високу енергію пінінгування в порівнянні із зразками ромбоєдричної симетрії.

Причиною такої поведінки може бути більш високе значення однорідного параметра деформації δ елементарної комірки тетрагональних зразків у порівнянні з ромбоєдричними.

Існуючі сучасні фізичні уявлення про поляризацію реальних сегнетоелектриків, які містять дефекти, в якості вихідного положення приймають той факт, що доменні стінки при русі взаємодіють з системою точкових дефектів. У залежності від рухливості дефектів, їх вплив на рухливість доменних границь може здійснюватися двома якісно різними способами – відповідно через сили

сухого і в'язкого тертя. В першому випадку рух доменної стінки представляє собою переміщення через систему нерухомих перешкод, яке складається з послідовних актів відриву границь від нерухомих стопорів і подальшого її захвату новими дефектами [150]. Другий випадок виникає, коли доменна стінка взаємодія з системою рухомих дефектів, які супроводжують її переміщення [151, 152].

Найпростішим випадком є взаємодія стінки з несегнетоелектричним включенням. Потрапляючи на такий дефект, доменна стінка зменшує свою поверхню, одночасно з цим зменшуючи і свою енергію. Це робить збіг площини границі з дефектом енергетично вигідним. Заряджений дефект своїм полем деформує доменну стінку таким чином, що на ній з'являється ефективний заряд іншого знаку (Рис. 5.21). Притягання вихідного заряду до індукованого ним заряду на стінці і означає ефективне притягання границі і дефекту один до одного [59].

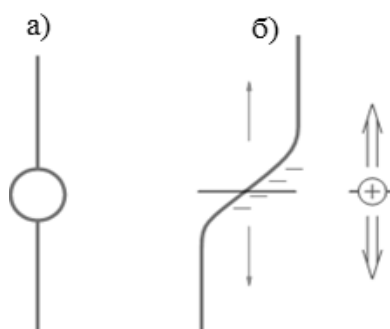


Рис. 5.21 Взаємодія сегнетоелектричної доменної стінки з несегнетоелектричним включенням (а) і зарядженим точковим дефектом (б) [59]

В зовнішньому полі доменна стінка відчуває тиск з боку нього, що дорівнює $2 \cdot P \cdot E$. Одночасно в кристалі з дефектами на неї з боку останніх діє закріплююча сила, яка прагне утримати границю на місці. Цій силі відповідає тиск $n \cdot W$, де W – енергія взаємодії окремого дефекту з доменною стінкою, а n – концентрація дефектів. Прирівнюючи вказані тиски один одному, визначається поле відриву доменної границі від дефектів

$$E_c = \frac{n \cdot W}{2 \cdot P}, \quad (5.5)$$

яке, як правило, і ототожнюється з коерцитивним полем, при якому відбувається переполяризація матеріалу [59].

Результати цієї дисертаційної роботи, викладені у 5 розділу, дають змогу стверджувати, що відрив доменної границі від дефекту починається в критичному електричному полі $E_{кр}$, яке менше коерцитивного ($E_{кр} < E_c$). Роблячи заміну в (5.5) згідно з (5.4), отримуємо:

$$E_{кр} = \frac{n \cdot W}{2 \cdot P}, \quad (5.6)$$

$$E_c = k \cdot \frac{n \cdot W}{2 \cdot P}, \quad (5.7)$$

де n – концентрація дефектів в кристалі, W – енергія взаємодії окремого дефекту з доменною стінкою, $k = E_c/E_{кр}$, $k = 1.3 - 1.4$ для поляризованого сегнетоелектричного зразку $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_xTi_{1-x})O_3$ $0.45 < x < 0.60$. При $k = 1$ маємо рівність коерцитивного і критичного полів $E_c = E_{кр}$, петля гістерезису – прямокутна, що є ознакою ідеального бездефектного кристалу. Відповідно, при $k > 1$ кристал є таким, що містить дефекти. Згідно з існуючими фізичними уявленнями [59], визначену питомою нами критичну енергію доменної перебудови $W_{кр}$ можна ототожнювати з енергією відриву доменної стінки від дефекту. Знаходження питомої енергії $W_{кр}$ із петлі діелектричного гістерезису дозволяє оцінити енергію доменного упорядкування, яке створюється при поляризації сегнетоелектричного зразку.

Порівняння петель сегнетоелектричного гістерезису $P(E)$ і польових залежностей питомої енергії кристалу $W(E)$ ($W = -P \cdot E$) поляризованого п'єзокерамічного зразку $Pb(Zr,Ti)O_3$ показує, що в критичному полі $E_{кр}$ енергія деполіризації W максимальна, що і призводить до відриву доменних стінок від дефектів і, як наслідок, до необоротності властивостей під час релаксації до рівноважного стану (Рис. 5.22).

Побудувавши експериментальну залежність питомої енергії поляризованого сегнетоелектричного зразку від поляризації $W_{експ}(P)$, знайдемо максимальні

значення енергії, які відповідають двом протилежним напрямкам поляризації P і $-P$ (Рис. 5.23).

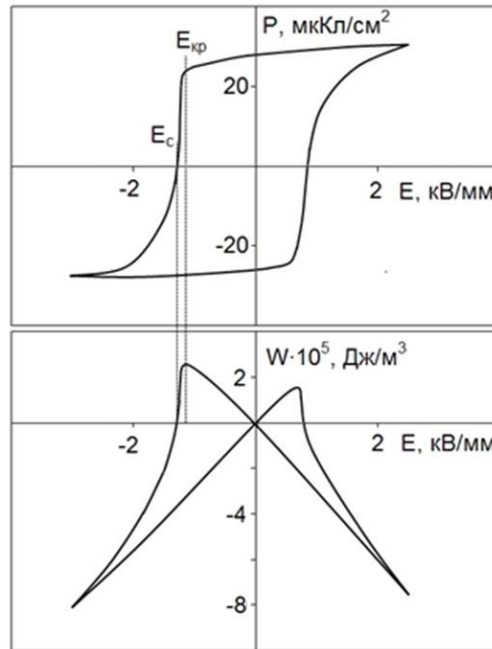


Рис. 5.22 Петля діелектричного гістерезису $P(E)$ і польова залежність питомої енергії $W(E)$ ($W=-P \cdot E$) поляризованого зразка $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.59}\text{Ti}_{0.41})\text{O}_3$ ромбоєдричної симетрії

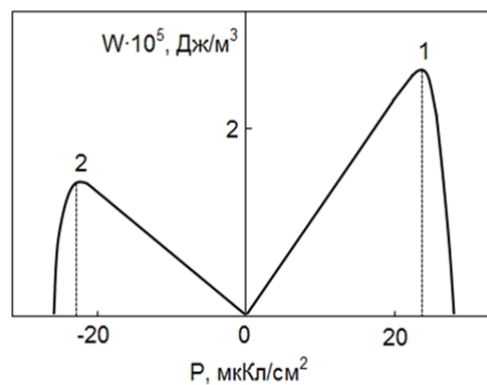


Рис. 5.23 Залежність питомої енергії W від поляризації P поляризованого зразка $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.59}\text{Ti}_{0.41})\text{O}_3$ (1 – в напрямку поляризації зразка)

На залежності видно, що $W_{ексн}(P) > W_{ексн}(-P)$. Це є наслідком того, що початковим поляризованим станом є 1 положення, яке створюється при поляризації зразка зовнішнім електричним полем.

Теоретичну залежність $W_{теор}(P)$ можна отримати, використовуючи неповний термодинамічний потенціал кристалу і враховуючи те, що $P = P(E)$

$$\Phi = \int_V \varphi(P(E)) dV, \quad (5.8)$$

де $\varphi(P(E))$ – густина термодинамічного потенціалу.

$$\varphi(P) = \varphi_0 + \frac{1}{2} \cdot A \cdot P^2(E) + \frac{1}{4} \cdot \beta \cdot P^4(E) + \frac{1}{2} \delta \cdot (\nabla P)^2, \quad (5.9)$$

де $A = \alpha(T - T_K)$, $\delta = c/d^2$ – константа, d – величина з розмірністю довжини, яка має порядок розміру області флуктуації вектора поляризації P , $\nabla P = dP/dE$ – градієнт вектору поляризації по поля, який враховує його флуктуацію, стала δ має відношення до вигляду коливального спектру кристалу і визначається взаємодією атомів, які зміщуються при фазовому переході підрешіток. Останній член в (5.9) робить енергетично не вигідним різкі (стрибкоподібні) зміни вектору поляризації [145] (Рис. 5.24).

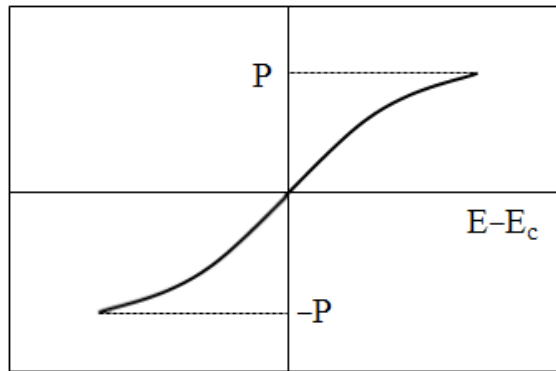


Рис. 5.24 Розподіл вектору поляризації по полю. Штрихова лінія – розподіл у вигляді сходинок [145]

Явний вигляд розподілу:

$$\int_V \varphi(P) dV = \int_V \left(\varphi_0 + \frac{1}{2} \cdot A \cdot P^2(E) + \frac{1}{4} \cdot \beta \cdot P^4(E) + \frac{1}{2} \delta \cdot (\nabla P)^2 \right) dV. \quad (5.10)$$

Знаходження функції $P = P(E)$, яка мінімізує інтеграл – типова задача варіаційного числення. Відомо, що така функція повинна задовольняти умові рівняння Ейлера [153]:

$$\frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \left(\frac{\partial P}{\partial E} \right)} \right) - \frac{\partial \varphi}{\partial P} = 0. \quad (5.11)$$

Звідки отримаємо

$$A \cdot P + \beta \cdot P^2 - \delta \cdot \frac{\partial^2 P}{\partial E^2} = 0. \quad (5.12)$$

Це нелінійне рівняння 2-го порядку. Регулярне рішення таких рівнянь відсутнє. Але потрібне рішення ($P \rightarrow +P_0$ при $E \rightarrow \infty$, $P \rightarrow -P_0$ при $E \rightarrow -\infty$) можна знайти використовуючи метод фізичних аналогій [143].

Рівняння (5.12) співпадає з рівнянням руху матеріальної точки з масою δ і координатою P , якщо під E розуміти час.

Введемо позначення: $P \rightarrow y$, $E \rightarrow t$ і запишемо (5.12) у вигляді:

$$\delta \cdot \frac{d^2 y}{dt^2} - A \cdot y - \beta \cdot y^3 = 0. \quad (5.13)$$

Порівнюючи (5.13) з рівнянням руху матеріальної точки

$$\delta \cdot \frac{d^2 y}{dt^2} = F = - \frac{\partial U}{\partial y}, \quad (5.14)$$

де $U(y)$ – потенціальна енергія, бачимо, що у нашому випадку

$$U(y) = - \frac{A}{2} \cdot y^2 - \frac{\beta}{4} \cdot y^4. \quad (5.15)$$

На Рис.5.25 зображено жорсткий профіль в однорідному полі сили тяжіння, яка відповідає такій енергії.

Використаємо закон збереження енергії. Повна енергія (сума кінетичної і потенціальної) дорівнює

$$\frac{\delta}{2} \cdot \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 - \frac{A}{2} \cdot y^2 - \frac{\beta}{4} \cdot y^4 = - \frac{A}{2} \cdot y_0^2 - \frac{\beta}{4} \cdot y_0^4, \quad (5.16)$$

де y_0 – координата максимуму потенціальної енергії і враховано те, що кінетична енергія дорівнює нулю при $y = y_0$.

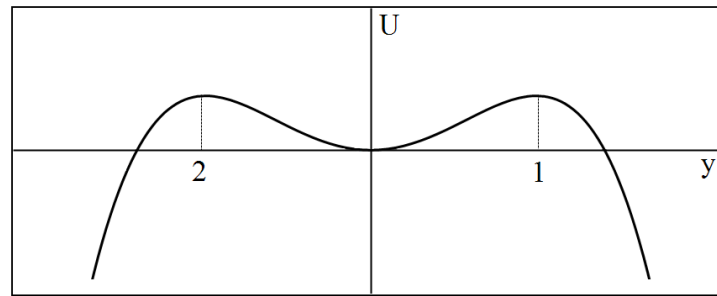


Рис. 5.25 Вид потенціальної енергії у механічній аналогії задачі о залежності енергії від поляризації [145]

Повертаючись тепер до старих змінних і вводячи безрозмірні величини

$$\tilde{P} = \frac{\sqrt{\beta} \cdot P}{\sqrt{-A}}, \quad \tilde{E} = \frac{E}{k}, \quad k = \sqrt{\frac{\delta}{-2 \cdot A}}, \quad (5.17)$$

отримуємо з (5.16)

$$\frac{d\tilde{P}}{d\tilde{E}} = \mp \frac{1}{2} (\tilde{P}^2 - 1) \quad \text{або} \quad \frac{d\tilde{P}}{\tilde{P}^2 - 1} = \mp d\tilde{E}. \quad (5.18)$$

Інтегруючи, отримуємо

$$\text{arcth} \tilde{P} = \mp \frac{1}{2} \tilde{E} \mp C, \quad (5.19)$$

де C – довільна стала, тобто

$$\tilde{P} = \mp \text{th} \left(\frac{\tilde{E}}{2} + C \right). \quad (5.20)$$

$P(E) = 0$ при $E = 0$, отже $C = 0$. Таким чином, маємо

$$P = \mp \sqrt{\frac{A}{\beta}} \cdot \text{th} \frac{E}{2 \cdot k}. \quad (5.21)$$

Різні знаки перед коренем відповідають двом можливим знакам P в даному півпросторі, наприклад при $E > 0$. Розподіл $P(E)$, який відповідає додатному знаку P в цьому півпросторі, зображено на Рис. 5.24 суцільною лінією.

Отримана теоретична залежність (5.21) справедлива для неполяризованого зразку, в якому стани з протилежними напрямками вектору поляризації є рівнозначними. Для поляризованих сегнетоелектричних зразків, сильне зовнішнє

поле при поляризації створює уніполярний стан, який є більш стабільним (точка 1 на Рис. 5.23). Тому рівняння для густини термодинамічного потенціалу (5.9) потребує врахування несиметричності енергії поляризованого зразку.

Висновки до розділу 5

1. Встановлено, що після електричної переполяризації (часткової і повної) релаксація властивостей проходить за законом, близькому до логарифмічного. Максимум швидкості релаксації спостерігається при електричному полі меншому коерцитивного ($E_{кр} < E_c$).

2. Показано вплив ступеня сегнетожорсткості і ступеня поляризації п'єзокераміки на характеристики релаксації властивостей.

3. Експериментами з електричним полем повністю підтверджена модель киснево-вакансійного механізму довготривалої релаксації післядії.

4. Визначено ширину польового інтервалу $E_c - E_{кр}$, в якому відбуваються доменні переорієнтації: для зразків тетрагональної симетрії – максимальний, для ромбоєдричної – мінімальний. Це пояснюється більш високим значенням однорідного параметра деформації δ в тетрагональній області фазової діаграми $Pb(Zr,Ti)O_3$.

5. Визначено питому енергію $W_{кр}$ початку розупорядкування доменної структури в критичному полі $E_{кр}$. Вона має лінійну залежність від вмісту цирконію – мінімальна в ромбоєдричній області, максимальна в тетрагональній.

6. Показано, що критичну енергію $W_{кр}$ можна ототожнювати з енергією відриву доменної стінки від дефекту.

7. Проведено аналіз отриманих залежностей $P(E)$ і $W(P)$, використовуючи термодинамічний потенціал сегнетоелектричного кристалу. Отримані експериментальні результати знаходяться у відповідності до термодинамічної теорії фазових переходів II роду.

Основні положення цього розділу викладені у публікаціях автора [91, 93, 101, 105, 110].

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 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 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 поведінка 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. 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.

ПРИМІТКИ

Автор виражає щирю вдячність науковому керівнику дисертаційної роботи, доктору фізико-математичних наук, професору **Бажину Анатолію Івановичу** за участь в обговоренні отриманих наукових результатів, постійну увагу та підтримку в ході виконання роботи.

Доктору фізико-математичних наук, старшому науковому співробітнику **Іщуку Валерію Максимовичу** за співпрацю у проведених дослідженнях та за допомогу при оформленні дисертації.

Старшому науковому співробітнику **Спірідонову Миколі Анатолійовичу** за допомогу при проведенні експериментальних досліджень і обговоренні отриманих результатів.

Автор висловлює вдячність кандидату хімічних наук, старшому науковому співробітнику **Гусаковій Людмилі Георгіївні**, молодшому науковому співробітнику **Дорофєєвій Валентині Василівні** за допомогу в отриманні досліджуваних в роботі сегнетокерамічних зразків, кандидату хімічних наук, старшому науковому співробітнику **Киселю Миколі Григоровичу** за допомогу у проведенні рентгеноструктурних досліджень і аналізу отриманих результатів, старшому науковому співробітнику **Ступаку Володимирі Аврамовичу** за допомогу у проведенні мікроструктурних досліджень і аналізу отриманих результатів.

Автор висловлює подяку всім співробітникам кафедри нанофізики Донецького національного університету імені Василя Стуса МОН України і співробітникам відділу наноструктурних функціональних матеріалів Науково-технологічного центру «Реактивелектрон» НАН України за підтримку та допомогу при виконанні дисертаційної роботи.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Смоленский, Г.А., Боков, В.А., Исупов, В.А., Крайник, Н.Н.: Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, Ленинград (1971).
2. Данцигер, А.Я., Разумовская, О.Н., Резниченко, Л.А., Дудкина, С.И.: Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Оптимизация поиска. Пайк, Ростов-на-Дону (1995).
3. Takahashi, S.: Effects of impurity doping in lead zirconate-titanate ceramics. *Ferroelectrics*. **41** (1), 277–290 (1982).
4. Warren, W.L., Pike, G.E., Vanheusden, K.: Defect-dipole alignment and tetragonal strain in ferroelectrics. *J. Appl. Phys.* **79**, 9250–9257 (1996).
5. Lente, M.H., Eiras, J.A.: 90° domain wall relaxation and frequency dependence of the coercive field in the ferroelectric switching process. *J. Appl. Phys.* **94**, 2112–2117 (2002).
6. Jaffe, B., Cook, W.R., Jaffe, M.: *Piezoelectric Ceramics*. Academic, London (1971).
7. Eremkin, V.V., Smotrakov, V.G., Fesenko, E.G.: Structural phase transitions in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ crystals. *Ferroelectrics*. **110**, 137–144 (1990).
8. Noheda, B., Cox, D.E., Shirane, G. et al.: A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2059–2061 (1999).
9. Rossetti, G.A., Zhang W., Khachatryan, A.G.: Phase coexistence near the morphotropic phase boundary in lead zirconate titanate ($\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$) solid solutions. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 072912–072914 (2006).
10. Noheda, B., Gonzalo, J.A., Guo, R., Park, S.-E., Cross, L.E. et al.: The monoclinic phase in PZT: new light on morphotropic phase boundaries. *AIP Conference Proceedings*. **535**, 304 (2000).
11. Schönau, K.A., Schmitt, L.A., Knapp, M., et al.: Nanodomain structure of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ at its morphotropic phase boundary: Investigations from local to average structure. *Phys. Rev. B*. **75**, 184117–184125 (2007).
12. Schönau, K.A., Knapp, M., Maglione, M., Fuess, H.: In situ investigation of the

- stability field and relaxation behavior of nanodomain structures in morphotropic $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ under variations in electric field and temperature. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 122902–122904 (2009).
13. Hoffmann, M.J., Kungl, H.: High strain lead-based perovskite ferroelectrics. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **8**, 51–57 (2004).
 14. Guo, R., Cross, L.E., Park, S.-E., et al.: Origin of the high piezoelectric response in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5423–5426 (2000).
 15. Rao, W.-F., Wang, Y.U.: Bridging Domain Mechanism for Phase Coexistence in Morphotropic Phase Boundary Ferroelectrics. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 182906–182908 (2007).
 16. Калаев, С.Н., Омаров, З.М., Митаров, Р.Г., Садыков, С.А.: Теплофизические свойства сегнетокерамики ПКР-7М в области размытого фазового перехода. *ФТТ.* **53** (7), 1307–1311 (2011).
 17. Еремкин, В.В., Смотрakov, В.Г., Фесенко, Е.Г.: Фазовые переходы в системе твердых растворов $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. *ФТТ.* **31** (6), 156–161 (1989).
 18. Гуфан, Ю.М., Сахненко, В.П.: Термодинамическое описание кристаллов при фазовых переходах второго рода вблизи N-фазных точек. *ЖЭТФ.* **69** (5), 1428–1438 (1975).
 19. Rossetti, G.A., Navrotsky, A.J.: Calorimetric Investigation of Tricritical Behavior in Tetragonal $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. *Journal of Solid State Chemistry.* **144**, 188–194 (1999).
 20. Демченко, О.А., Резниченко, Л.А., Разумовская, О.Н.: Особенности концентрационных зависимостей свойств многокомпонентных пьезокерамик на основе ЦТС в области морфотропного перехода. *ЖТФ.* **75** (9), 64–70 (2005).
 21. Желудев, И.С.: Физика кристаллических диэлектриков. Наука, Москва (1968).
 22. Барфут, Дж., Тейлор, Дж. Полярные диэлектрики и их применение. Мир, Москва (1981).
 23. Taylor, G.W.: Electrical Properties of Niobium Doped Ferroelectric

- Pb(Zr,Sn,Ti)O₃. *Ceramics Journ. Appl. Phys.* **38**, 4697 (1967).
24. Campbell, D.S., Some observations on switched single crystal barium titanate, *Phil. Mag.* **79**, 1157–1166 (1962).
 25. Xue, D., Gao, J., Zhang, L., et al.: Aging effect in paraelectric state of ferroelectrics: Implication for a microscopic explanation of ferroelectric deaging”, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 082902 (2009).
 26. Schulze, W.A., Ogino, K.: Review of Literature on Aging of Dielectrics. *Ferroelectrics.* **87**, 361–377 (1988).
 27. Robels, U., Arlt, G.: Domain wall clamping in ferroelectrics by orientation of defects. *J. Appl. Phys.* **73**, 3454–3460 (1933).
 28. Arlt, G., Neumann, H.: Internal bias in ferroelectric ceramics: origin and time dependence. *Ferroelectrics.* **87**, 109–120 (1988).
 29. Zhang, L.X., Ren, X.: Aging Behavior in Single-Domain Mn-Doped BaTiO₃. *Crystals Phys. Rev. B.* **73**, 094121–094126 (2006).
 30. Ren, X.: Large electric-field-induced strain in ferroelectric crystals by point-defect-mediated reversible domain switching. *Nature Mater.* **3**, 91–94 (2004).
 31. Zhang, L.X., Ren, X.: In-situ observation of reversible domain switching in aged Mn-doped BaTiO₃ single crystals. *Phys. Rev. B.* **71**, 174108 (2005).
 32. Ahmad, M.M., Yamada, K., Meuffels, P., Waser, R.: Aging-induced dielectric relaxation in barium titanate ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 112902 (2007).
 33. Lin, D., Kwok, K.W., Chan, H.L.W.: Double hysteresis loop in Cu-doped K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 232903–232905 (2007).
 34. Genenko, Y.A., Lupascu, D.C.: Drift of charged defects in local fields as aging mechanism in ferroelectrics. *Phys. Rev. B.* **75**, 184107–184114 (2007).
 35. Лайнс, М., Глас, А., Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, Москва (1981).
 36. Natterman, T., Villain, J.: Random-field ising systems – a survey of current theoretical. *Phase Trans.* **11** (5), 1–4 (1988).
 37. Kolomeinsky, E.B., Levanyuk, A.P., Sigov, A.S.: Influence of lattice defects on

- structural phase transitions: Some new results. *Ferroelectrics*. **104**, 195–204 (1990).
38. Гладкий, В.В., Кириков, В.А., Иванова, Е.С.: Релаксация неравновесной солитонной структуры в несоразмерной фазе сегнетоэлектрика. *ЖЭТФ*. **110** (1(7)), 298–310 (1997).
 39. Гладкий, В.В., Кириков, В.А., Иванова, Е.С.: Медленная релаксация полидоменного сегнетоэлектрика в слабых электрических полях. *ФТТ*. **39** (2), 353–357 (1997).
 40. Palmer, R.G., Stein, D.L., Abrahams, E., Anderson, P.W.: Models of Hierarchically Constrained Dynamics for Glassy Relaxation. *Phys. Rev. Lett.* **53** (10), 958–961 (1984).
 41. Гладкий, В.В., Кириков, В.А., Нехлюдов, С.В., Иванова, Е.С.: Релаксация поляризации в сегнетоэлектрическом кристалле с различными состояниями доменной структуры и поверхности. *ФТТ*. **39** (11), 2046–2052 (1997).
 42. Гладкий, В.В., Кириков, В.А., Иванова, Е.С., Нехлюдов, С.В.: О двух видах релаксации поляризации полидоменных сегнетоэлектриков в электрическом поле. *ФТТ*. **41** (3), 499–504 (1999).
 43. Zhang, G., Qiu, S.L., Dutta, M., Cummins, H.Z.: Time dependence of the soliton density in K_2ZnCl_4 : Dielectric evidence for pair annihilation in the intrinsic chaotic state. *Solid State Commun.* **55** (4), 275–277 (1985).
 44. Mashiyama, H., Kasatani, H.: Time Evolution of the Incommensurate Phase in K_2ZnCl_4 Observed by Dielectric Measurements and X-Ray Scatterings. *J. Phys. Soc. Jap.* **56** (9), 3347–3353 (1987).
 45. Гриднев, С.А., Горбатенко, В.В., Прасолов, Б.Н.: Диэлектрическая релаксация в несоразмерной фазе. *Кристаллография*. **39** (1), 106–113 (1994).
 46. Ema, K., Hamano, K., Mashiyama, H.: Dielectric Study of Relaxation Process in the Incommensurate Phase of Sodium Nitrite. *J. Phys. Soc. Jap.* **57** (6), 2174–2181 (1988).
 47. Sakata, H., Hamano, K., Mashiyama, H.: Kinetic Process of the Incommensurate-to-Commensurate Phase Transition in Rb_2ZnCl_4 . *J. Phys. Soc. Jap.* **57** (12),

- 4242–4254 (1988).
48. Hamano, K., Sakata, H., Ema, K.: Kinetic process of formation of discommensuration lattice in the first-order commensurate-incommensurate transition. *Ferroelectrics*. **137**, 235–250 (1992).
 49. Kawasaki, K.: Free-energy barriers in incommensurate modulated phases. *J. Phys. C: So. Stat. Phys.* **16**, 6911 (1983).
 50. Кочергин, Ю.В., Бурханов, А.И., Борманис, К. и др.: Исследование диэлектрического старения в слоистых сегнетоэлектриках. *ФТТ*. **51** (7), 1361–1363 (2009).
 51. Спрогис, А.А., Шебанов, Л.А. (ред.), Димза, В.И., Калване, А.И.: Фазовые переходы и сопутствующие им явления в сегнетоэлектриках. Латв. гос. ун-т, Рига (1984).
 52. Сандомирский, В.Б., Халилов, Ш.С., Ченский, Е.В.: Аномальная фотоэдс в модели сильно легированного и компенсированного сегнетоэлектрика. *ФТТ*. **24**, 3318–3326 (1982).
 53. Zhoua, D., Kamlah, M.: Determination of room-temperature creep of soft lead zirconate titanate piezoceramics under static electric fields. *J. Appl. Phys.* **98**, 104107–104111 (2005).
 54. Fett, T., Thun, G.: Determination of Room-temperature Tensile Creep of PZT. *J. Mater. Sci. Lett.* **17**, 1929–1931 (1988).
 55. Forrester, J.S., Kisi, E.H.: Ferroelastic switching in a soft lead zirconate titanate. *J. Europ. Ceram. Soc.* **24** (3), 595–602 (2004).
 56. Zhang, Q.M., Pan, W.Y., Jang, S.J., Cross, L.E.: Domain wall excitation and their contributions to the weak signal response of doped lead zirconate titanate ceramics. *J. Appl. Phys.* **64**, 6445–6451 (1988).
 57. Zhang, Q.M., Pan, W.Y., Jang, S.J., Cross, L.E.; Direct evaluation of domain-wall and intrinsic contributions to the dielectric and piezoelectric response and their temperature dependence on lead zirconate-titanate ceramics. *J. Appl. Phys.* **75**, 454–459 (1994).
 58. Perez, R., Albareda, A., Garcia, J.E. et al.: Extrinsic contribution to the

- nonlinearity in a PZT disc. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, 2648–2654 (2004).
59. Сидоркин, А.С.: Доменная структура и процессы переключения в сегнетоэлектриках. *Соросовский образовательный журнал (Физика)*. **8**, 103–109 (1999).
 60. Hall, D.A.: Nonlinearity in piezoelectric ceramics, *J. Mater. Sci.* **36**, 4575–4601 (2001).
 61. Li, S., Cao, W., Cross, L.E.: The extrinsic nature of nonlinear behavior observed in lead zirconate titanate ferroelectric ceramic. *J. Appl. Phys.* **69**, 7219–7224 (1991).
 62. Damjanovic, D., Demartin, M.: A morphotropic phase boundary system based on polarization rotation and polarization extension. *J. Phys.: Condens. Matter*. **9**, 4943–4953 (1997).
 63. Kungl, H., Theissmann, R., Knapp, M. et al.: Estimation of strain from piezoelectric effect and domain switching in morphotropic PZT by combined analysis of macroscopic strain measurements and synchrotron X-ray data. *Acta Materialia*. **55**, 1849–1861 (2007).
 64. Cross, L.E.: *Ferroelectric Ceramics*. Birkhauser Verlag, Basel (1993).
 65. Li, J.Y., Rogan, R.C., Ustundag, E. Bhattacharya, K.: Domain switching in polycrystalline ferroelectric ceramics. *Nature Materials*. **4**, 776–781 (2005).
 66. Uchida, N., Ikeda, T.: Electrostriction in Perovskite-Type Ferroelectric Ceramics. *Jap J Appl Phys.* **6**, 1079–1088 (1967).
 67. Jones, J.L., Hoffman, M., Daniels, J.E., Studer, A.J.: Direct measurement of the domain switching contribution to the dynamic piezoelectric response in ferroelectric ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 092901–092903 (2006).
 68. 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. *J. Acta Materialia*. **55**, 5780–5791 (2007).
 69. Hoffmann, M.J., Hammer, M., Endriss, A., Lupascu, D.C.: Acoustic Emission of Soft PZT Ceramics. *Acta Mater.* **49**, 1301–1310 (2001).
 70. Hoffmann, M.J., Kungl, H.: High Strain Lead-Based Perovskite Ferroelectrics.

- Curr Opin Solid State Mater Sci. **8**, 51–57 (2004).
71. Kungl, H., Theissmann, R., Knapp, M. et al.: Estimation of strain from piezoelectric effect and domain switching in morphotropic PZT by combined analysis of macroscopic strain measurements and synchrotron X-ray Data: Acta Mat. **55**, 1849–1861 (2007).
 72. Kungl, H., Fett, T., Wagner, S., Hoffmann, M.J.: Nonlinearity of strain and strain hysteresis in morphotropic LaSr-doped lead zirconate titanate under unipolar cycling with high electric fields. J Appl Phys. **101**, 044101–044109 (2007).
 73. Wersing, W., Lubitz, K., Mohaupt, J.: IEEE Trans Ultrason Piezoelec Freq Contr. (1989).
 74. Wersing, W., Zorn, G., Lubitz, K., Mohaupt, J.: Comparison of Piezoelectric Constants of PZT Ceramics with Values Calculated from Electrostrictive Coefficients. Jap J Appl Phys Suppl. **24** (2) 724 (1985).
 75. Luchianov, A.E., Shil'nikov, A.V., Shuvalov, L.A.: Domain reorientations and piezoeffect in PZT ceramics. Ferroelectrics. **208**, 385–394 (1998).
 76. 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. **75**, 43–52 (2000).
 77. Pojprapai, S., Jones, J.L., Hoffman, M.: Domain Switching Under Cyclic Mechanical Loading in Lead Zirconate Titanate. J. Am. Ceram. Soc. **89** (11), 3567–3569 (2000).
 78. Chaplya, P., Carman, G.P.: Dielectric and piezoelectric response of lead zirconate–lead titanate at high electric and mechanical loads in terms of non-180° domain wall motion. J. Appl. Phys. **90**, 5278–5286 (2001).
 79. Kreher, W.S., Rudel, J.: Dissipative Domain Wall Motion and Macroscopic Response of Ferroelectric Ceramics. Ferroelectrics. **26**, 51–56 (2002).
 80. Damjanovic, D.: Stress and frequency dependence of the direct piezoelectric effect in ferroelectric ceramics. J. Appl. Phys. **82**, 1788–1797 (1997).
 81. Damjanovic, D., Demartin, M.: Contribution of the irreversible displacement of domain walls to the piezoelectric effect in barium titanate and lead zirconate

- titanate ceramics. *J. Phys.: Condens. Matter.* **9**, 4943–4953 (1997).
82. Damjanovic, D., Demartin, M.: The Rayleigh law in piezoelectric ceramics. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29**, 2057–2060 (1996).
83. Li, S., Cao, W., Cross, L.E.: The extrinsic nature of nonlinear behavior observed in lead zirconate titanate ferroelectric ceramic. *J. Appl. Phys.* **69**, 7219–7224 (1991).
84. Arlt, G., Hennings D., de With, G.: Dielectric Properties of Fine-grained Barium Titanate Ceramics. *J. Appl. Phys.* **58**, 1619–1625 (1985).
85. Arlt, G.: Twinning in ferroelectric and ferroelastic ceramics – stress relief. *J. Mater. Sci.* **25**, 2655–2666 (1990).
86. Garcia, J.E., Perez, R., Albareda, A.: Contribution of response in hard zirconate titanate ceramics. *J. Phys.: Condens. Matter.* **17**, 7143–7150 (2005).
87. Hall, D., Stevenson, P.: High field dielectric behavior of ferroelectric ceramics. *Ferroelectrics.* **228**, 139–158 (1999).
88. Mueller, V., Zhang, Q.M.: Shear Response of Lead Zirconate Titanate Piezoceramics. *J. Appl. Phys.* **83**, 3754–3761 (1998).
89. Damjanovic, D., Bharadwaja, S.S.N., Setter, N.: Toward a unified description of nonlinearity and frequency dispersion of piezoelectric and dielectric responses in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$. *Mater. Sci. Eng.* **120**, 170–174 (2005).
90. Damjanovic, D.: Logarithmic Frequency Dependence of the Piezoelectric Effect Due to Pinning of Ferroelectric–Ferroelastic Domain Walls. *Phys. Rev. B.* **55**, R649–52 (1997).
91. 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).
92. Кузенко, Д.В., Ищук, В.М., Бажин, А.И., Спиридонов, Н.А.: Особенности релаксационных процессов в керамике $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ вблизи точки переполяризации. *Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского Серия «Физика».* **22** (61, №1), 149–156

- (2009).
93. 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).
 94. Кузенко, Д.В., Бажин, А.И., Кисель, Н.Г., Дорофеева, В.В., Спиридонов, Н.А.: Релаксация свойств и структурные изменения в пьезокерамике $Pb(Zr,Ti)O_3$ после электрической реполяризации. Вісник Донецького національного університету. Серія А: Природничі науки. (2), 84–88 (2011).
 95. Кузенко, Д.В., Бажин, А.И., Кисель, Н.Г., Дорофеева, В.В., Спиридонов, Н.А.: Релаксация свойств и структурные изменения в пьезокерамике $Pb(Zr,Ti)O_3$ после отжига. Вісник Донецького національного університету. Серія А: Природничі науки. (1), 119–122 (2012).
 96. 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).
 97. 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).
 98. Кузенко, Д.В., Ищук, В.М., Бажин, А.И., Спиридонов, Н.А., Дорофеева В.В.: Долговременная релаксация в пьезоэлектрической керамике ЦТС, обусловленная дефектами кристаллической решётки нанометрового масштаба. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології (Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies). **10** (2), 313–319 (2012)
 99. 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).
 100. 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).

101. 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).
102. 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).
103. Кузенко, Д.В., Ищук, В.М., Бажин, А.И., Спиридонов, Н.А.: Релаксационные процессы последствия в цирконате-титанате свинца. *Физика твердого тела*. **54** (5), 896–897 (2012).
104. Кузенко, Д.В., Дорофеева, В.В., Гусакова, Л.Г., Спиридонов, 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.
105. 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»*, МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, 14–18 апреля 2009 г.
106. 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 «Реактивелектрон» НАН Украины, Донецк, 19–21 октября 2009 г.
107. 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 ім. В.Є.Лашкарьова НАН України, Запоріжжя, 15–19 вересня 2009 г.

108. 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, Сімферополь, 5–10 жовтня 2009 р.
109. 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.
110. 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.
111. 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.
112. 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.
113. Кузенко, Д.В., Ищук, В.М., Бажин, А.И., Спiрiдонов М.А.: Вплив температури відпалу на релаксаційні процеси у п'єзокераміці $Pb(Zr,Ti)O_3$. Фізика і хімія

- твёрдого тела (Physics and Chemistry of Solid State). **12** (2), 478–482 (2011).
114. 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, 15–16 ноября 2011 г.
 115. 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.
 116. Кузенко, Д.В., Бажин, А.И., 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).
 117. ОСТ 11 0444-87. Материалы пьезокерамические. Технические условия.
 118. Малов, В.В., Пьезорезонансные датчики. Энергоатомиздат, Москва (1989).
 119. Джагупов Р.Г., Єрофєєв А.А., Пьезоэлектронные устройства вычислительной техники, систем контроля и управления: справочник. Политехника, Санкт-Петербург (1994).
 120. Beige H., Smidt, G.: Electromechanical Resonances for investigating linear and nonlinear properties of Dielectrics. Ferroelectrics. **41**, 39–49 (1982).
 121. Umeda, K., Nakamura, K. et al.: An analysis of jumping and dropping phenomena of piezoelectric transducers using the electrical equivalent circuit constants at high vibration amplitude levels. Japan J. Appl. Phys. **39** (9B), 5623–5628 (2000).
 122. Priya S., Viehland D. et al.: High-power resonant measurements of piezoelectric materials: Importance of elastic nonlinearities. J. Appl. Phys. **90** (3), 1469–1479 (2001).

123. R. Street, J.C. Woolley, and P.B. Smith, "Magnetic viscosity under discontinuously and continuously variable field conditions", *Proc. Phys. Soc B.* **65**, 679–696 (1952).
124. Крупи́чка, С.: Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Том 2. Мир, Москва (1976).
125. Isupov, V.A.: Explanation of inconsistencies regarding the multiphase region in solid solutions of lead zirconatetitanate. *Fiz.Tverd.Tela*, **22**, 172–177 (1980).
126. Kungl, H., Theissmann, R., Knapp, M. et al.: Estimation of strain from piezoelectric effect and domain switching in morphotropic PZT by combined analysis of macroscopic strain measurements and synchrotron X-ray data. *Acta Materialia*. **55** (6), 1849–1861 (2007).
127. Hong, L., Soh, A.K., Du, Q.G., Li, J.: Interaction of O-vacancies and domain structures in single crystal BaTiO₃: Two-dimensional ferroelectric model. *Phys. Rev. B.* **77**, 094–104 (2008).
128. Park, C.H., Chadi, D.J.: Microscopic study of oxygen-vacancy defects in ferroelectric perovskites. *Phys. Rev. B*, **57**, R13961 (1998).
129. Stashans, A., Serrano, S., Medina, P.: A quantum-chemical study of oxygen-vacancy defects in PbTiO₃ crystals. *Physica B*. **381**, 82–89 (2006).
130. Cockayne E., Burton, B.P.: Dipole moment of a Pb-O vacancy pair in PbTiO₃. *Phys. Rev. B.* **69**, 144116 (2004).
131. Kotomin, E.A., Eglitis, R.I., Borstel, G.: Quantum chemical modelling of point defects in KNbO₃ perovskite crystals. *Computational Materials Science*. **17**, 290–298 (2000).
132. Merz, W.J.: Domain formation and domain wall motions in ferroelectric BaTiO₃ single crystals: *Phys. Rev.* **95**, 690–698 (1954).
133. Amanuma, K., Hase, T., Miyasaka, Y.: Fatigue Characteristics of Sol-Gel Derived Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33 Part1** (9B), 5211 (1994).
134. Shepherd, W.H. In: *Ferroelectric Thin Films MRS Symposia Proceedings*, edited by E.R. Myers and A.I. Kingon (No.200, Materials Research Society, Pittsburgh, 1990), p.277.

135. Duque, C., Stashans, A.: Structural and optical properties of F-center defects on barium titanate $\langle 001 \rangle$ surface: Mater. Lett. 57, 3954–3957 (2003).
136. Teslic S., Egami T.: Atomic Structure of PbZrO_3 Determined by Pulsed Neutron Diffraction. Acta Cryst. **B 54**, 750–765 (1998).
137. Ченський, Е.В.: ФТТ. **14**, 2241 (1972)
138. Фесенко, Е.Г.: Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. Атомиздат, Москва (1972).
139. Иона, Ф., Ширане, Д.: Сегнетоэлектрические кристаллы. Мир, Москва (1965).
140. Смоленский, Г.А. (ред.), Боков, В.А., Исупов, В.А. и др.: Физика сегнетоэлектрических явлений. Наука, Ленинград (1985).
141. Желудев, И.С.: Основы сегнетоэлектричества. Атомиздат, Москва (1973).
142. Forsbergh, P.W.: Domain structures and phase transitions in barium titanate. Phys. Rev. **76** (8), 1187–1201 (1949).
143. Meyerhofer, D.: Transition to the ferroelectric state in barium titanate. Phys. Rev. **112** (2), 413–423 (1958).
144. Фесенко, Е.Г., Данцигер, А.Я., Бородин, В.З.: Поляризация пьезокерамики. Изд. Ростовского университета, Ростов-на-Дону (1968).
145. Струков, Б.А., Леванюк, А.П.: Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, Москва (1983).
146. Поплавко, Ю.М.: Физика диэлектриков. Киев (1973).
147. Панич, А.Е., Куприянов, М.Ф.: Физика и технология сегнетокерамики. Изд. Ростовского университет, Ростов-на-Дону (1989)
148. Холоденко, Л.П.: Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Изд. «Зинатне», Рига (1971).
149. Фесенко, Е.Г., Гавриляченко, В.Г., Семенчев, А.Ф. Доменная структура многоосных сегнетоэлектрических кристаллов. Изд. Ростовского университета, Ростов-на-Дону (1990).
150. Сидоркин, А.С: Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. Физматлит, Москва (2000).

151. Даринский, Б.М., Сидоркин, А.С., Косцов, А.М.: Колебания доменных границ в сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках с точечными дефектами. Изв. АН СССР сер. физ. **55**(3), 583–590 (1991).
152. Darinskii, B.M., Sidorkin, A.S., Kostsov, A.M.: The oscillations of the domain boundaries in real ferroelectrics and ferroelectrics-ferroelastics. *Ferroelectrics*. **160**, 35–45 (1994).
153. Карташев, А.П., Рождественский, Б.Л.: Обыкновенные дифференциальные уравнения и основы вариационного исчисления. Наука, Москва (1980).

ДОДАТОК

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА 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). (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзорезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків).
2. **Кузенко, Д.В.**, Ищук, В.М., Бажин, А.И., Спиридонов, 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). (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзорезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків).
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). (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзорезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків).
4. **Кузенко, Д.В.**, Ищук, В.М., Бажин, А.И., Спиридонов, 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). (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзорезонансних,

релаксаційних параметрів досліджуваних зразків).

публікації у наукових фахових виданнях України:

5. **Кузенко, Д.В.**, Бажин, А.И., 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). (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзореzonансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків).

***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). (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзореzonансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків).
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). (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзореzonансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків).
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). (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзореzonансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків).

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). (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

10. **Кузенко, Д.В.**, Дорофеева, В.В., Гусакова, Л.Г., Спиридонов, 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. (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзорезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків). 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. (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзорезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків). 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. (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзорезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків). 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. (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзорезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків). 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. (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзорезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків). 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. (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзрезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків). 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. (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзрезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків). 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: Тезиси докладов XXII Международной научной конференции «Релаксационные явления в твердых телах», Воронежский государственный технический университет, Воронеж, 14–17 сентября 2010 г. (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзрезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків). 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: Тезиси докладов II Международной научно-технической конференции «Функциональные и конструкционные материалы», НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины, Донецк, 5–16 ноября 2011 г. (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзрезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків). 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. (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзорезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків). Форма участі – очна.

21. **Кузенко, Д.В.**, Ищук, В.М., Бажин, А.И., Спиридонов, Н.А.: Релаксационные процессы последствия 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). (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзорезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків).

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). (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзорезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків).
23. **Кузенко, Д.В.**, Ищук, В.М., Бажин, А.И., Спиридонов, Н.А.: Особенности релаксационных процессов в керамике $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ вблизи точки переполяризации. Ученые записки Таврического национального университета имени В. И. Вернадского Серія «Физика». **22(61)** (1), 149–156 (2009). (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзорезонансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків).

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). (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзореzonансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків).
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 реполяризации. Вісник Донецького національного університету. Серія А: Природничі науки. (2), 84–88 (2011). (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзореzonансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків).
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). (Особистий внесок здобувача: постановка мети роботи, проведення вимірювань діелектричних, сегнетоелектричних, п'єзореzonансних, релаксаційних параметрів досліджуваних зразків).