

АНИЗОТРОПИЯ СВОЙСТВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

Е. В. Барабанова, С. Э. Зелингер, О. В. Малышкина, Г. М. Акбаева

Тверской государственный университет;
Южный федеральный университет

Поступила в редакцию 09.04.2018 г.

Аннотация. В работе показано, что сегнетоэлектрические многокомпонентные составы на основе керамики ЦТС, изготовленные методом горячего прессования, обладают анизотропией сегнетоэлектрических свойств относительно направления прессования. Коэрцитивное поле, измеренное в направлении параллельном направлению прессования больше, чем в перпендикулярном направлении. Для остаточной поляризации наблюдается противоположна зависимость. Данная технологическая операция может также приводить к возникновению анизотропии диэлектрических свойств, в частности диэлектрической проницаемости. В отличие от анизотропии сегнетоэлектрических свойств она связана с формой и ориентацией зерен в объеме керамики. Если форма близка к сферической — анизотропия отсутствует.

Ключевые слова: сегнетоэлектрическая керамика, диэлектрическая проницаемость, петля гистерезиса, анизотропия.

ANISOTROPY OF THE PROPERTIES OF FERROELECTRIC CERAMICS

E. V. Barabanova, S. E. Zelinger, O. V. Malyshkina, G. M. Akbaeva

Abstract. We show that the ferroelectric multicomponent compositions based on the ceramics PZT, produced by hot pressing, have the anisotropy of the ferroelectric properties relative to the direction of pressing. The coercive field measured in the direction parallel to the direction of pressing is greater than in the perpendicular direction. For remanent polarization, the opposite relationship is observed. This technological operation can also lead to the appearance of anisotropy of the dielectric properties, in particular the permittivity. Unlike the anisotropy of the ferroelectric properties, it is associated with the shape and orientation of the grains in the volume of ceramics. If the shape is close to spherical, the anisotropy is absent.

Keywords: ferroelectric ceramics, permittivity, hysteresis loop, anisotropy.

ВВЕДЕНИЕ

Сегнетоэлектрическая керамика находит разнообразные применения во многих отраслях промышленности. Она имеет ряд преимуществ перед кристаллами аналогичного состава. В частности, доступность и относительная простота технологического процесса производства керамики. Не смотря на это, каждый этап производства и/или его изменение определяет окончательные свойства керамики и дает возможность их модифицировать. Поэтому изучение взаимосвязи свойства — технология остается актуальным. Данная работа посвящена исследованию влияния направления приложения давления в процессе горячего прессования на структуру и свойства сегнетоэлектрической керамики.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе проведено исследование структуры и свойств многокомпонентных составов керамики на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) и вольфрамовых бронз с модифицирующими добавками $PbGeO_3$, $SrTiO_3$, и Yb_2O_3 . Образцы пятикомпонентного состава имеют точку Кюри при температуре $280\ ^\circ\text{C}$, а образцы четырехкомпонентного состава – $320\ ^\circ\text{C}$. Синтез сегнетоэлектрической керамики проводился методом твердофазных реакций, а спекание – методом горячего прессования. Исследуемые образцы в виде параллелепипедов вырезались из пластины параллельно и перпендикулярно направлению, вдоль которого происходило прессование, с последующим нанесением на них электродов.

Структура керамики была изучена с помощью атомно-силового микроскопа фирмы NT-MDT в контактном режиме. Исследовались поверхности сколов, сделанных в двух взаимно перпендикулярных направлениях. При комнатной температуре проводилось исследование частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости в диапазоне от 0.1 до 10^6 Гц. Для реализации метода диэлектрической спектроскопии проводили измерения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь на фазочувствительном измерителе Вектор 175.

Петли диэлектрического гистерезиса изучались с помощью метода Сойера-Тауэра [1] при комнатной температуре и постоянной частоте поля.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рисунке 1 представлена зависимость действительной части диэлектрической проницаемости от частоты для пятикомпонентного состава, вырезанного перпендикулярно направлению прессования (кривая 1) и параллельно направлению прессования (кривая 2). Из данных графиков видно, что значение действительной части диэлектрической проницаемости зависит от направления прессования. У образца, вырезанного перпендикулярно направлению прессования, оно больше чем у образца, вырезанного вдоль направления прессования. Вид дисперсии для обоих образцов одинаковый: монотонное уменьшение ϵ' с ростом частоты.

Значение мнимой части диэлектрической проницаемости от направления прессования зависит незначительно: потери меньше у образца, вырезанного параллельно направлению прессования, на высоких частотах и, наоборот на низких частотах (рисунок 1, вставка). Для обоих образцов наблюдается рост диэлектрических потерь с уменьшением частоты.

Для образца четырехкомпонентного состава в отличие от пятикомпонентного состава направление прессования не влияет на величину и дисперсию действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости (рисунок 2).

Для выяснения причин такого поведения диэлектрической проницаемости было проведено исследование ее структуры. Для пятикомпонентного состава керамики из снимков рельефа поверхностей взаимноперпендикулярных сколов видно, что зерна выглядят по-разному при их наблюдении на разных сколах (рисунок 3), т. е. если сопоставить полученные снимки, то в объеме зерно будет иметь вытянутую форму (стержнеобразную) вдоль направления перпендикулярного прессованию. Следовательно, структура керамики обладает анизотропией, которая задается формой и ориентацией ее зерен. Именно этим можно объяснить различие диэлектрической проницаемости, измеренной перпендикулярно и параллельно прессованию для данного состава. Это расходится с общепринятыми представлениями, что неполяризованная сегнетоэлектрическая керамика является изотропным материалом [2, 3]. Но деформация зерен и формирование анизотропии механических свойств под действием давления наблюдается для металлов [4].

В отличие от пятикомпонентного состава для образцов четырехкомпонентного состава, зерна имеют форму более близкую к сферической (рисунок 4) и вероятно, поэтому различия

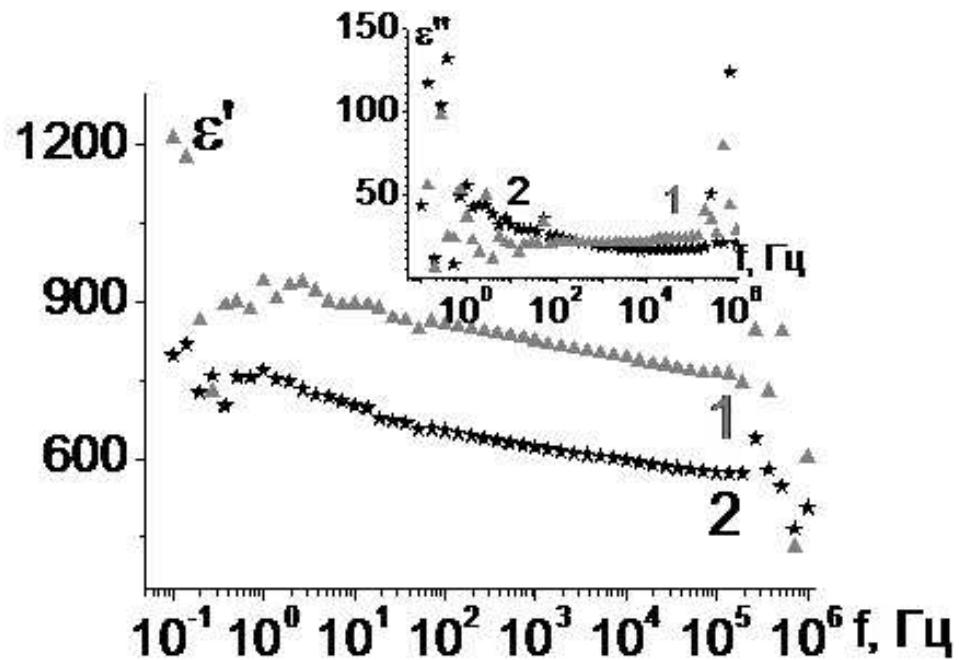


Рис. 1. Зависимость ϵ' и ϵ'' (вставка) от частоты в логарифмическом масштабе для образцов пятикомпонентной керамики на основе ЦТС, вырезанных перпендикулярно (1) и параллельно (2) направлению прессования.

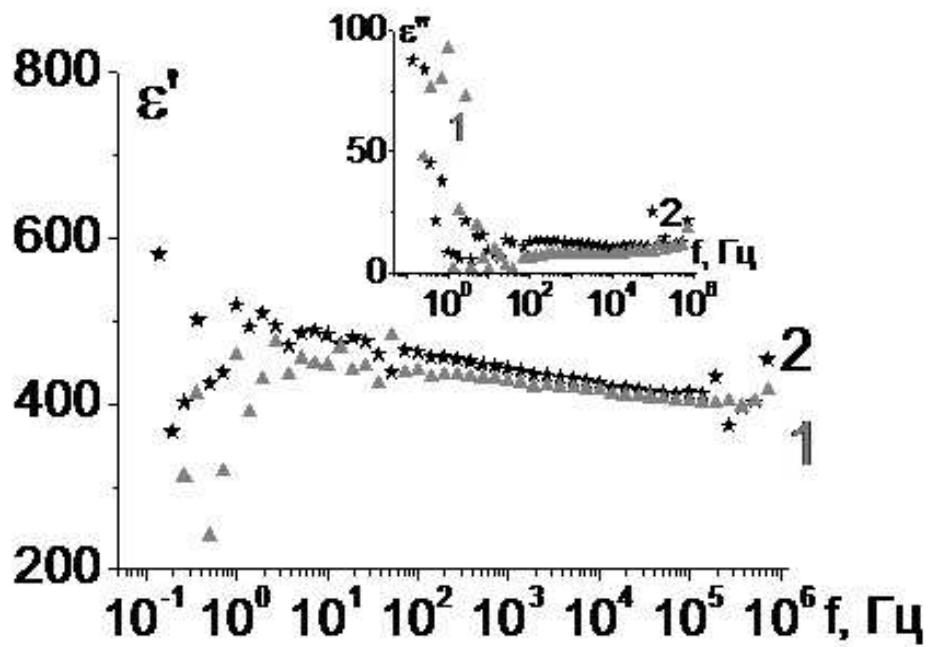


Рис. 2. Зависимость ϵ' и ϵ'' (вставка) от частоты в логарифмическом масштабе для образцов четырехкомпонентной керамики на основе ЦТС, вырезанных перпендикулярно (1) и параллельно (2) направлению прессования.



Рис. 3. Топография поверхностей перпендикулярной (а) и параллельной (б) направлению прессования для образцов пятикомпонентного состава. Размер изображения 10X10 мкм.

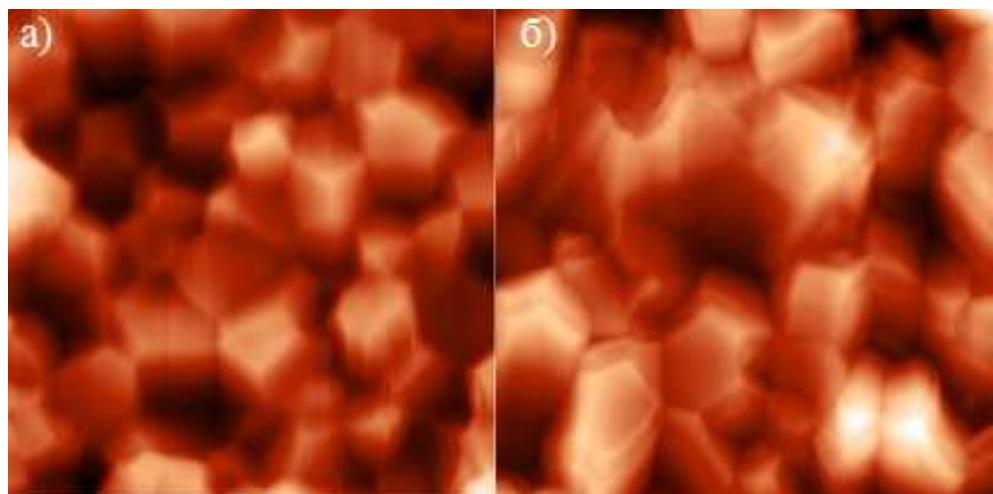


Рис. 4. Топография поверхностей перпендикулярной (а) и параллельной (б) направлению прессования для образцов четырехкомпонентного состава. Размер изображения 30X30 мкм.

диэлектрических свойств, измеренных по различным направлениям не наблюдается (рисунок 2). То есть данный материал является изотропным по структуре, а, следовательно, и по диэлектрическим свойствам. Таким образом, в зависимости от состава керамика при спечении может формироваться как с анизотропной, так и с изотропной структурой. Анизотропность формируется, скорее всего, вследствие применения при производстве технологии одноосного горячего прессования, когда происходит одновременное воздействие температуры, и давления, что может задавать для некоторых составов выделенное направление роста зерен.

Для всех исследованных образцов петли диэлектрического гистерезиса, снятые в направлении перпендикулярном и параллельном направлению прессования, отличаются, как по величине остаточной поляризации $P_{ост}$, так и по величине коэрцитивного поля E_c . Для четырехкомпонентного состава получены следующие значения, измеренные перпендикулярно и параллельно направлению прессования соответственно: $E_c = 96.5$ В/мм, $P_{ост} = 0.23 \cdot 10^{-6}$ Кл/мм² и $E_c = 178$ В/мм, $P_{ост} = 0.14 \cdot 10^{-6}$ Кл/мм². Для пятикомпонентного состава аналогичные значения остаточной поляризации и коэрцитивного поля равны: $E_c = 78.5$ В/мм, $P_{ост} = 0.14 \cdot 10^{-6}$ Кл/мм² и $E_c = 134$ В/мм, $P_{ост} = 0.07 \cdot 10^{-6}$ Кл/мм².

То есть с точки зрения сегнетоэлектрических свойств, керамика обоих составов будет анизотропна. Анизотропия сегнетоэлектрических свойств связана с направлением прессования: в направлении параллельном направлению прессованию коэрцитивное поле больше, а остаточная поляризация меньше, чем в направлении перпендикулярном прессованию.

Из выше сказанного можно сделать вывод, что присутствие или отсутствие анизотропии структуры, связанной с ориентацией и формой зерен, не влияет на сегнетоэлектрические свойства, измеренные по различным направлениям. Величины $P_{ост}$ и E_c связаны с доменной структурой и направлением полярной оси. Таким образом, как бы ни были ориентированы зерна в процессе горячего прессования, когда одновременно происходит спекание и формование керамики, направление смещения зарядов (выстраивания диполей) задается направлением прессования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование структуры и диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств керамики многокомпонентного состава на основе ЦТС по направлениям перпендикулярным и параллельным прессованию говорит о том, что процесс одноосного горячего прессования может приводить к формированию анизотропии структуры пьезокерамики. Которая, в свою очередь, оказывает влияние на величину диэлектрической проницаемости.

Сегнетоэлектрические свойства различны по различным направлениям, но это не связано с наличием или отсутствием анизотропии структуры, а задается направлением прессования.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в Центре коллективного пользования Тверского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов / В. А. Головнин, И. А. Каплунов, О. В. Малышкина и др. — Москва : Техносфера, 2013. — 272 с.
2. Окадзаки, К. Технология керамических диэлектриков / К. Окадзаки. — Москва : “Энергия”, 1976. — 336 с.
3. Поплавко, Ю. М. Физика активных диэлектриков / Ю. М. Поплавко, Л. П. Переверзева, И. П. Раевский. — Ростов-на-Дону : Издательство Южного федерального университета, 2009.

— 480 с.

4. Адамеску, Р. А. Анизотропия физических свойств металлов / Р. А. Адамеску, П. В. Гельд, Е. А. Митюшов. — Москва : Металлургия, 1985. — 136 с.

REFERENCES

1. Golovnin V.A., Kaplunov I.A., Malyshkina O.V., Ped'ko B.B., Movchikova A.A. Physical fundamentals, methods of research and practical application piezomaterials. [Golovnin V.A., Kaplunov I.A., Malyshkina O.V., Ped'ko B.B., Movchikova A.A. Fizicheskie osnovy, metody issledovaniya i prakticheskoe primenenie p'ezomaterialov]. Moscow, 2013, 272 p.
2. Orazaki K. Ceramic engineering for dielectrics. [Okadzaki K. Texnologiya keramicheskix dielektrikov]. Moscow, 1976, 336 p.
3. Poplavko Yu.M., Perverzeva L.P., Raevsky I.P. Physics of active dielectrics. [Poplavko Yu.M., Pereverzeva L.P., Raevskiy I.P. Fizika aktivnyx dielektrikov]. Rostov-na-Don, 2009, 480 p.
4. Adamesku R.A., Gel'd P.V., Mityushov E.A. The anisotropy of the physical properties of metals. [Adamesku R.A., Gel'd P.V., Mityushov E.A. Anizotropiya fizicheskix svojstv metallov]. Moscow, 1985, 136 p.

Барабанова Е. В., Тверской государственный университет, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры прикладной физики, Тверь, Россия
E-mail: pechenkin_kat@mail.ru
Тел.: +7(4822)58-14-93 (доб.128)

Зелингер С. Э., Тверской государственный университет, магистр физико-технического факультета, Тверь, Россия
E-mail: seelinger95@yandex.ru

Малышкина О. В., Тверской государственный университет, доктор физико-математических наук, профессор кафедры прикладной физики, Тверь, Россия
E-mail: Olga.Malyshkina@mail.ru
Тел.: +7(4822)58-14-93 (доб.128)

Акбаева Г. М., научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, Ростов-на-Дону
E-mail: gakbaeva@mail.ru

Barabanova E. V., Tver State University, PhD, Associate Professor of the Department of Applied Physics, Tver, Russia
E-mail: pechenkin_kat@mail.ru
Tel.: +7(4822)58-14-93 (доб.128)

Zelinger S. E., Tver State University, Master of Physical and Technical Faculty, Tver, Russia
E-mail: seelinger95@yandex.ru

Malyshkina O. V., Tver State University, doctor of physical and mathematical sciences, professor of the Department of Applied Physics, Tver, Russia
E-mail: Olga.Malyshkina@mail.ru
Tel.: +7(4822)58-14-93 (доб.128)

Akbaeva G. M., Southern Federal University, PhD, Research Institute of Physics, research associate, Rostov-na-Donu, Russia
E-mail: gakbaeva@mail.ru