

15.2;06

## Исследование нелинейных процессов в сегнетоэлектрической керамике в слабых электрических полях

© Н.А. Швецова, С.А. Щербинин, И.А. Швецов, М.А. Луговая, А.Н. Рыбьянец

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия  
E-mail: ynfif\_71@bk.ru

Поступило в Редакцию 28 января 2020 г.

В окончательной редакции 17 апреля 2020 г.

Принято к публикации 17 апреля 2020 г.

Предложен новый метод исследования нелинейных процессов в сегнетоэлектрической керамике при внешних воздействиях, основанный на измерении и анализе пьезорезонансных спектров. Метод обеспечивает высокую точность определения комплексных упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических констант пьезоэлектрических материалов, а также их изменений при внешних воздействиях. Для изучения нелинейных процессов выполнены измерения зависимостей комплексных электромеханических параметров „сегнетомягкой“ пьезокерамики на основе цирконата-титаната свинца от постоянного электрического поля. Предложена физическая интерпретация полученных результатов.

**Ключевые слова:** нелинейные процессы, комплексные параметры, сегнетоэлектрическая керамика, метод анализа пьезорезонансных спектров.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.14.49666.18224

В последние годы существенно возросли требования к характеристикам ультразвуковых преобразователей для сбора энергии, неразрушающего контроля, медицинской терапии и диагностики. Все большее применение находят новые пьезоэлектрические и композиционные материалы для пьезоэлектрических и ультразвуковых преобразователей с высоким разрешением, чувствительностью и эффективностью [1–3]. Некоторые из этих перспективных материалов характеризуются высокими потерями, и прямое использование стандартных методов определения электрофизических параметров приводит к значительным ошибкам. Основные методы нахождения электрофизических постоянных пьезоэлектрических материалов изложены в стандарте IEEE (1987) [4]. Однако их использование для характеристики новых пьезоэлектрических материалов, таких как пористая керамика, пьезоэлектрические полимеры или композиты, может приводить к значительным ошибкам. Точное описание параметров пьезоэлектрических материалов должно включать оценку диэлектрических, пьезоэлектрических и механических потерь, учитывающих несинфазный отклик материала на входной сигнал. Было предложено множество методов с использованием комплексных констант для учета потерь в материалах с низкой механической добротностью и преодоления ограничений стандарта IEEE [5,6]. Итерационные методы [7–9] обеспечивают возможность точного определения комплексных констант поляризованной пьезокерамики в линейном диапазоне на основе резонансного измерения комплексного импеданса. Метод анализа пьезорезонансных спектров (PRAP) [9] является автоматическим итерационным методом, который может быть использован не только для полной комплексной характеристики пьезоэлектрических материалов, но и

для анализа температурных, полевых и временных зависимостей комплексных параметров пьезоэлектрических образцов [10]. Изучение влияния постоянного электрического поля чрезвычайно важно для оценки свойств сегнетоэлектрических материалов, а также исследования релаксационных и доменно-ориентационных процессов [10,11]. В настоящей работе для определения комплексных параметров сегнетоэлектрической керамики и исследования нелинейных процессов, происходящих в сегнетоэлектрической керамике под действием постоянного электрического поля, был использован метод анализа пьезорезонансных спектров PRAP [9].

Программа PRAP анализирует импедансные спектры и обеспечивает высокую точность определения полных наборов комплексных упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров сегнетоэлектрических материалов, а также их изменений при внешних воздействиях. Эта программа использует обобщенную форму метода Смита для определения свойств материала для любой стандартной резонансной моды и обобщенный метод отношений для радиальной моды [12], справедливый для материалов с произвольной механической добротностью.

Для исследования была выбрана „сегнетомягкая“ пьезоэлектрическая система цирконата-титаната свинца состава  $\text{PbTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.336}\text{W}_{0.006}\text{Mn}_{0.0233}\text{Nb}_{0.0347}\text{O}_3$ . Исследованная керамика принадлежит области морфотропного фазового перехода и характеризуется низким значением коэрцитивного поля ( $E_C \approx 7.5 \text{ kV/cm}$ ) и наличием как 90- и 180-градусных доменов, характерных для тетрагональной фазы, так и 71-, 109- и 180-градусных ромбоэдрических доменов [11]. Для экспериментов использовались диски из горячепрессованной пьезокерамики диаметром 6 mm и толщиной 0.20 mm. Пьезоэлектрические элемен-

Комплексные электромеханические параметры пьезокерамики  $\text{PbTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.336}\text{W}_{0.006}\text{Mn}_{0.0233}\text{Nb}_{0.0347}\text{O}_3$  при нулевом постоянном электрическом поле

Коэффициент электромеханической связи		Диэлектрическая проницаемость	
$k_t^I$	$k_t^{II}$	$\epsilon_{33}^{SI}/\epsilon_0$	$\epsilon_{33}^{SII}/\epsilon_0$
0.51	$4.86 \cdot 10^{-5}$	242.9	11.8
Модули упругости			
$C_{33}^{DI}, \text{N/m}^2$	$C_{33}^{DII}, \text{N/m}^2$	$C_{33}^{EI}, \text{N/m}^2$	$C_{33}^{EII}, \text{N/m}^2$
$1.80 \cdot 10^{11}$	$2.16 \cdot 10^9$	$1.32 \cdot 10^{11}$	$1.60 \cdot 10^9$
Пьезоконстанты			
$e_{33}^I, \text{C/m}^2$	$e_{33}^{II}, \text{C/m}^2$	$h_{33}^I, \text{V} \cdot \text{m}$	$h_{33}^{II}, \text{V} \cdot \text{m}$
10.09	0.185	$4.69 \cdot 10^9$	$1.42 \cdot 10^8$

ты поляризовались на воздухе путем приложения к серебряным электродам постоянного электрического поля ( $\sim 1 \text{ kV/cm}$ ) при нагревании образца выше температуры Кюри ( $\sim 340^\circ\text{C}$ ) и охлаждении под действием поля до комнатной температуры.

Анализатор импеданса Agilent 4294A со встроенным модулем постоянного напряжения ( $\pm 40 \text{ V}$ ) использовался для прецизионного измерения пьезорезонансных спектров под действием постоянного электрического поля. При анализе пьезорезонансных спектров использовался модуль сбора данных PRAP для сканирования в постоянном электрическом поле. Время выборки импедансных спектров было равно 3 с.

Комплексные параметры исследуемой пьезоэлектрической керамики, полученные с использованием анализа пьезорезонансных спектров, измеренных до приложения постоянного электрического поля, для толщинной моды колебаний приведены в таблице. Резонансная частота пьезокерамического элемента составляла 11.3 МГц. На рис. 1–3 приведены примеры полевых зависимостей электромеханических параметров пьезокерамики. Зависимости носят типичный гистерезисный характер, а наблюдаемые наклоны и асимметрия петель гистерезиса обусловлены исходной поляризацией пьезокерамического элемента.

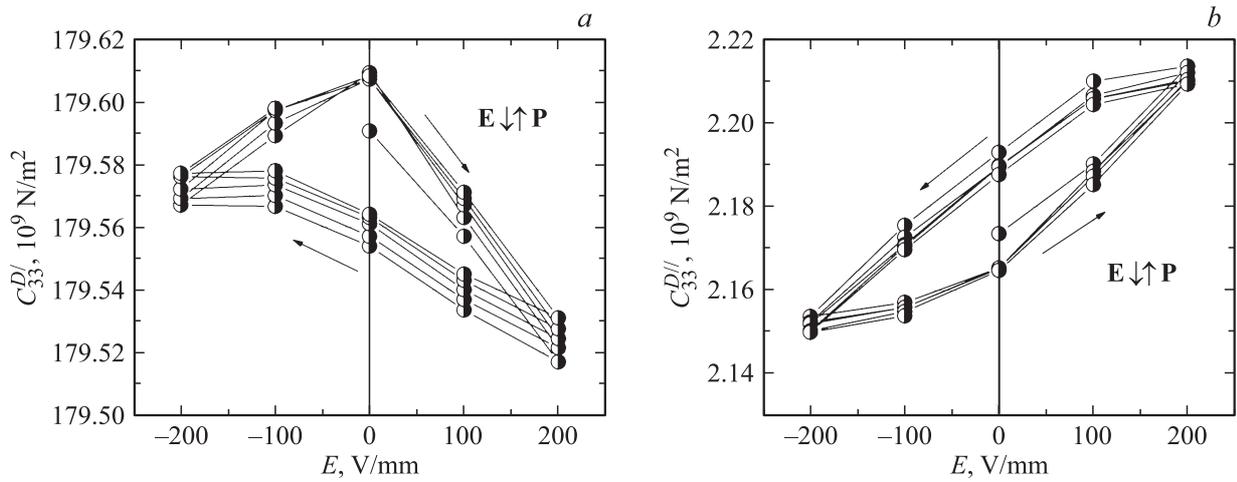
На рис. 1 приведены зависимости действительной  $C_{33}^{DI}$  (а) и мнимой  $C_{33}^{DII}$  (б) частей модуля упругости от постоянного электрического поля  $E$ , измеренные в области слабых полей, значительно меньших коэрцитивного ( $E \ll E_C$ ). Положительные значения  $E$  соответствуют противоположным направлениям приложенного поля и исходной поляризации пьезокерамики  $P$ . Частичная деполяризация образца пьезокерамики приводит к уменьшению  $C_{33}^{DI}$  и увеличению  $C_{33}^{DII}$  в результате обратимых 71-, 109- и 90-градусных доменных переориентаций, приводящих к уменьшению остаточной поляризации, росту затухания механических колебаний из-за рассеяния на движущихся доменных стенках и системах механиче-

ских напряжений и усилению пьезоэлектрического взаимодействия доменов [11]. При отрицательных значениях  $E$  поляризация керамики  $P$  совпадает с направлением приложенного постоянного поля  $E$ . Увеличение  $C_{33}^{DI}$  и уменьшение  $C_{33}^{DII}$  в этом случае обусловлены дополнительной поляризацией пьезокерамики, вызванной упомянутыми выше процессами доменных переориентаций.

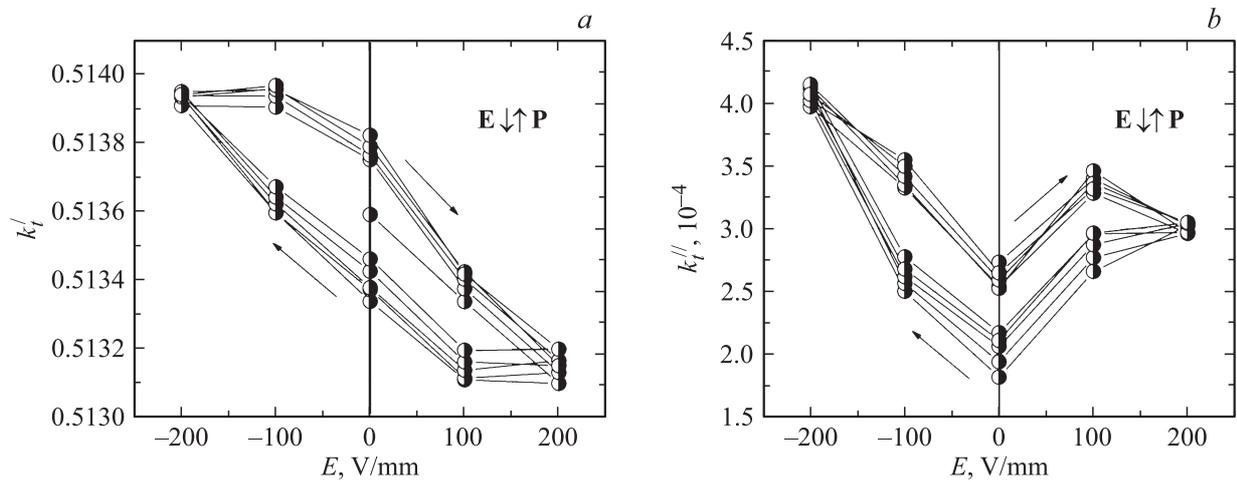
На рис. 2 показаны зависимости действительной  $k_t^I$  (а) и мнимой  $k_t^{II}$  (б) частей коэффициента электромеханической связи толщинной моды колебаний от постоянного электрического поля. Частичная деполяризация образца пьезокерамики приводит к уменьшению  $k_t^I$  и росту  $k_t^{II}$ , вызванным обратимыми 71-, 109- и 90-градусными доменными переориентациями, приводящими к уменьшению остаточной поляризации, росту затухания механических колебаний и усилению пьезоэлектрического взаимодействия доменов. Дополнительная поляризация пьезокерамики при совпадающих направлениях  $E$  и  $P$  приводит к росту  $k_t^I$  и  $k_t^{II}$ , вызванному упомянутыми выше доменно-ориентационными процессами.

На рис. 3 приведены зависимости действительной  $C_{33}^{EI}$  (а) и мнимой  $C_{33}^{EII}$  (б) частей модуля упругости от постоянного электрического поля. Изменения действительной и мнимой частей модуля упругости  $C_{33}^E$  определяются рядом конкурирующих факторов, главным образом изменением вклада коэффициента электромеханической связи  $k_t$  (рис. 2) в соответствии с формулой  $C_{33}^E = C_{33}^D(1 - k_t^2)$  и изменением модуля упругости  $C_{33}^D$  (рис. 1).

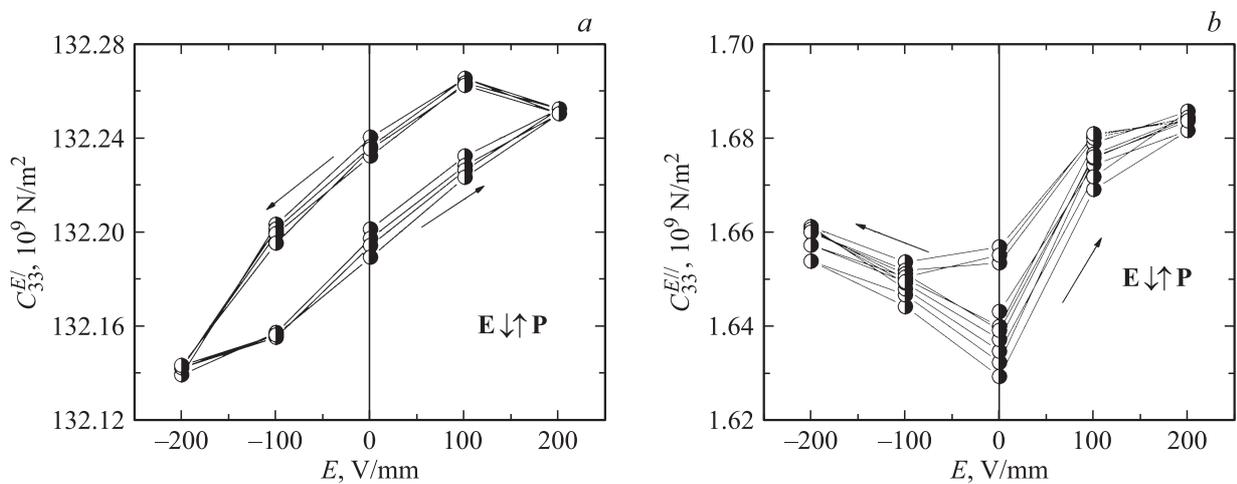
Наблюдаемый на рис. 1–3 гистерезис полевых зависимостей комплексных электромеханических характеристик „сегнетомягкой“ пьезокерамики обусловлен в основном доменно-ориентационными процессами [13]. Процессы релаксации объемного заряда, отмеченные в [11], в нашем случае являются несущественными из-за использованных величин электрического поля  $E$  и времени выборки последовательных импедансных спектров ( $\sim 3 \text{ s}$ ).



**Рис. 1.** Экспериментальные зависимости действительной  $C_{33}^{D/}$  (a) и мнимой  $C_{33}^{D//}$  (b) частей модуля упругости от постоянного электрического поля для толщинной моды колебаний пьезокерамического диска.



**Рис. 2.** Экспериментальные зависимости действительной  $k_t^E$  (a) и мнимой  $k_t^{E//}$  (b) частей коэффициента электромеханической связи от постоянного электрического поля для толщинной моды колебаний пьезокерамического диска.



**Рис. 3.** Экспериментальные зависимости действительной  $C_{33}^{E/}$  (a) и мнимой  $C_{33}^{E//}$  (b) частей модуля упругости от постоянного электрического поля для толщинной моды колебаний пьезокерамического диска.

Разработанный метод комплексной электромеханической характеристики, основанный на анализе пьезорезонансных спектров, позволяет получать полные наборы комплексных упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров, а также более точные данные о доменно-ориентационных процессах, происходящих в сегнетоэлектрической керамике при внешних воздействиях.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание в сфере научной деятельности, Южный федеральный университет), тема № БА30110/20-3-08ИФ.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] *Bowen C.R., Topolov V.Y., Kim H.A.* Modern piezoelectric energy-harvesting materials. Springer Ser. in Materials Science. V. 238. N.Y.: Springer, 2016. 152 p.
- [2] *Rybyanets A.N.* // Piezoceramic materials and devices / Ed. I.A. Parinov. N.Y.: Nova Science Publ. Inc., 2010. P. 113–175.
- [3] *Rybyanets A.N., Naumenko A.A., Lugovaya M.A., Shvetsova N.A.* // Ferroelectrics. 2015. V. 484. N 1. P. 95–100. DOI: 10.1080/00150193.2015.1060065
- [4] IEEE Standard on piezoelectricity. ANSI/IEEE Std. N.Y.: Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 1987. 176 p.
- [5] *Rybianets A., Kushkuley L., Eshel Y., Nasedkin A.* Accurate evaluation of complex material constants of porous piezoelectric ceramics // Proc. IEEE Ultrasonics Symp. Vancouver: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2006. V. 1. P. 1533–1536. DOI: 10.1109/ULTSYM.2006.389
- [6] *Kwok K.W., Chan H.L.W., Choy C.L.* // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 1997. V. 44. N 4. P. 733–740. DOI: 10.1109/58.655188
- [7] *Alguero M., Alemany C., Pardo L., Gonzalez A.M.* // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87. N 2. P. 209–212. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2004.00209.x
- [8] *Alemany C., Pardo L., Jimenez B., Carmona F., Mendiola J., Gonzalez A.M.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1994. V. 27. N 1. P. 148–156. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/27/1/023>
- [9] PRAP (Piezoelectric Resonance Analysis Program). TASI Technical Software Inc. [Электронный ресурс]. Режим доступа: [www.tasitechnical.com](http://www.tasitechnical.com)
- [10] *Esin A.A., Alikin D.O., Turygin A.P., Abramov A.S., Hrescak J., Walker J., Rojac T., Bencan A., Malic B., Kholkin A.L., Shur V.Ya.* // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. N 7. P. 074101 (1–7). DOI: 10.1063/1.4975341
- [11] *Shvetsova N.A., Reznichenko A.N., Shvetsov I.A., Petrova E.I., Rybyanets A.N.* Surface acoustic waves method for piezoelectric material characterization // Proc. of the 2015 Int. Conf. „Physics, mechanics of new materials and their applications“. N.Y.: Nova Science Publ. Inc., 2016. P. 415–422.
- [12] *Smits J.G.* // IEEE Trans. Sonics Ultrason. 1976. V. 23. N 6. P. 393–402. DOI: 10.1109/T-SU.1976.30898
- [13] *Zhao D., Lenz T., Gelinck G.H., Groen P., Damjanovic D., de Leeuw D.M., Katsouras I.* // Nature Commun. 2019. V. 10. N 1. P. 2547–2557. DOI: 10.1038/s41467-019-10530-4