

## Особенности влияния высокoenергетических потоков газовой плазмы на свойства пьезоэлектрических керамик

© Г.Ю. Сотникова,<sup>1</sup> Г.А. Гаврилов,<sup>1</sup> Н.В. Зайцева,<sup>1</sup> Р.С. Пассет,<sup>1,2</sup> А.В. Сотников<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I,  
190031 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: gga\_holo@mail.ru

Поступило в Редакцию 11 июля 2025 г.

В окончательной редакции 30 июля 2025 г.

Принято к публикации 10 августа 2025 г.

Приведены результаты влияния многократного импульсного высокoenергетического (до  $0.4 \text{ MJ/m}^2$ ) воздействия потока газовой плазмы на основные материальные параметры отечественных промышленных пьезоэлектрических керамик ЦТСНВ-1 и ЦТС-19. Экспериментально подтверждены сохранение кристаллической структуры и поляризации образцов при многократном плазменном воздействии, характеризуемым экстремальной тепловой нагрузкой. Выявлено незначительное снижение основных материальных параметров керамик при первых (до 10) импульсах воздействия с их последующим восстановлением практически до исходного уровня и стабилизацией при дальнейшем увеличении количества импульсов до 80. Предположено, что обнаруженный эффект связан с наблюдаемой модификацией микроструктуры поверхностного слоя материала, которая стабилизируется к 10–20 импульсу воздействия независимо от состава газовой плазмы.

**Ключевые слова:** пьезоэлектрическая керамика, газовая плазма, модификация поверхности, экстремальные тепловые нагрузки, материальные параметры.

DOI: 10.61011/JTF.2026.02.62290.177-25

### Введение

Пьезоэлектрические керамики относятся к классу функциональных материалов, обладающих уникальным набором электрофизических свойств, главным из которых является пьезоэлектрические эффект. Детально отработанная и экономически эффективная технология изготовления пьезоэлектрической керамики обеспечила ее широкое применение в качестве базового материала для ультразвуковых преобразователей, датчиков различных физических величин, а также прецизионных приводов (актиоаторов) и пьезоэлектрических двигателей [1]. Системы твердых растворов на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС)  $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  являются основой значительной части современных пьезокерамических керамик. Такие материалы обладают исключительными пьезоэлектрическими и электромеханическими свойствами, а также возможностями изменения состава и микроструктуры, что нашло отражение в широкой номенклатуре отечественных промышленных керамик. В обзоре [2] сформулированы актуальные направления совершенствования технологий синтеза пьезокерамических материалов, в которых определяющую роль играет повышение стабильности эксплуатационных параметров пьезоэлектрических элементов с необходимым набором материальных констант к воздействию внешних факторов. В первую очередь это связано с повышением предельной рабочей температуры пьезокерамики, определяемой величинами температуры Кюри,

$T_C$ , при которых происходит фазовый переход, приводящий к исчезновению электрической поляризации и, соответственно, потере важных функциональных свойств. ЦТС-пьезокерамика характеризуется относительно низкими значениями  $T_C = 190^\circ\text{C} - 400^\circ\text{C}$  в зависимости от ее состава, что существенно ограничивает рабочий диапазон ее использования, обычно лежащий в пределах  $0.5 - 0.8 T_C$  [2]. Успешное решение этой задачи диктует необходимость развития экспериментальных методов исследования устойчивости физических параметров пьезокерамики к высокoenергетическим внешним нагрузкам, в частности, к воздействию потоков плазмы различного состава, плотности и энергии частиц. Последнее связано с перспективой ее использования в качестве материала для исполнительных механизмов в составе систем диагностики Международного Термоядерного Экспериментального Реактора (ИТЭР), разрабатываемых в ФТИ им. А.Ф. Иоффе [3]. Несомненно, одной из важнейших проблем использования пьезоэлектрических материалов в термоядерных установках является их радиационная стойкость [4–6]. В работе [4] проведен теоретический анализ влияния радиации на свойства ЦТС керамики. Показано, что при ожидаемом уровне радиационного воздействия эти составы в принципе обладают неплохим потенциалом устойчивости к радиационной аморфизации и деполяризации. При этом вопросу сохранения основных эксплуатационных характеристик пьезоэлектрических материалов под действием неконтролируемых высокoenергетических плазменных нагрузок, в

частности, случайных выбросов плазмы, возникающих на ее внешних границах (edge localized mode, ELM-события) [7], уделяется недостаточно внимания. Следует отметить, что, несмотря на прогресс в области разработки пьезоэлектрических материалов, не содержащих свинца, свинецсодержащая пьезокерамика продолжает широко использоваться для создания различных электромеханических устройств, способных работать в экстремальных, в том числе радиационных, условиях (см. [5,6] и ссылки в них).

В работе [8] впервые экспериментально установлен факт сохранения структуры, поляризации и пьезоотклика образцов керамики ЦТСНВ-1 при облучении 20 импульсами водородной плазмы с энергиями потока 0.03 и 0.2 MJ/m<sup>2</sup> (мощность тепловой нагрузки порядка 1 и 7 GW/m<sup>2</sup>, расчетные значения температуры на поверхности образцов  $\geq 400^{\circ}\text{C}$  и  $\geq 1000^{\circ}\text{C}$  соответственно), что потенциально указывает на возможность использования плазменных технологий для создания термобарьерных покрытий на поверхности ЦТС-пьезокерамики, и может рассматриваться как одно из перспективных направлений исследований в рамках современных концепций микроструктурного конструирования пьезокерамических материалов [9].

Известно, что изменение структуры и свойств поверхностного слоя за счет дефектов, индуцированных плазмой, используется в различных технологических процессах, в том числе для создания теплозащитных (термобарьерных) покрытий [10] без изменения объемных свойств материалов. Высокоэнергетические монокинетические ионные потоки различной интенсивности используются для формирования локализованных „дефектных слоев“ на заданной глубине внутри материалов, что является основой технологий изготовления бездислокационных структур „кремний на изоляторе“. Такие структуры широко используются в микроэлектронных компонентах с высокой радиационной и термической стойкостью [11]. Активно изучаются рассеяние и имплантация падающих ионов, эмиссия частиц из материала под воздействием ионной бомбардировки, а также изменение структуры и свойств приповерхностного слоя материала за счет дефектов, индуцированных плазмой [12,13 и ссылки в них]. Несмотря на многолетние исследования, наблюдаемые при воздействии плазмы на поверхность материалов, явления не могут быть однозначно объяснены в рамках существующих теоретических моделей даже для металлов, которые являются более простыми объектами по сравнению с пьезокерамикой [14]. Таким образом, проведение исследований структурных изменений и связанных с ними свойств сегнето- и пьезоэлектрических материалов важно как для фундаментального понимания происходящих в них процессов при внешних экстремальных воздействиях, так и для развития технологий создания на их основе функциональных элементов с повышенной радиационной и термической устойчивостью.

Для объяснения физических явлений, возникающих под воздействием импульсного потока высокоэнергетической плазмы, и поиска возможных механизмов, препятствующих деградации объемных свойств пьезокерамики, в первую очередь необходимо обеспечить получение воспроизводимых и достоверных экспериментальных данных и их надежную количественную интерпретацию.

Целью настоящей работы является представление экспериментальной методики дозированного воздействия потоков гелиевой и водородной плазмы с заданным уровнем энергии воздействия и результатов количественной оценки интенсивности их влияния на основные параметры промышленных пьезокерамик на основе ЦТС.

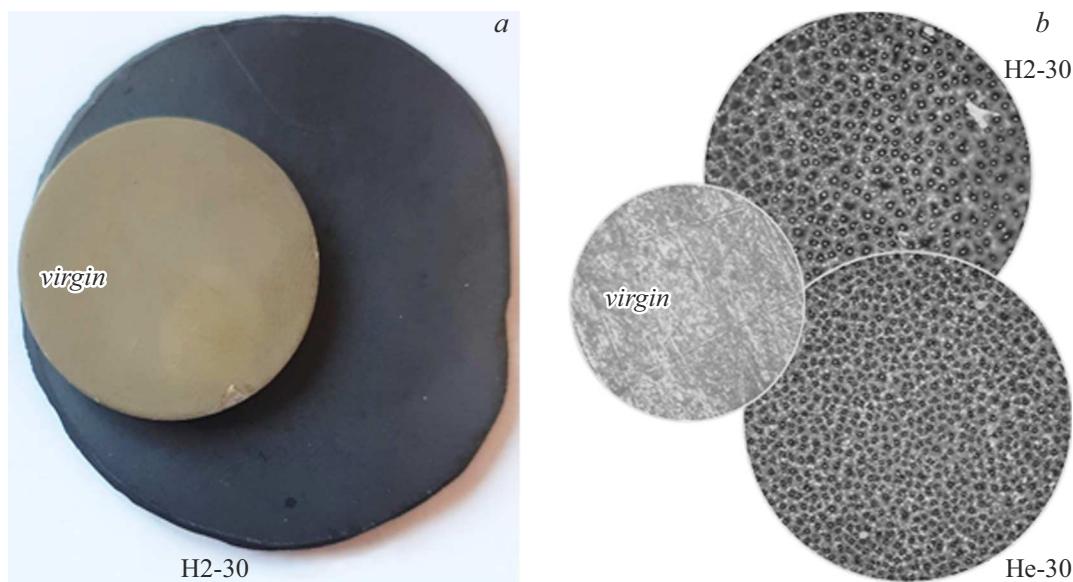
## 1. Эксперимент

### 1.1. Выбор объектов исследования

Для отработки методики первых экспериментов важным фактором является возможность получения достаточного количества образцов со стабильными параметрами от партии к партии, изготовленных по отработанной технологии массового производства.

В качестве объектов исследования были выбраны образцы отечественной серийно выпускаемой пьезокерамики ЦТС-19 и ЦТСНВ-1 („Аврора-Элма“, Волгоград, Россия). Данные составы по концентрации основных компонентов находятся в области морфотропной фазовой границы (МФГ) [15]: Zr/Ti = 58/42 для ЦТСНВ-1 и Zr/Ti = 53/47 для ЦТС-19. Известно, что в области МФГ возможно существование двух различных сегнетоэлектрических фаз — тетрагональной (T-phase) и ромбоэдрической (Rh-phase), и наблюдается наиболее высокая пьезоэлектрическая активность материала [15]. Составы ЦТС-19 и ЦТСНВ-1 по совокупности значений параметров пьезомодуля ( $d_{33} = 300 - \text{pC/N}$  для ЦТС-19 и  $d_{33} = 425 - \text{pC/N}$  для ЦТСНВ-1), относительной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_{33} = 1600$  для ЦТС-19 и  $\epsilon_{33} = 2325$  для ЦТСНВ-1), и относительно высоких значений температуры Кюри ( $T_C = 290^{\circ}\text{C}$  для ЦТС-19 и  $T_C = 240^{\circ}\text{C}$  для ЦТСНВ-1) [2] относятся к одним из лучших отечественных пьезоматериалов, предназначенных для широкого круга технических применений.

Образцы керамики обоих составов представляли собой диски диаметром 10 mm и толщиной 1 mm с возможными Ag-электродами. Поляризация образцов осуществлялась производителем в соответствии с техническими условиями предприятия. По одному из образцов каждого типа были оставлены в качестве эталонных (virgin), а остальные были подвергнуты воздействию водородной и гелиевой плазмы различной степени интенсивности. Перед облучением с одной из поверхностей всех образцов были сошлифованы электроды. Облучение образцов проводилось через безэлектродную поверхность вдоль направления поляризации. После облучения для измерения электрофизических параметров образцов на



**Рис. 1.** Оптическое (a) и СЭМ-изображения (b) поверхностей необлученного (virgin) и облученных образцов керамики ЦТСНВ-1: образцы H2-30 и He-30 получены в результате воздействия 30 импульсов водородной и гелиевой плазмы при одинаковых параметрах струи (энергия частиц  $\sim 100$  eV, длительность  $\sim 20\ \mu\text{s}$ ,  $F_{HF} \approx 20\ \text{MW}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2})$ ).

облученные поверхности с помощью мелкодисперсной серебряной пасты наносились электроды с последующей сушкой в течение суток при комнатной температуре.

## 1.2. Методика эксперимента

Для экспериментов использовалась импульсная плазменная установка ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН (стенд плазменной пушки), разработанная для исследования процессов взаимодействия плазмы с защитными материалами первой стенки ИТЭР, находящимися в условиях значительной тепловой нагрузки [16]. Источник струи представляет собой коаксиальный плазменный ускоритель с интенсивным напуском рабочего газа, определяющего изотопный состав плазмы. Он обеспечивает формирование импульсного (длительностью  $\sim 20\ \mu\text{s}$ ) плотного потока частиц диаметром  $\sim 45\ \text{mm}$  с энергией  $100\text{--}300\ \text{eV}$ , движущегося со скоростью до  $100\ \text{km/s}$ . Плотность энергии потока, определяемая напряжением на емкостном накопителе и расстоянием до образца, может достигать значений  $1\ \text{MJ/m}^2$ . Отметим, что для импульсных плазменных тепловых нагрузок наиболее информативным параметром является фактор теплового потока  $F_{HF}$ ,  $[\text{MW}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2})]$ , поскольку он учитывает длительность и, следовательно, глубину проникновения тепловой волны в материал на начальной стадии диффузионных тепловых процессов, характерных для кратковременного энергетического воздействия.

В различных сериях экспериментов образцы устанавливались на разных расстояниях ( $300$ ,  $370$  и  $900\ \text{mm}$ ) от выхода плазменного ускорителя, что в соответствии с параметрами потока, приведенными в [16], обеспечивает различные величины плотности энергии воздействия на

образец:  $0.2$ ,  $0.1$  и  $0.03\ \text{MJ/m}^2$ . Это соответствует расчетным значениям уровня тепловой нагрузки на образец,  $F_{HF}$ :  $40$ ,  $20$  и  $6\ \text{MW}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2})$ . При этом ожидаемое резкое повышение температуры на его поверхности составляет порядка  $2000\ ^\circ\text{C}$ ,  $1500\ ^\circ\text{C}$  и  $500\ ^\circ\text{C}$ . Для анализа устойчивости пьезокерамики к таким тепловым нагрузкам образцы подвергались воздействию различного количества импульсов плазмы, что отражено в их маркировке: „рабочий газ“ – „число импульсов воздействия“, например, He-30 и H2-30 означает, что образцы керамики подвергались 30 импульсам воздействия гелиевой и водородной плазмы.

## 1.3. Модификация структуры и состава поверхностного слоя

Исследования структурных изменений поверхности образцов выполнялись методами рентгеноструктурного анализа, оптической и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Первичный визуальный осмотр показал постепенное потемнение поверхности, которая к  $20\text{--}30$  импульсу воздействия приобретает характерную черную окраску (рис. 1, a) для обоих типов керамики, независимо от изотопного состава плазмы. На рис. 1, b представлены фотографии, полученные на микроскопе Nikon Eclipse LV100, участков поверхности образцов ЦТСНВ-1 как необлученного (virgin), так и подвергнутых воздействию 30 импульсов водородной и гелиевой плазмы при тепловой нагрузке  $F_{HF} = 20\ \text{MW}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2})$ . Хорошо видно, что поверхности облученных образцов претерпевают значительную модификацию, приобретая ярко выраженный рельеф с характерными размерами неоднородностей порядка  $20\ \mu\text{m}$ , зависящими от соста-

ва плазмы. Гелиевая плазма формирует более мелкую структуру неоднородностей, чем водородная. При этом в случае водородной плазмы характерная микроструктура формируется уже к 20 импульсу воздействия, не претерпевая существенных качественных изменений при дальнейшем увеличении их числа. В случае гелиевой плазмы формирование микроструктуры завершается в промежутке между десятым и тридцатым импульсами, также оставаясь без видимых качественных изменений при дальнейшем увеличении числа импульсов.

Исследования фазовой структуры поверхности проводились на рентгеновском дифрактометре Dron-3 (CuK $\alpha$ -излучение). Результаты анализа дифрактограмм пьезокерамики обоих составов после воздействия потоков He- и H<sub>2</sub>-плазмы вплоть до 100 импульсов воздействия при уровне тепловой нагрузки  $F_{HF} = 20 \text{ MW}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2})$  показали, что образцы в целом сохраняют однофазную структуру и не имеют признаков аморфизации. Вместе с тем на дифрактограммах облученных образцов наблюдаются рефлексы, не принадлежащие структуре сегнетоэлектрических фаз, характерных для обоих исследуемых составов.

В качестве иллюстрации на рис. 2 приведены дифрактограммы различных участков поверхности площадью порядка 5 mm<sup>2</sup> пьезокерамики ЦТСНВ-1 для образцов *virgin* и H2-20 после воздействия водородной плазмы с различной энергией потока.

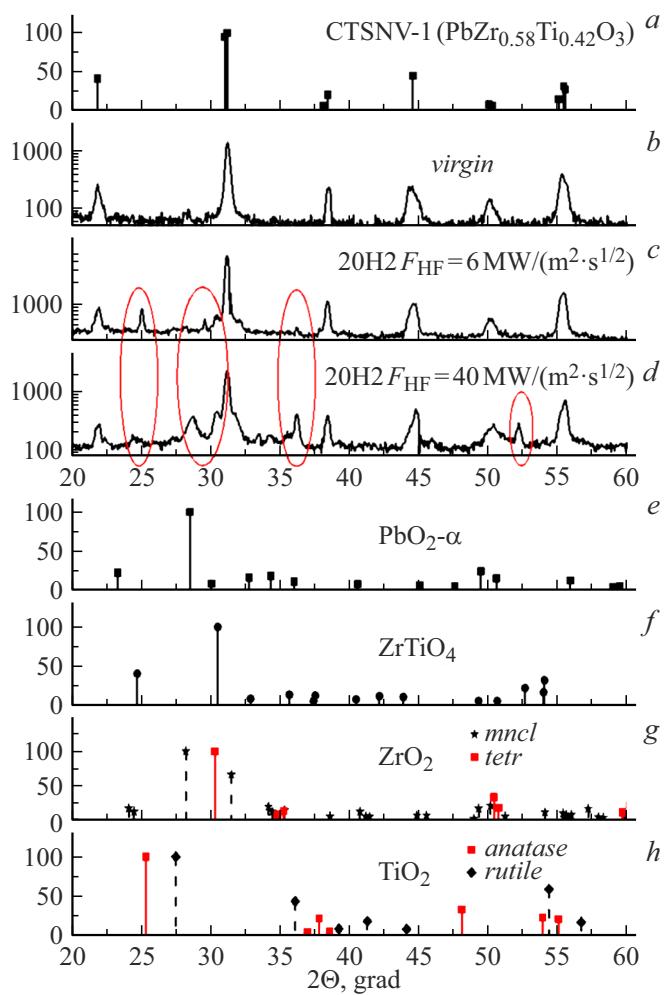
Энергия потока изменялась от 0.2 до 0.03 MJ/m<sup>2</sup> путем установки образцов на расстояниях 300 и 900 mm от выхода плазменного ускорителя, что соответствует уровням тепловой нагрузки на образец  $F_{HF}(300 \text{ mm}) = 40 \text{ MW}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2})$  и  $F_{HF}(900 \text{ mm}) = 6 \text{ MW}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2})$ . На этом же рисунке представлена штрих-диаграмма состава ЦТСНВ-1, соответствующая известному соотношению молярных концентраций Zr/Ti = 58/42. На рисунке отмечены рефлексы, не принадлежащие структуре исходного образца.

Черная окраска поверхности облученных образцов и явно выраженные рефлексы в области 27–30 градусов на дифрактограмме образца, подвергнутого высокоэнергетическому воздействию (рис. 2, *d*) были квалифицированы нами ранее [8] как структуры диоксида свинца в форме  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>, имеющие вид черных кристаллов ромбической сингонии (штрих-диаграмма на рис. 2, *e*).

Дальнейшие исследования элементного состава поверхности методами электронной микроскопии показали, что природа наблюдаемых структурных изменений является более сложной.

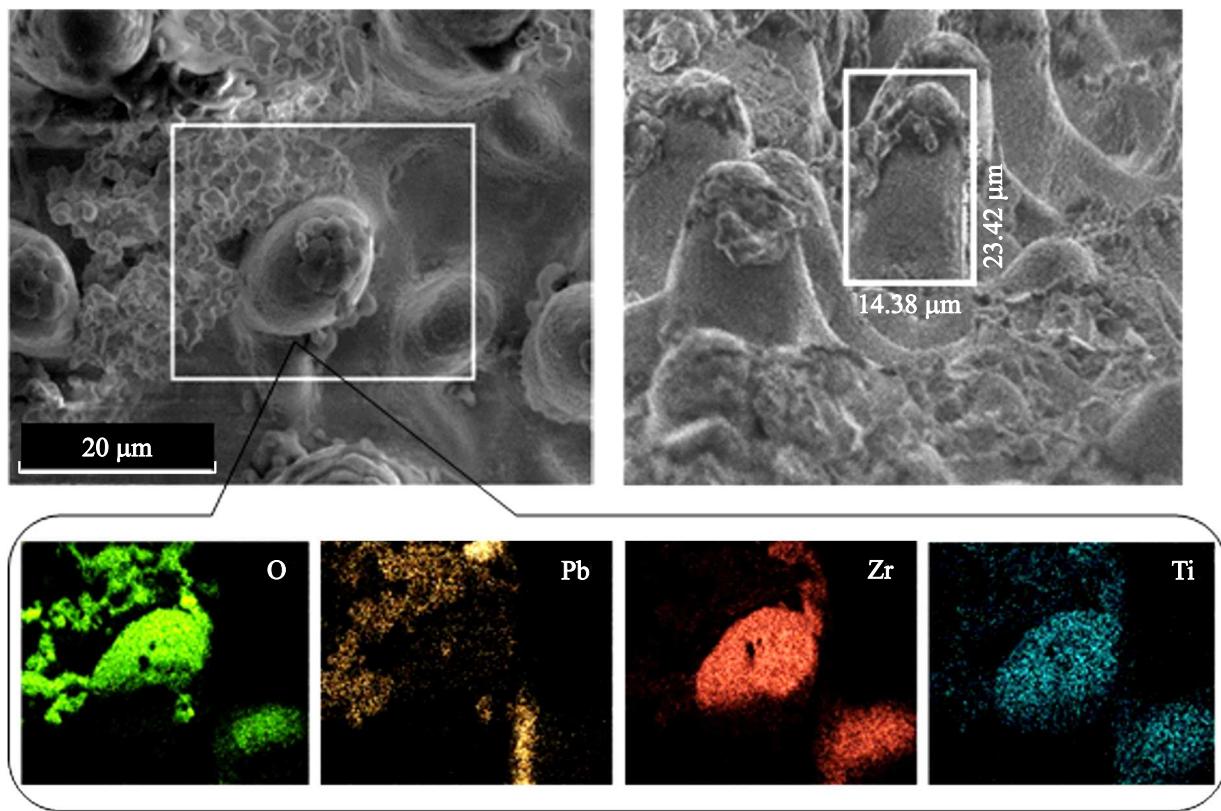
На рис. 3 представлены СЭМ изображения участка поверхности образца ЦТСНВ-1, которому соответствует дифрактограмма рис. 2, *d*.

Виден ярко выраженный рельеф в виде „холмов“ с округлой вершиной и характерными размерами диаметра и высоты порядка 10–20  $\mu\text{m}$ . Анализ элементного состава поверхности показал существенно неоднородный характер распределения основных химических элементов керамики: область между „холмами“ примерно



**Рис. 2.** Штрих-диаграмма состава ЦТС, близкого к ЦТСНВ-1 по содержанию основных компонентов (*a*), дифрактограммы образцов до (*b*) и после (*c, d*) воздействия 20 импульсов водородной плазмы с различной мощностью теплового потока, штрих-диаграммы ожидаемых новых кристаллических структур, формируемых на поверхности образцов в результате плазменного воздействия (*e–f*).

соответствует исходному составу, в то время как на поверхности „холмов“ наблюдается бессвинцовая кристаллическая структура, соответствующая системе твердых растворов ZrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> (см. цветную вставку на рис. 3), различные модификации которой зависят от термодинамических условий ее синтеза. Подробный анализ фазовых преобразований и равновесных фазовых состояний для ЦТС-керамик, представляющих собой четверную O–Pb–Ti–Zr-систему, приведен, например, в работе [17], где представлены PbO–ZrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> фазовые диаграммы в широком диапазоне температур от 300 °C до 3000 °C. В частности, отмечается, что твердые растворы Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> с молярным соотношением Zr:Ti в диапазоне от 1:1 до 1:2 являются единственными стабильными соединениями в системе ZrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> при высоких температурах синтеза. Они претерпевают по-



**Рис. 3.** Увеличенные СЭМ-изображения поверхности образца ЦТСНВ-1 после воздействия 20 импульсов водородной плазмы с мощностью теплового потока  $F_{HF} = 40 \text{ MW}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2})$ . На вставке — распределение основных элементов в выделенной области формируемой „холмистой“ микроструктуры.

следовательный переход к упорядоченному состоянию в интервале температур между 1400 и 1100 К, что согласуется с ожидаемыми значениями температуры на поверхности образцов при мощности теплового воздействия  $F_{HF} = 40 \text{ MW}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2})$ . При температуре выше 1400 К  $\text{ZrTiO}_4$  кристаллизуется в орторомбической структуре типа  $\alpha\text{-PbO}$  со случайным распределением Zr и Ti. Штрих-диаграммы возможных модификаций системы  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  представлены на рис. 2, e–h.

Для более детального анализа устойчивости ЦТС-керамик к высокоэнергетическим плазменным нагрузкам была получена и исследована серия образцов, подвергнутых различному количеству импульсов воздействия (10, 30, 70, 100) He- и H2-плазмы при постоянном уровне энергии потока 0.1 MJ/m<sup>2</sup> путем установки образцов на расстоянии 37 см от выхода плазменного ускорителя, что соответствует уровню тепловой нагрузки на образец  $F_{HF} = 20 \text{ MW}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2})$ .

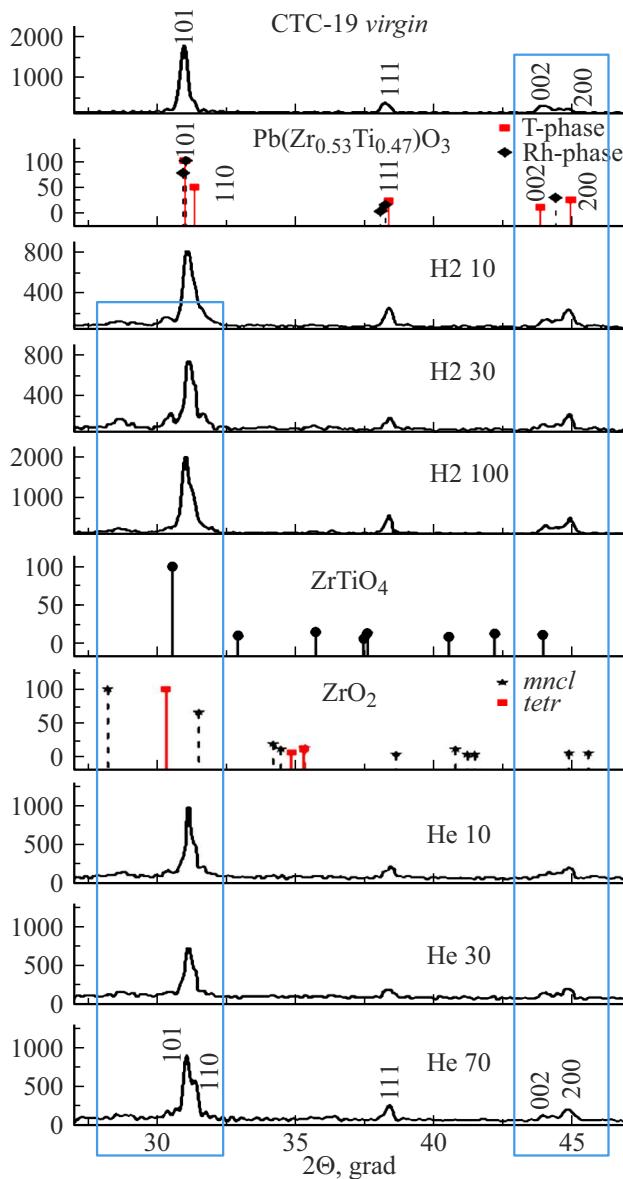
Дифракционные спектры virgin-образцов обоих типов керамики идентичны и близки к структуре тетрагональной сегнетоэлектрической фазы, наиболее характерной для исследуемых образцов. Детальный анализ дифрактограмм обоих типов керамик показал качественно идентичный характер структурных изменений в образцах при увеличении количества импульсов воздействия как He-,

так и H2-плазмы. В качестве примера на рис. 4 приведена серия дифрактограмм образцов состава ЦТС-19 до и после воздействия плазмы, а также штрих-диаграммы исходной и ожидаемой структур поверхностного слоя ( $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ). Видно, что уже при первых 10 импульсах воздействия наблюдаются заметные изменения в дифракционных спектрах, более явно выраженные при воздействии H2-плазмы.

Наблюдаемая трансформация рефлексов (101) и (002)–(200) свидетельствует о возможном морфотропном превращении между двумя сегнетоэлектрическими фазами исходного состава [14].

Возникновение дополнительных рефлексов в области (101) подтверждает формирование структуры состава  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ , при этом пики, появляющиеся в пределах углов  $2\Theta = 25 - 30^\circ$  иллюстрируют сверхрешеточные отражения  $\text{ZrTiO}_4$ , положение и интенсивность которых зависит от скорости охлаждения ниже температуры синтеза порядка 1200 °C [18].

Очевидно, что наблюдаемая модификация структуры поверхности образцов после плазменного воздействия должна сказаться на изменении их физических характеристик.



**Рис. 4.** Штрих-диаграмма исходного состава ЦТС-19 и предполагаемой структуры поверхностного слоя ( $\text{ZrO}_2$ – $\text{ZrTiO}_4$ ). Дифрактограммы образцов до и после воздействия импульсов водородной и гелиевой плазмы с мощностью теплового потока  $F_{HF} = 20 \text{ MW}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2})$ .

#### 1.4. Измерения основных материальных параметров образцов ЦТС-керамики

В качестве критериев оценки устойчивости пьезокерамики к плазменным нагрузкам были приняты следующие материальные параметры: относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{33}$ , тангенс диэлектрических потерь  $\tan(\delta)$ , скорость звука, пьезомодули ( $e_{33}$  и  $d_{33}$ ) и коэффициент электромеханической связи толщинной моды колебаний  $k_t$ . Предварительные измерения параметров были проведены на исходных (virgin) образцах поляризованной керамики ЦТСНВ-1 и ЦТС-19 из той же

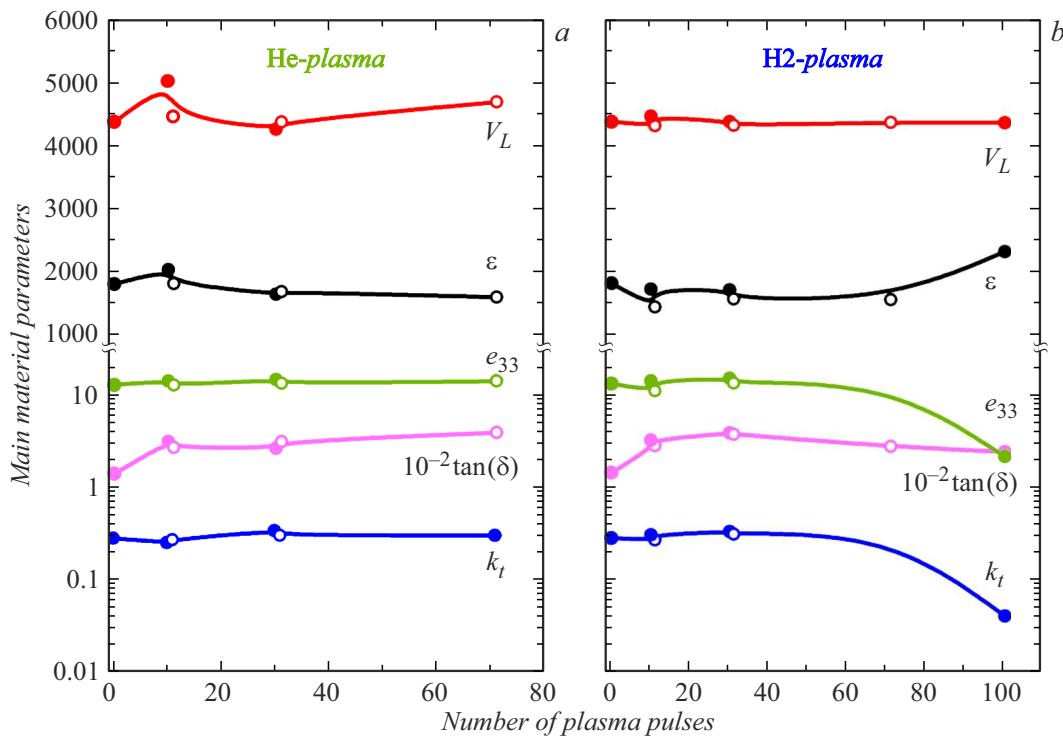
партии. В целом измеренные величины оказались близки к данным производителя [www.avrora-elma.ru]. Характеристики измерялись и рассчитывались в соответствии с рекомендациями IEEE Standards ANSI/IEEE 176–1987.

Относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{33}$  и тангенс потерь  $\tan(\delta)$  определялись с помощью измерителя импедансов. Скорость звука  $V_L$  (продольная мода) измерялась стандартным эхо-импульсным методом, возбуждение и прием акустических волн осуществлялся с помощью ультразвуковых преобразователей фирмы „Кропус“. Независимые измерения  $V_L$  вдоль направления поляризации и диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{33}$  позволяют определить пьезоэлектрический коэффициент  $e_{33}$  [19].

Коэффициент электромеханической связи толщинной моды колебаний  $k_t$  определялся из экспериментально измеренных частот электромеханических резонансов пьезоэлектрических резонаторов, совершающих колебания по толщине с использованием соотношения частот последовательного ( $f_s$ ) и параллельного ( $f_p$ ) резонансов основной резонансной моды [20].

В работе [21] приведено подробное описание всех измерительных методик и представлены результаты измерений наборов основных материальных параметров для обоих типов керамики (ЦТС-19 и ЦТСНВ-1) при воздействии до 30 импульсов струи плазмы с мощностью теплового потока  $F_{HF} = 20 \text{ MW}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2})$ . Эксперименты показали качественно похожие (при некоторых количественных различиях) зависимости диэлектрических и пьезоэлектрических постоянных от числа импульсов воздействия как для H2-, так и для Не-плазмы и обоих составов керамики. Для обоих типов пьезокерамики Не-плазма оказывает более сильное влияние на диэлектрические и пьезоэлектрические свойства, чем H2-плазма. Наблюдалось необычное поведение параметров, а именно незначительное, но заметное отклонение от величин, характерных для образцов virgin после первых нескольких импульсов воздействия и последующее восстановление до исходных значений при дальнейшем увеличении количества импульсов воздействия. Поскольку в [21] для керамики ЦТС-19 измерения были ограничены 30 импульсами плазмы, несомненный интерес представляют результаты экспериментов по измерениям основных материальных параметров керамики при увеличении степени плазменного воздействия до 100 импульсов той же интенсивности вдоль и против направления поляризации. На рис. 5 представлены результаты измерений и расчетов основных материальных параметров пьезокерамики ЦТС-19 после многократного воздействия Не- и H2-плазмы для случаев направления потока частиц вдоль (сплошные символы) и против (незаполненные символы) направления поляризации исходных (virgin) образцов.

Данные рис. 5, дополняя полученные ранее результаты [21], свидетельствуют об устойчивости эффекта сохранения поляризации при многократных импульсных



**Рис. 5.** Основные материальные параметры керамики ЦТС-19 в зависимости от числа импульсов воздействия струи гелиевой (a) и водородной (b) плазмы с мощностью теплового потока  $F_{HF} = 20 \text{ MW}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2})$ . Сплошные символы на графиках соответствуют воздействию струи плазмы вдоль, а полые — против направления исходной поляризации образцов.

высокоэнергетических плазменных нагрузках при количестве импульсов до 70. Однако к сотому импульсу воздействия наблюдается заметное уменьшение пьезомодуля  $e_{33}$  и коэффициента электромеханической связи  $k_t$  при сохранении основных диэлектрических параметров и скорости звука. При этом направление воздействия (вдоль или против исходной поляризации материала) не влияет на качественный характер наблюдаемых изменений и вносит лишь незначительные количественные отклонения.

## 2. Обсуждение результатов

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что необычное поведение пьезокерамических материалов на основе ЦТС (рис. 4) напрямую связано с процессом формирования модифицированного приповерхностного слоя, который приходит в некоторое уставновившееся состояние с увеличением числа импульсов плазменного воздействия. Характерные размеры рельефа поверхности и наблюдаемые изменения фазового и элементного составов приповерхностного слоя определяются уровнем тепловой нагрузки, приходящейся на один импульс воздействия плазменной струи. Величина тепловой нагрузки определяет динамику температурных изменений образца ЦТС-пьезокерамики, запуская процессы плавления/аморфизации/рекристаллизации по-

верхностного слоя и формируя новую пространственную структуру на основе  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ .

Наибольший интерес представляет экспериментально установленный факт стабилизации пьезоэлектрических свойств образцов при воздействии достаточно длительной серии высокоэнергетических импульсов, несмотря на их незначительное ухудшение на начальном этапе воздействия. Существенное снижение пьезоэлектрических свойств и коэффициента электромеханической связи происходит лишь к сотому импульсу воздействия.

Это связано, как мы полагаем, с тем, что изменения структуры материала, его фазового состава и соответственно поляризации происходит исключительно в пределах приповерхностного слоя, глубина которого в установившемся состоянии (к 20–30 импульсу плазменного воздействия) не превышает нескольких десятков микрометров, что составляет не более 10 % исходной толщины образцов. Ожидаемо, что глубина модифицированного слоя будет расти при увеличении количества плазменных импульсов и сопровождаться дальнейшим уменьшением поляризации материала. Наблюданное значительное уменьшение пьезо- и электромеханических коэффициентов при увеличении количества импульсов до 100 может свидетельствовать о наличии некоторых „пороговых“ доз плазменного воздействия и является предметом дальнейших экспериментальных исследований.

Представленные в разд. 2.3 данные рентгеноструктурного анализа, оптической и электронной микроскопии, свидетельствуют о частичном формировании новой структуры на основе соединений  $ZrO_2-TiO_2$ , различные модификации и фазовое состояние которой зависят от термодинамических условий ее синтеза под воздействием потока высокоэнергетической плазмы. В частности, в [22] продемонстрирован синтез керамики  $ZrTiO_4$  с размером зерен 10 – 30 nm при нагреве такой системы до температуры выше 1200 °C с последующим быстрым охлаждением. Известно также, что границы зерен служат естественными стоками для точечных дефектов [23]. Таким образом, можно ожидать, что структуры с характерными размерами зерен в области десятков нанометров и соответственно с высокой плотностью границ будут обладать повышенной радиационной стойкостью. Кроме того, такая структура на поверхности керамики дополнительно будет выполнять роль теплового барьера в силу исключительных теплофизических свойств титаната циркония [22].

На начальном этапе плазменного воздействия (до 10 импульсов) модификация поверхностного слоя сопровождается неоднородным уменьшением его поляризации из-за нагрева выше температуры Кюри, что приводит к незначительному ухудшению пьезоэлектрических свойств образцов. Дальнейшее восстановление и сохранение пьезоэлектрических свойств при увеличении количества импульсов воздействия (по крайней мере, до 70) может быть объяснено полной деполяризацией приповерхностного слоя, когда он перестает влиять на пьезоэлектрические свойства объема образца. Результатом является и восстановление коэффициента электромеханической связи во всех случаях. Наблюдаемые эффекты микроструктурирования поверхности ЦТС-пьезокерамики, вызванные потоками плазмы различного ионного состава, не могут быть полностью объяснены и описаны в рамках существующих теоретических моделей [24–26] и ссылки в них]. В работах [25,26] развивается теория электрокапиллярной неустойчивости поверхности металла, основанная на перераспределение зарядов на его поверхности под действием электрического поля, формируемого в плазме лазерного факела. Это приводит к изменению сил взаимодействия между молекулами на поверхности, что и проявляется, как изменение поверхностного натяжения, и может приводить к различным формам деформации, включая образование волн, выступов или даже разрывов поверхности. Однако электрофизические свойства металлов существенно отличаются от свойств сегнетоэлектрических материалов (диэлектриков), а плазма лазерного факела обеспечивает прохождение значительного по величине тока, что существенно отличает ее от электрически нейтральных потоков газовой плазмы, рассматриваемых в настоящей работе. Ахманов и др. [24] предложили тепловую модель для описания различных физических явлений, возникающих в поверхностных слоях твердых тел (металлов, полупроводников и диэлектриков) под

воздействием мощных тепловых импульсов лазерного излучения. Показано, что условия термодинамической неустойчивости, реализуемые при быстром (десятка наносекунд) нагреве кристаллической решетки с последующим быстрым плавлением поверхностного слоя приводят к пространственно-неоднородному нагреву поверхности и, как следствие, могут приводить к наблюдаемым изменениям фазового и элементного составов в приповерхностном слое ЦТС-пьезокерамики и формированию на ней новых упорядоченных структур. Представляется, что квазипериодические структуры на поверхности облученных импульсами газовой плазмы образцов пьезокерамики (рис. 1, b) могут быть описаны в рамках тепловой модели [24], которая хорошо согласуется с тепловым механизмом формирования нанокристаллической структуры  $ZrTiO_4$  [22].

## Заключение

Представлены экспериментальные результаты комплексного исследования динамики изменения структуры поверхности и совокупности диэлектрических, пьезоэлектрических и электромеханических параметров промышленных образцов пьезоэлектрической керамики ЦТС-19 и ЦТСНВ-1 под воздействием высокоэнергетических потоков гелиевой и водородной плазмы.

Основным результатом исследований является экспериментальное подтверждение сохранение поляризации во всех образцах, несмотря на многократные предельно высокие энергетические импульсные нагрузки.

Для обоих типов пьезокерамики получены зависимости диэлектрических, пьезоэлектрических и электромеханических параметров от числа импульсов плазменного воздействия, характеризуемых тепловым фактором  $20 \text{ MW}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2})$ . Некоторое уменьшение величин параметров наблюдалось после первых 5–10 импульсов воздействия. Дальнейшее увеличение количества импульсов приводило к стабилизации основных материальных параметров керамик обоих типов до значений, характерных для необлученных образцов. Наблюдаемый эффект „восстановления“ коррелирует с формированием на поверхности образцов специфической „холмистой“ микроструктуры с измененным элементным составом и характерными размерами в несколько десятков микрометров. Однако после 70 импульсов экстремально высокого теплового воздействия наблюдается заметное снижение пьезоэлектрической активности, связанное с постепенной деполяризацией объема образцов.

Рассматриваются возможные механизмы модификации поверхностного слоя, приводящие к его рекристаллизации с изменением элементного состава, и связанные с этим эффекты изменения, восстановления и сохранения основных материальных параметров пьезокерамики. При этом уже первые экспериментальные результаты, полученные для промышленной пьезокерамики, показывают возможность формирования барьера слоя на

поверхности ЦТС-материалов, препятствующего разрушительному воздействию ударных импульсных высокогенергетических нагрузок на их основные материальные параметры. Это стимулирует дальнейшие исследования механизмов влияния плазмы на свойства сегнето- и пьезоэлектрических материалов, в том числе изучение предельных энергетических характеристик плазменного воздействия.

## Благодарности

Авторы благодарят В.Ю. Горяинова (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН) за подготовку образцов и А.В. Нашекина (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН) за электронномикроскопические исследования, выполненные на оборудовании федерального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“.

## Финансирование работы

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Российского научного фонда № 24-19-00716 (<https://rscf.ru/project/24-19-00716/>).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] K. Uchino (editor). *Advanced piezoelectric materials, Second Edition* (Woodhead Publishing in Materials, 2017), DOI: 10.1016/B978-0-08-102135-4.00001-1
- [2] А.Е. Панич. Физические основы приборостроения, **8** (1 (31)), 30 (2019). [A.E. Panich. Phys. Bases Instrument., **8** (1 (31)), 30 (2019). DOI: 10.25210/jfop-1901-030035]
- [3] Е.Е. Мухин, В.М. Нелюбов, В.А. Юкиш, Е.П. Смирнова, В.А. Соловей, Н.К. Калинина, В.Г. Нагайтсев, М.Ф. Валишин, А.Р. Белоцерова, С.А. Енин, А.А. Борисов, Н.А. Дерябина, В.И. Хрипунов, Д.В. Портнов, Н.А. Бабинов, Д.В. ДоктARENко, И.А. Ходунов, В.Н. Климов, А.Г. Раздобарин, С.Е. Александров, Д.И. Ельтс, А.Н. Базенов, И.М. Букреев, А.Н. Чернаков, А.М. Дмитриев, Я.Г. Ибрагимова, А.Н. Ковал, Г.С. Курскиев, А.Е. Литвинов, К.О. Николаенко, Д.С. Самсонов, В.А. Сениченков, Р.С. Смирнов, С.Ю. Толстяков, И.Б. Терещенко, Л.А. Варшавчик, Н.С. Жилтsov, А.Н. Мокеев, П.В. Чернаков, Р. Andrew, M. Kempenaars. Fusion Engineering and Design, **176**, 113017 (2022). DOI: 10.1016/j.fusengdes.2022.113017
- [4] Е.Е. Мухин, Е.П. Смирнова, Н.А. Бабинов, И.А. Ходунов, Р.С. Смирнов. М.С. Кулыгин. Письма в ЖТФ, **23**, 6 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.23.53943.19208 [E.E. Mukhin, E.P. Smirnova, N.A. Babinov, I.A. Khodunov, R.S. Smirnov, M.S. Kuligin. Tech. Phys. Lett., **48** (12), 4 (2022). DOI: 10.21883/TPL.2022.12.54935.19208]
- [5] D.A. Parks, B.R. Tittmann. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, **61** (7), 1216 (2014). DOI: 10.1109/TUFFC.2014.3020
- [6] Е.П. Смирнова, В.Н. Климов, Е.Г. Гук, П.А. Панкратьев, Н.В. Зайцева, А.В. Сотников, Е.Е. Мухин. ФТТ, **11**, 1971 (2023). DOI: 10.61011/FTT.2023.11.56552.206 [E.P. Smirnova, V.N. Klimov, E.G. Guk, P.A. Pankratiev, N.V. Zaitseva, A.V. Sotnikov, E.E. Mukhin. Phys. Solid State, **65** (11), 1888 (2023). DOI: 10.61011/PSS.2023.11.57323.206]
- [7] A.V. Voronin, V.K. Gusev, Ya.A. Gerasimenko, E.V. Demina, I.V. Miroshnikov, E.E. Mukhin, A.N. Novokhatsky, Yu.V. Petrov, M.D. Prusakova, N.V. Sakharov, P.B. Shchogolev. Plasma Phys. EPS Conf. **1**, 601 (2013).
- [8] Г.Ю. Сотникова, А.В. Воронин, В.Ю. Горяинов, Н.В. Зайцева, В.Н. Климов, А.В. Нашекин, Р.С. Пассет, А.В. Сотников. Письма в ЖТФ, **50** (3), 25 (2024). DOI: 10.61011/PJTF.2024.03.57040.19735 [G.Yu. Sotnikova, A.V. Voronin, V.Yu. Goryainov, N.V. Zaytseva, V.N. Klimov, A.V. Nashekin, R.S. Passet, A.V. Sotnikov. Tech. Phys. Lett., **50** (2), 21 (2024). DOI: 10.61011/PJTF.2024.03.57040.19735]
- [9] A.N. Rybianets. *Porous ceramics and piezocomposites: modeling, technology, and characterization*. In A. Newton (editor). *Advanced in porous ceramics*, Chapter 2 (Nova Science Publishers Inc., NY, 2017)
- [10] N. Markocsan, M. Gupta, S. Joshi, P. Nylén, X.-H. Li, J. Wigren. J. Therm. Spray. Tech., **26**, 1104 (2017). DOI: 10.1007/s11666-017-0555-4
- [11] J. Hunn, E. Lee, T. Byun, L. Mansur. J. Nucl. Mater., **282**, 131 (2000). DOI: 10.1016/0022-3115(95)00054-2
- [12] P. Hatton, D. Perez, T. Frolov, B.P. Uberuaga. Acta Mater., **269**, 119821 (2024). DOI: 10.1016/j.actamat.2024.119821
- [13] C. Stancu, V. Marascu, A. Bonciu, A. Bercea, S.D. Stoica, C. Constantin. Materials, **16** (21), 6853 (2023). DOI: 10.3390/ma16216853
- [14] F. Sanchez, L. Marot, A. Dmitryev, R. Steiner, E. Meyer. Fusion Engineering and Design, **200**, 114187 (2024). DOI: 10.1016/j.fusengdes.2024.114187
- [15] В.А. Испупов. ФТТ, **43** (12), 2166 (2001). [V.A. Isupov. Phys. Solid State, **43** (12), 2262 (2001). DOI: 10.1134/1.1427954]
- [16] А.В. Воронин, В.К. Гусев, Я.А. Герасименко, Ю.В. Судьенков. ЖТФ, **83** (8), 36 (2013). [A.V. Voronin, V.K. Gusev, Y.A. Gersimenko, Y.V. Sud'enkov. Tech. Phys., **58** (8), 1122 (2013). DOI: 10.1134/S1063784213080264].
- [17] M. Cancarevic, M. Zinkevich, F. Aldinger. J. Ceramic Society Jpn., **114** (11), 937 (2006). DOI: 10.2109/jcersj.114.937
- [18] Y. Park, Y. Kim. Mater. Res. Bull., **31** (1), 7 (1996). DOI: 10.1016/0025-5408(95)00172-7
- [19] С.В. Богданов. Акустический журнал, **46** (5), 609 (2000). [S.V. Bogdanov. Acoust. Phys., **46** (5), 530 (2000). DOI: 10.1134/1.1310376]
- [20] S. Sherrit, B.K. Mukherjee, arXiv. 0711.2657 (2007). DOI: 10.48550/arXiv.0711.2657
- [21] G.Yu. Sotnikova, A.V. Ankudinov, A.V. Voronin, G.A. Gavrilov, A.L. Glazov, V.Yu. Goryainov, N.V. Zaitseva, A.V. Nashekin, R.S. Passet, A.A. Vorob'ev, A.V. Sotnikov. Ceramics, **7** (4), 1695 (2024). DOI: 10.3390/ceramics7040108
- [22] A.K. Bachina, O.V. Almjasheva, D.P. Danilovich, V.I. Popkov. Russ. J. Phys. Chem., **95** (8), 1529 (2021). DOI: 10.1134/S0036024421080057
- [23] X.M. Bai, B.P. Uberuaga. JOM, **65**, 360 (2013). DOI: 10.1007/s11837-012-0544-5

- [24] С.А. Ахманов, В.И. Емельянов, Н.И. Коротеев, Б.Н. Семиногов. УФН, **147**, 675 (1985). DOI: 10.3367/UFNr.0147.198512b.0675 [S.A. Akhmanov, V.I. Emel'yanov, N.I. Koroteev, V.N. Seminogov. Sov. Phys. Usp., **28**, 1084 (1985). DOI: 10.1070/PU1985v028n12ABEH003986]
- [25] А.А. Борматов, В.М. Кожевин, С.А. Гуревич. ЖТФ, **91** (5), 721 (2021). DOI: 10.21883/JTF.2021.05.50682.283-20 [A.A. Bormatov, V.M. Kozhevin, S.A. Gurevich. Tech. Phys., **66** (5), 705 (2021). DOI: 10.1134/S1063784221050078]
- [26] В.М. Кожевин, М.В. Горохов, А.А. Борматов. Письма в ЖТФ, **43** (14), 72 (2017). DOI: 10.21883/PJTF.2017.14.44818.16711 [V.M. Kozhevin, M.V. Gorokhov, A.A. Bormatov. Tech. Phys. Lett., **43** (7), 670 (2017). DOI: 10.1134/S1063785017070203]