

Wpływ częstotliwości i kształtu impulsów pola pomiarowego na mierzone wartości polaryzacji orientacyjnej ferroelektrycznej ceramiki PLZT

WSTĘP

Pojęcie polaryzacji spontanicznej (P_s) zdefiniowane w literaturze dla ferroelektrycznych kryształów nie jest adekwatne dla materiałów polikrystalicznych. Wartość P_s wyznaczona z nasyczonej pętli histerezy w klasycznej metodzie Sawyera - Towera jest wtedy jednoznaczna, gdy jej wartości nie rosną ze wzrostem natężenia pola przepolaryzowującego. W ferroelektrykach polikrystalicznych, a zwłaszcza stałych roztworach typu PZT, mimo pozornie pełnego nasycenia pętli na ekranie oscyloskopu, wartość P_s wyznaczana z pętli histerezy zależy silnie od amplitudy i częstotliwości pola pomiarowego.

Polaryzacja orientacyjna (P_r) dla takich materiałów stanowi określoną część polaryzacji spontanicznej domen kryształitów zależną od liczby możliwych przeorientowań domen, zachodzących pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego [1]. Przy urzeczywistnieniu wszystkich możliwych przeorientowań, zmierzona wartość P_r jest maksymalna. Wielkość jej zależy przy tym od liczby (N) możliwych kierunków wektora polaryzacji spontanicznej w różnych fazach; tak na przykład w badanym przez licznych autorów roztworze stałym Pb/Zr, Ti/O₃ w fazie tetragonalnej ($N = 6$) - $P_r/P_s = 0,831$.

* Uniwersytet Śląski, Wydział Techniki, Sosnowiec ul. Zeromskiego 3

a w fazie romboedrycznej ($N = 8$) - $P_r/P_s = 0,866$ [2]. Teoretyczne wyprowadzenie powyższych zależności podaje praca [3].

W złożonym procesie przepolaryzowania ferroelektryków ceramicznych uczestniczą 3 typy polaryzacji: indukowana, spontaniczna w poszczególnych krystalitach i międzywarstwowa zwana często polaryzacją anomalną a pochodzącą od ładunku przestrzennego gromadzącego się w warstwach przyelektrodowych, na granicach ziaren, na defektach itp. Czas ustalania się polaryzacji indukowanej jest rzędu $10^{-12} - 10^{-13}$ s, polaryzacji spontanicznej w monokryształach - zwanej także domenowo-orientacyjną jest rzędu mikrosekund [4], a polaryzacji międzywarstwowej jest rzędu sekund, a nawet godzin. Wartość polaryzacji indukowanej w porównaniu z polaryzacją spontaniczną jest niewielka, a zatem w praktyce przy wyznaczaniu P_s z pętli histerezy (przy częstotliwości 50 Hz) mierzymy tylko polaryzację domenowo-orientacyjną (P_r), której wartość silnie zależy od amplitudy i częstotliwości pola przepolaryzowującego. Można przyjąć, że P_r wyznaczona w polach o nieskończenie wielkim natężeniu i odpowiednio długim okresie dąży do 83,1 lub 86,6% P_s (zależnie od fazy krystalograficznej materiału).

Celem niniejszej pracy jest wykazanie zależności wyznaczanych wartości polaryzacji orientacyjnej (P_r) od częstotliwości pola pomiarowego w ceramice PLZT 9/65/35 wyprodukowanej w Zakładzie Naukowo-Doświadczalnym Zakładu "CERAD" w Warszawie [6].

APARATURA I PRÓBKI

Polaryzację orientacyjną próbek mierzono na spektrometrze ferroelektrycznym zbudowanym przez "Radiopan" w Poznaniu, który posiadał następujące bloki funkcjonalne: mostek Diamanta [5], blok badań wolnozmiennych oraz konwerter próbkujący. Główną zaletą układu była możliwość precyzyjnego, elektronicznego pomiaru parametrów pętli histerezy mate-

riażu bezpośrednio na ekranie oscyloskopu, a także możliwość jej natychmiastowego narysowania przy pomocy rejestratora BAK 4T sprzężonego z konwerterem próbkującym. Pomiar na mostku Diamanta przeprowadzono w polach sinusoidalnych i trójkątnych o częstotliwościach zawartych w przedziale od 10 Hz do 5 kHz oraz jednakowej amplitudzie impulsów wynoszącej 20 kV/cm.

Do pomiarów P_r wykorzystano też bardzo powolne przepolaryzowanie próbek w polach o kształcie trójkątnym i częstotliwościach 0,1 - 0,01 Hz. Blok badań wolnozmiennych pozwalał przykładać do próbek impulsy trójkątne o zaprogramowanej częstotliwości i amplitudzie, z jednoczesnym rysowaniem pętli histerezy (prądowej lub napięciowej) przy pomocy rejestratora BAK 4T. Konstrukcja układu umożliwia bezpośredni cyfrowy odczyt wartości ładunku elektrycznego przy przepolaryzowaniu próbki w każdym półokresie napięcia trójkątnego. Stąd dzieląc średnią wartość ładunku w półokresie przez powierzchnię próbki wyznaczano P_r .

Dodatkowy układ pozwalał na zmiany temperatury próbki od +400 do -70°C z regulowaną szybkością, a także stabilizację wybranych temperatur z dokładnością do 0,1°C.

Badano dwa rodzaje próbek ceramiki PLZT 9/65/35 o gęstości 7,702 g/cm³, różniące się rodzajem obróbki mechanicznej powierzchni:

- a) próbki o powierzchniach szlifowanych i grubości 200 μm
- b) próbki o powierzchniach polerowanych i grubości 170 μm.

Na każdą z próbek (w postaci płytki) naporowano w próżni przez odpowiednią maskę po 6 elektrod aluminium o średnicy 2 mm. Z kolei na warstwy naporowanego aluminium nałożono po kropelce pasty srebrnej schnącej na zimno, co zapewniało lepszy styk z elektrodami pomiarowymi w uchwycie próbki.

Przed każdym pomiarem próbki były odmładzane termicznie przez wygrzanie ich w temperaturze 210°C przez 20 minut.

WYNIKI POMIARÓW I ICH INTERPRETACJA

Przy pomiarach w sinusoidalnych polach przepolaryzowujących obserwuje się dla ceramik PLZT typowy dla wszystkich ferroelektryków spadek mierzonej wartości polaryzacji orientacyjnej ze wzrostem częstotliwości pola pomiarowego o stałej amplitudzie (rys. 1). Jest to związane z faktem, że proces przepolaryzowania wymaga pewnego czasu. Ze wzrostem częstotliwości nie wszystkie domeny ferroelektryczne nadążają z przepolaryzowaniem i w efekcie mierzona wartość P_r jest mniejsza.

Najsilniejszy spadek P_r przy wysokich częstotliwościach (około 5 kHz) wykazują te próbki, które mają najwyższe wartości P_r przy częstotliwościach niższych (rys. 1). Jeżeli jednak przyjąć wartość P_r przy częstotliwości 10 Hz za równą 100%, to przy 5 kHz wartości P_r zawierają się w granicach od 28 do 32% tej wartości, niezależnie od temperatury i sposobu obróbki powierzchni próbki. Pozwala to wnioskować, że procentowy spadek P_r ze wzrostem częstotliwości sinusoidalnego pola przepolaryzowującego jest dla ceramik PLZT praktycznie stały niezależnie od temperatury i rodzaju powierzchni próbki.

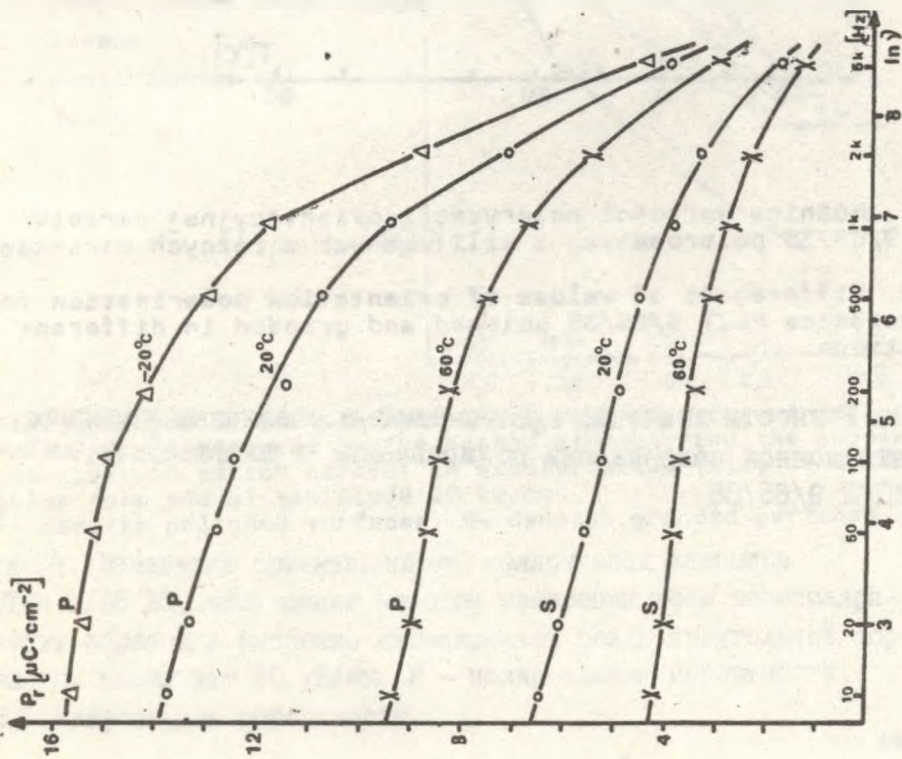
Wartości bezwzględne P_r zależą natomiast bardzo silnie od sposobu obróbki powierzchni ceramik. Średnia różnica wartości P_r próbek polerowanych i szlifowanych (rys. 2) zależy także od częstotliwości pola pomiarowego i temperatury. Różnica ta, bardzo nieznaczna przy częstotliwości 5 kHz, rośnie wyraźnie ze zmniejszaniem częstotliwości pola, a także przy obniżaniu temperatury próbek.

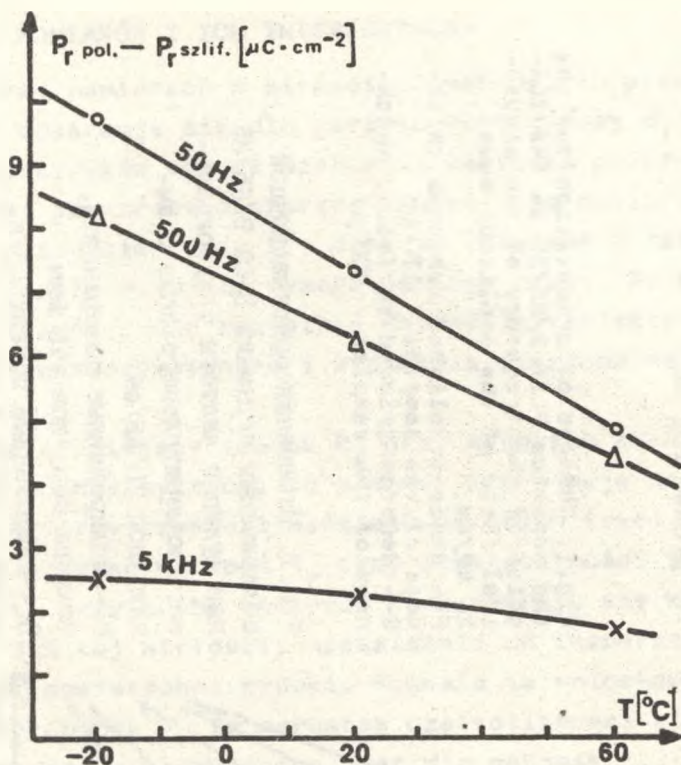
Badania przepolaryzowania ceramik PLZT 9/65/35 w polach trójkątnych o częstotliwości 0,1 - 0,01 Hz (okres zmian pola od 10 do 100 sekund) wykazały szereg interesujących osobliwości, pozwalając zarazem porównać efektywność metody wyznaczania P_r z pętli histerezy elektrycznej, z metodą wyznaczania P_r na podstawie pomiaru zmian ładunku elektrycznego.

Rys. 1. Zmiany polaryzacji orientacyjnej ceramiki PLZT 9/65/35 w funkcji częstotliwości sinusoidalnego pola pomiarowego o amplitudzie 20 kV/cm
 P - powierzchnie polerowane, grubość próbek 170 μm
 S - powierzchnie szlifowane, grubość próbek 200 μm

Fig. 1. Changes of orientation for the ceramics PLZT 9/65/35 as the function of the frequency of the sinusoidal field of the amplitude equal 20 kV/cm,
 P - denotes polished surfaces, thickness of the samples - 170 μm
 S - denotes grinded surfaces, thickness of the samples - 200 μm

Рис. 1. Изменения ориентационной поляризации керамики ЦТСЛ 9/65/35 как функции частоты синусоидального измерительного поля с амплитудой 20 кВ/см
 P - полированные поверхности, толщина образцов 170 мкм,
 S - шлифованные поверхности, толщина образцов 200 мкм





Rys.2. Różnice wartości polaryzacji orientacyjnej ceramiek PLZT 9/65/35 polerowanych i szlifowanych w różnych warunkach

Fig.2. Differences of values of orientation polarisation for the ceramics PLZT 9/65/35 polished and grinded in different conditions

Рис.2. Разности значений проведенной в различных условиях ориентационной поляризации полированных и шлифованных керамик ЦГСЛ 9/65/35

Rys.3. Zmiany polaryzacji orientacyjnej ceramiki PLZT 9/65/35 mierzone metodą pomiaru prądu przepolaryzowania próbki w wolnozmiennych polach o kształcie trójkątnym i amplitudzie 20 kV/cm
P - powierzchnie polerowane
S - powierzchnie szlifowane

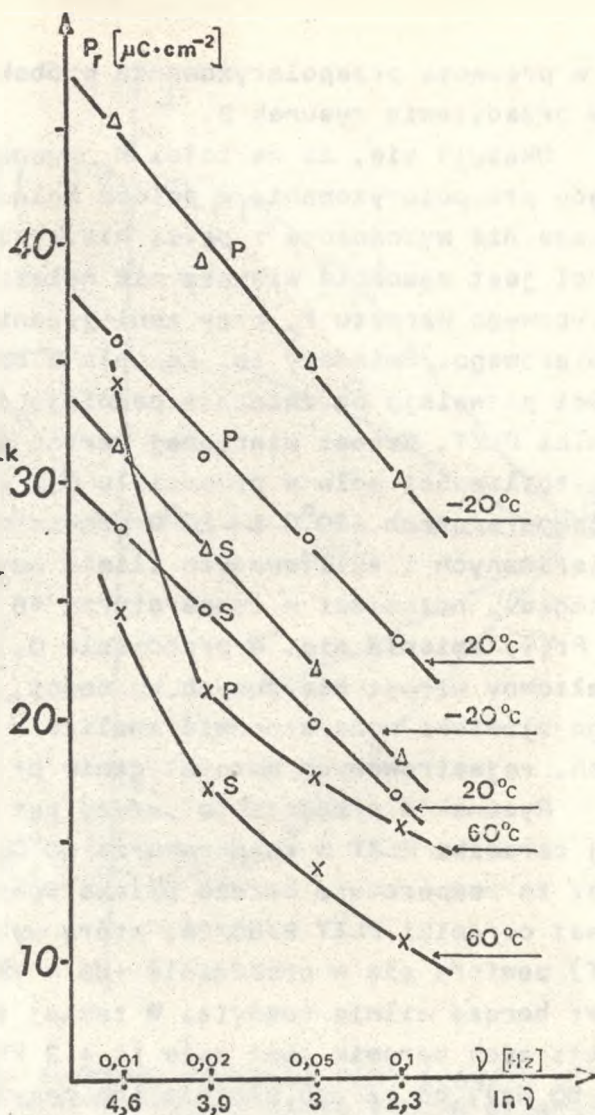


Fig.3. Changes of orientation polarisation for the ceramics PLZT 9/65/35 measured by the method of measuring the sample polarisation switch current in slowly varying fields of triangular form and of amplitude 20 kV/cm

P- denotes polished surfaces, S- denotes grinded surfaces

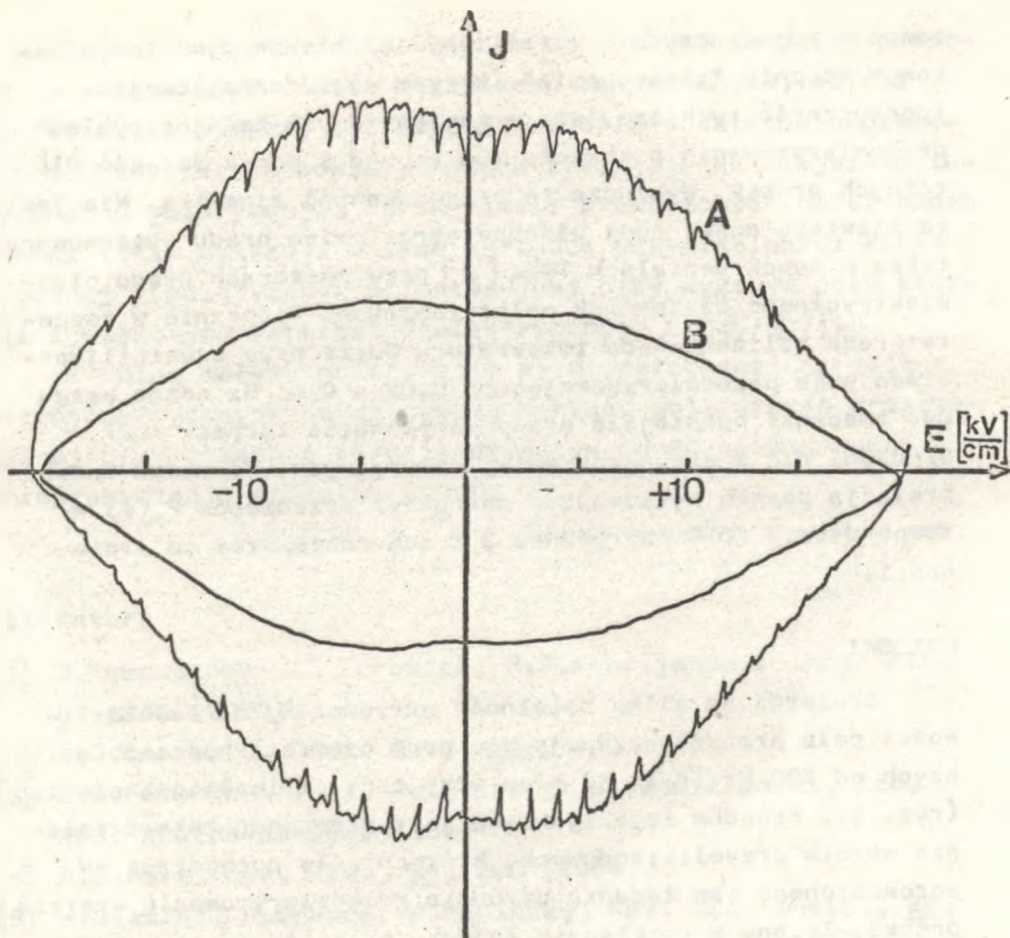
Рис.3. Изменения ориентационной поляризации керамики ЦТСЛ 9/65/35, полученные методом измерения тока переполаризации образца в медленно изменяющихся полях треугольной формы при амплитуде 20 кВ/см. Р - полированные поверхности, S - шлифованные поверхности.

go w procesie przepolaryzowania próbek. Typowe wyniki pomiarów przedstawia rysunek 3.

Okazuje się, że wartości P_r wyznaczone metodą pomiaru prądu przepolaryzowania w polach wolnozmiennych są znacznie wyższe niż wyznaczone z pętli histerezy. Różnica tych wartości jest znacznie większa niż należałoby się spodziewać z typowego wzrostu P_r przy zmniejszaniu częstotliwości pola pomiarowego. Świadczy to, że pola o bardzo małej częstotliwości pozwalają na znacznie pełniejsze przepolaryzowanie ceramiki PLZT. Wzrost mierzonej wartości P_r ze zmniejszaniem częstotliwości pola w przedziale 0,1 - 0,01 Hz (rys. 3) jest w temperaturach $+20^{\circ}\text{C}$ i -20°C prawie identyczny dla próbek polerowanych i szlifowanych (linie na wykresie - prawie równoległe), natomiast w temperaturze $+60^{\circ}\text{C}$ charakter zależności $P_r(\nu)$ zmienia się. W przedziale 0,02 - 0,01 Hz następuje gwałtowny wzrost mierzonych wartości P_r . Próbę wyjaśnienia tego zjawiska może stanowić analiza kształtu pętli prądowych, rejestrowanych automatycznie przy pomiarach.

Rysunek 4 przedstawia obrazy pętli prądowych polerowanej ceramiki PLZT w temperaturze 60°C . Należy nadmienić, że jest to temperatura bardzo bliska temperatury przemiany fazowej ceramiki PLZT 9/65/35, która wyznaczana z przebiegów $\xi(T)$ zawiera się w przedziale $+65 - +85^{\circ}\text{C}$. Przemiana fazowa jest bardzo silnie rozmyta. W takiej temperaturze pole koercji tych ceramik jest małe ($1 \div 3$ kV/cm przy częstotliwości 50 Hz), co bardzo ułatwia ich przepolaryzowanie. Dokładny opis rozmycia przemiany fazowej w PLZT 9/65/35 przedstawiono w pracy [7].

Na rysunku 4 zwraca uwagę odmienny charakter przepolaryzowania przy różnych częstotliwościach. Przy 0,05 Hz (krzywa B) zależność $J(E)$ przedstawia krzywa "gładka", co z jednej strony świadczy, że przepolaryzowanie zachodzi w sposób ciągły, z drugiej jednak, że jest niepełne. Przy częstotliwości 0,01 Hz pojawiają się impulsy od przepolary-



Rys.4. Pętle prądowe polerowanej ceramiki PLZT 9/65/35 w temperaturze 60°C otrzymane przy quasistatycznym przepolaryzowaniu w impulsach trójkątnych o amplitudzie 20 kV/cm
 A - częstotliwość 0,01 Hz, B - częstotliwość 0,05 Hz

Fig.4. The current loops of the polished ceramics PLZT 9/65/35 in temperature 60°C obtained by quasistatistical polarisation switch in triangular impulses of amplitude 20 kV/cm
 A - frequency of 0,01 Hz, B - frequency of 0,05 Hz

Рис.4. Токовые петли полированной керамики ПЗСЛ 9/65/35 при температуре 60°C, полученные при квазистатической переполаризации треугольными импульсами с амплитудой 20 кВ/см.
 А - частота 0,01 Гц, В - частота 0,05 Гц

zowania pojedynczych krystalitów, lub bloków domen o jednakowym stopniu "zamocowania" (krzywa A). Uderzającą jest identyczność tych impulsów w następujących kolejno cyklach przepolaryzowania o okresie 100 sekund i powtarzalność dla różnych próbek. Wyklucza to przypadkowość zjawiska. Nie jest to zjawisko nowe, gdyż podobny obraz zmian prądu obserwowano także w monokryształach TGSe [8] przy pomiarach prądu piroelektrycznego dla próbek polaryzowanych. Widocznie w temperaturach zbliżonych do temperatury Curie przy częstotliwościach pola przepolaryzującego 0,02 - 0,01 Hz można osiągać znacznie pełniejsze przepolaryzowanie ceramiki PLZT 9/65/35, niż w warunkach mniej optymalnych. Powyższa interpretacja pozwala wytłumaczyć charakter przebiegów $P_r(\nu)$ w temperaturze 60°C na rysunku 3 i ich odstępstwa od linowości.

WNIOSKI

Stwierdzono silną zależność wartości P_r od częstotliwości pola przepolaryzującego przy częstotliwościach wyższych od 500 Hz (rys. 1) oraz przy częstotliwościach niskich (rys. 3). Powodem tego zjawiska jest prawdopodobnie działanie warstw przyelektrodowych, których pole pochodzące od zgromadzonego tam ładunku utrudnia przepolaryzowanie wnętrza próbki. Zmiany w rozkładzie ładunku przestrzennego w warstwach przyelektrodowych próbki są bardzo powolne i występują dopiero przy niskich częstotliwościach $\nu < 0,02$ Hz i wyższych temperaturach (rys. 3), co przejawia się wzrostem wartości P_r . Przy tych częstotliwościach do wartości P_r zaczyna wносить coraz większy wkład polaryzacja międzywarstwowa.

Optymalne warunki przepolaryzowania uzyskuje się stosując pola przepolaryzujące o kształcie trójkątnym i częstotliwościach niższych od 0,02 Hz. W takich warunkach otrzymuje się najwyższe mierzone wartości P_r .

Próbki o powierzchniach polerowanych są bardziej podatne na przepolaryzowanie. W próbkach szlifowanych, silnie zdefektowane warstwy powierzchniowe oraz dodatkowe naprężenia mechaniczne na powierzchniach sprzyjają silniejszemu zamocowaniu polaryzacji. Jak wynika z prowadzonych nadal badań, próbki takie wykazują niższe wartości przenikalności elektrycznej i polaryzacji orientacyjnej przy wyższym polu koercji i większych stratach dielektrycznych ($\text{tg}\delta$) [7].

Problem wpływu polaryzacji międzywarstwowej ceramiki ferroelektrycznych na otrzymaną wartość polaryzacji orientacyjnej przy polach o okresie dłuższym od 20 sekund wymaga przeprowadzenia dalszych badań.

Wpłynęło do Redakcji 30 września 1985r.

Literatura

- [1] J.Kwapuliński, Z.Surowiak, M.F.Kuprijanow i inni, ZTF, 5, 1049 (1979).
- [2] H.G.Baerwald, Phys. Rev., 105, 480 (1957).
- [3] E.G.Fesenko i inni, Polaryzacja piezokeramiki, Izd. RGU, Rostow-na-Donu 1968.
- [4] W.J.Merz, Phys. Rev., 95, 690 (1954).
- [5] H.Diamant, K.Drenck, R.Pepinsky, Rev. Sci. Instr., 28, 30 (1957).
- [6] K.Smolińska, W.Roguski, Materiały III Konferencji "Dielektryki ceramiczne w elektronice", sekcja B, Warszawa-Zaborów 1979, s.114.
- [7] J.Dudek, Z.Surowiak, M.Łoposzko, "Inżynieria Materiałowa", Nr 1 (1986), wyd. NOT SIGMA- Katowice (w druku).
- [8] J.Dudek Acta Phys. Polon, A-39, 675 (1971).

J. Dudek, M. Łoposzko

The influence of frequency and form of impulse of the measurement field on the measured orientation polarization values of the ferroelectric ceramics PLZT.

SUMMARY

Selected problems of the methodics of measuring the orientation polarization (P_r) of ceramic ferroelectrics were discussed on the example of the ceramics PLZT 9/65/35. These ceramics can be easily switched as their coercive force field in the room temperature is in the boundaries 3 to 4,5 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ and in the temperature -70°C is not higher than 14 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$. The 170 - 200 μm thick samples were switched in the fields of sinusoidal and triangular form and constant amplitude of 20 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$. The considerable influence of the measurement conditions and the manner of mechanical working of the sample surface on gained results was established.

Ю. Дудек, М. Лопозко

Влияние частоты и формы импульсов электрического поля на измеряемые значения ориентационной поляризации сегнетоэлектрической керамики ЦТСЛ

РЕЗЮМЕ

В статье обсуждаются некоторые вопросы методики измерений ориентационной поляризации (P_r) керамических сегнетоэлектриков на примере промышленной керамики ЦТСЛ 9/65/35. Такого рода керамики относительно легко подвергаются переполяризации, поскольку их коэрцитивное поле в комнатной температуре составляет $3 \div 4,5 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$, а в температуре -70°C не превышает $14 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$.

Образцы толщиной 170 + 200 $\mu\text{м}$ были переполяризованы в полях синусоидальной и треугольной формы при постоянной амплитуде импульсов $20 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$.

Было обнаружено значительное влияние условий измерений и способа механической обработки поверхностей образцов на полученные значения ориентационной поляризации.