06,08

Диффузионно-деформационная неустойчивость поверхности пьезоэлектрической керамики под воздействием импульсных потоков газовой плазмы

© К.Л. Муратиков, А.А. Капралов, Г.Ю. Сотникова, А.А. Сухарев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: klm.holo@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 22 октября 2025 г.
В окончательной редакции 22 октября 2025 г.
Принята к публикации 27 декабря 2025 г.

Представлены результаты экспериментов по модификации поверхности пьезокерамических материалов в результате воздействия высокоэнергетических импульсных потоков газовой плазмы. В рамках теории диффузионно-деформационной неустойчивости предложена физическая модель, описывающая процессы формирования рельефа поверхности и снижения объемной поляризации образца при увеличении количества импульсов воздействия. Рассмотрены динамические уравнения деформации поверхности с учетом значительных градиентов концентрации дефектов и изменения их активационной энергии в области воздействия плазмы с высоким тепловым фактором потока. Полученные оценки характерного масштаба деформаций и рельефа поверхности хорошо согласуются с экспериментальными данными для образцов пьезокерамики, подвергнутых воздействию потоков газовой плазмы различного ионного состава, и качественно объясняют наблюдаемые изменения поляризации в объеме образцов.

Ключевые слова: пьезоэлектрическая керамика, деформация поверхности, взаимодействие плазмы с поверхностью, неустойчивость, дефекты.

DOI: 10.61011/FTT.2026.02.62720.292-25

1. Введение

Пьезоэлектрические керамики относятся к классу функциональных материалов, обладающих уникальными свойствами взаимного преобразования электрической и механической энергии за счет прямого и обратного пьезоэлектрического эффекта. Экономическая эффективность и гибкость технологии изготовления керамики с точки зрения изменения ее состава позволяют оптимизировать ее функциональные параметры под конкретные применения, что обусловило ее широкое распространение в качестве базового материала для ультразвуковых преобразователей, датчиков различных физических величин, а также прецизионных приводов (актюаторов) и пьезоэлектрических двигателей [1]. В последние годы наблюдается значительная активизация работ в области синтеза новых перспективных пьезокерамических материалов. При этом наибольшую актуальность представляют исследования, связанные с повышением долговременной стабильности и устойчивости эксплуатационных характеристик пьезоэлектрических элементов к воздействию внешних факторов [2,3]. В этой связи анализ изменения структуры материала под действием экстремальных внешних нагрузок представляет значительный интерес, поскольку позволяет не только получить новые знания о механизмах старения и усталости (aging and fatigue) пьезокерамических материалов [4], но и сформулировать актуальные направления совершенствования технологий их синтеза, в частности, изготовления перспективных пьезокерамических материалов с технологически регулируемой микроструктурой [5–7].

Успехи в области применения плазменных технологий для получения твердотельных материалов с заданными свойствами [8] стимулируют значительные интерес к использованию аналогичных подходов для модификации свойств пьезоэлектрических керамик. В частности, открывается возможность создавать в приповерхностных слоях пьезоэлектрических материалов соединения и структуры, не лимитируемые равновесной термодинамикой, то есть не реализуемые в стандартных технологических процессах. Подобное микроструктурирование поверхности материалов без существенного изменения их объемных свойств способствует, например, формированию теплозащитных (термобарьерных, ТБС) слоев толщиной до $500\,\mu$m, обладающих низкой теплопроводностью и высокой стойкостью к тепловому удару. При этом параметры микроструктуры слоя (толщина, пористость) оказывают определяющее влияние на его теплоизолирующие свойства [9–11], а также способствует уменьшению механических напряжений, возникающих в процессе термоциклирования, что, в свою очередь, приводит к заметному увеличению срока их службы.

На сегодняшний день разработан ряд теоретических моделей, описывающих изменения рельефа поверхности и связанных с ним функциональных свойств различных материалов [12–18]. В них проводится анализ процес-

сов различной физической природы, развивающихся на поверхности твердых тел в условия термодинамической неустойчивости, вызываемой различными типами внешнего воздействия (лазерное излучение, ионные пучки, плазма), приводящего к быстрому (доли микросекунд) нагреву кристаллической решетки с последующим быстрым плавлением и рекристаллизацией поверхностного слоя [12–15]. В частности, демонстрируется возможность управляемого модифицирования поверхности и создания на ней различных структур как макро [14], так и микро- и наномасштабов [18]. Для металлов и полупроводников развивается теория электрокапиллярной неустойчивости поверхностного слоя в электрическом поле плазмы лазерного факела [16,17], описывающая структурно-фазовые изменения в приповерхностных слоях, сопровождаемые соответствующими формами деформации, включая образование наноразмерных волн, выступов или даже разрывов поверхности. Феноменологическая теория формирования самоорганизующихся наноразмерных паттернов на поверхности кристаллической структуры металлов и полупроводников при бомбардировке широким ионным пучком, основанная на термоактивированных процессах дефектообразования, диффузии и последующего отжига в стационарных условиях представлена в работе [18].

В отличие от металлов и полупроводников экспериментальные данные и результаты аналогичных исследований для пьезоэлектрических керамических материалов практически отсутствуют. При этом проблема термической стойкости пьезоэлектрической керамики является одной из ключевых при разработке и применении пьезоэлектрических устройств, способных работать в расширенном диапазоне температур, что стимулировало наши исследования в данной области. Дополнительным стимулом для подобных исследований являются работы, проводимые в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, связанные с перспективой использования активных пьезоэлектрических элементов в составе диагностического оборудования для Международного Термоядерного Экспериментального Реактора (ИТЭР) [19].

В работах [20,21] представлены экспериментальная установка, комплекс измерительных методик и первые результаты исследования влияния многоимпульсной экспозиции высокоэнергетическими потоками плазмы на структурно-фазовые характеристики поверхности и комплекс объемных электрофизических свойств пьезоэлектрической керамики на основе системы твердых растворов цирконата-титаната свинца (ЦТС, $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$). В настоящее время эти составы относятся к лучшим, наиболее широко используемым пьезоэлектрическим материалам и характеризуются значительными величинами пьезоэлектрических модулей и коэффициента электромеханической связи [22], но ограниченным рабочим температурным диапазоном, определяемым температурой Кюри $T_c \leq 300\,^\circ$C. В [20,21] были получены достаточно неожиданные результаты, свидетельствующие о незначительном снижении на начальном этапе воздействия (до 10 импульсов) и дальнейшем сохранении объемных диэлектрических, пьезоэлектрических и электроакустических свойств пьезокерамики типа ЦТС-19 и ЦТСНВ-1 вплоть до 70 импульсов воздействия плазмы, несмотря на исключительно высокие тепловые нагрузки, при которых температура на поверхности материала за время импульса (порядка $20\,\mu$s) достигала значений $1000-1500\,^\circ$C. Это более чем в 3 раза превышает предельные рабочие температуры исследуемых образцов. Наблюдаемый эффект сопровождался формированием квазипериодического рельефа на поверхности образцов с характерными размерами порядка $10-20\,\mu$m. Это позволило предположить, что плазменное воздействие запускает на поверхности керамики процессы, приводящие к ее модификации, способствующей повышению термической стойкости материала. В связи с этим основной целью настоящей работы является разработка физической модели формирования рельефа (пластической деформации) поверхностного слоя пьезоэлектрической керамики под воздействием импульсной плазменной нагрузки.

2. Экспериментальные результаты по формированию рельефа поверхности пьезоэлектрической керамики при воздействии импульсного потока плазмы

Рис. 1 иллюстрирует микроструктуру поверхности керамики, полученной по стандартной технологии на предприятии „Аврора-Элма“ (г. Волгоград, Россия) до (a) и после (b) воздействия 20 импульсов водородной плазмы.

Параметры воздействия соответствуют характеристикам коаксиального плазменного ускорителя [23] и конфигурации экспериментальной установки [20,21], в которой обеспечивается дозированное импульсное воздействие потоком газовой плазмы различного ионного состава с энергией $\sim 0.1\,\mathrm{MJ/m^2}$ (плотность потока частиц $\sim 10^{21}\,\mathrm{m^{-3}}$, длительность импульса плазменного воздействия $20\,\mu$s, фактор тепловой нагрузки $F_{HF} \approx 20\,\mathrm{MW/(m^2 \cdot \sqrt{s})}$). Анализ динамики изменения температуры облучаемой поверхности образцов, регистрируемой с использованием быстродействующего двухспектрального фотодиодного пирометрического сенсора [24], показал, что ее максимальное значение лежит в пределах $1000-1200\,^\circ$C и мало зависит от состава плазмообразующего газа.

Как видно из рис. 1, на поверхности исходного (необлученного) образца пьезокерамики ЦТСНВ-1, характеризуемого относительно плотной паковкой многогранных зерен пьезоэлектрического материала размером порядка $2-5\,\mu$m (рис. 1, a), после плазменного воздействия формируется явно выраженная „столбчатая“ структура с характерными размерами порядка $20\,\mu$m. Квазипериодический характер наблюдаемого рельефа

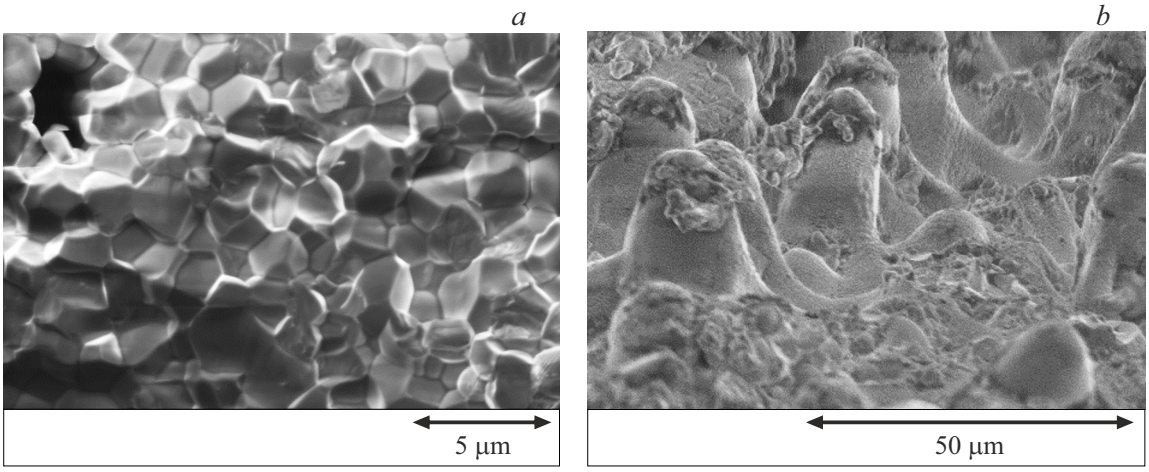

Рис. 1. СЭМ изображения микроструктуры исходной (a) и после воздействия 20 импульсов водородной плазмы (b) поверхности пьезоэлектрической керамики ЦТСНВ-1, полученные методом сканирующей электронной микроскопии.

виден на рис. 2, где приведены оптические изображения поверхности образцов керамики ЦТСНВ-1, облученных импульсными потоками гелиевой (He), водородной (H2) и аргоновой (Ar) плазмы, т.е. плазмы с существенно различающимися свойствами составляющих ее частиц. Наблюдается качественное подобие рельефа на поверхности пьезокерамики, формируемого в результате одинаковой дозы воздействия газовой плазмы различного ионного состава.

3. Теоретическая модель формирования рельефа поверхности пьезоэлектрической керамики при воздействии импульсного потока плазмы

Проанализируем процесс образования рельефа поверхности пьезоэлектрической керамики с точки зрения возникновения необратимой (пластической) деформации в результате воздействия внешних сил, при которых происходит необратимое смещение межатомных связей. Природа пластической деформации зависит от температуры, продолжительности действия нагрузки и скорости деформации. Энергия, вносимая в твердое тело высокоинтенсивными (плотными) потоками газовой плазмы расходуется на образование в его тонком поверхностном слое высокой концентрации радиационных дефектов (вакансий и межузельных атомов), что позволяет рассмотреть процесс образования рельефа поверхности в пьезоэлектрической керамике с точки зрения теории диффузионно-деформационной неустойчивости [14]. В этой теории предполагается, что при внешнем воздействии в среде происходит формирование дефектов в соответствии с некоторым нелинейным законом. Тензор механических напряжений в пьезоэлектрическом материале при генерации в нем дефектов с учетом воздействия повышенной температуры описывается выражением [25]:

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^{(0)} + C_{ijkl}(\Omega_{kl} n - \alpha_{kl} T), \tag{1}$$

где тензор $\sigma_{ij}^{(0)} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl}$ — описывает чисто упругие свойства пьезоэлектрика, C_{ijkl} — тензор его модулей упругости, Ω_{kl} — тензор, описывающий поведение активационного объем дефекта. n — концентрация дефектов, α_{kl} — тензор коэффициента теплового расширения материала пьезоэлектрика.

Одновременная зависимость тензора напряжений материала от концентрации дефектов и концентрации дефектов от температуры может приводить к развитию в нем диффузионно-деформационной неустойчивости [25], анализ которой в общем случае основывается на системе уравнений, связывающих деформацию пьезоэлектрика и процессы генерации и кинетики дефектов в нем. При рассмотрении кинетики дефектов в диффузионном приближении эту систему можно записать в виде:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{ij}^{(0)}}{\partial n x_j} + C_{ijkl}\left(\Omega_{kl}\frac{\partial n}{\partial x_j} - \alpha_{kl}\frac{\partial T}{\partial x_j}\right), \tag{2}$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_{il}\frac{\partial^2 n}{\partial x_i \partial x_j}\Delta n - \frac{1}{\tau}\left[n - n_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_b T}\right)\right] + G_N, \tag{3}$$

где ρ — плотность среды, μ_I — компоненты вектора смещения среды при деформации, D_{ij} — тензор коэффициента диффузии дефектов, τ — время релаксации дефектов, n_0 — начальная концентрация дефектов, G_N — скорость генерации дефектов в результате внешнего воздействия, E_a — активационная энергия образования дефекта, k_b — постоянная Больцмана.

Уравнение (3) предполагает, что возбуждение дефектов носит квазиравновесный характер и происходит по закону Аррениуса. Уравнения (2) и (3) следует рассматривать как нелинейную систему уравнений поскольку

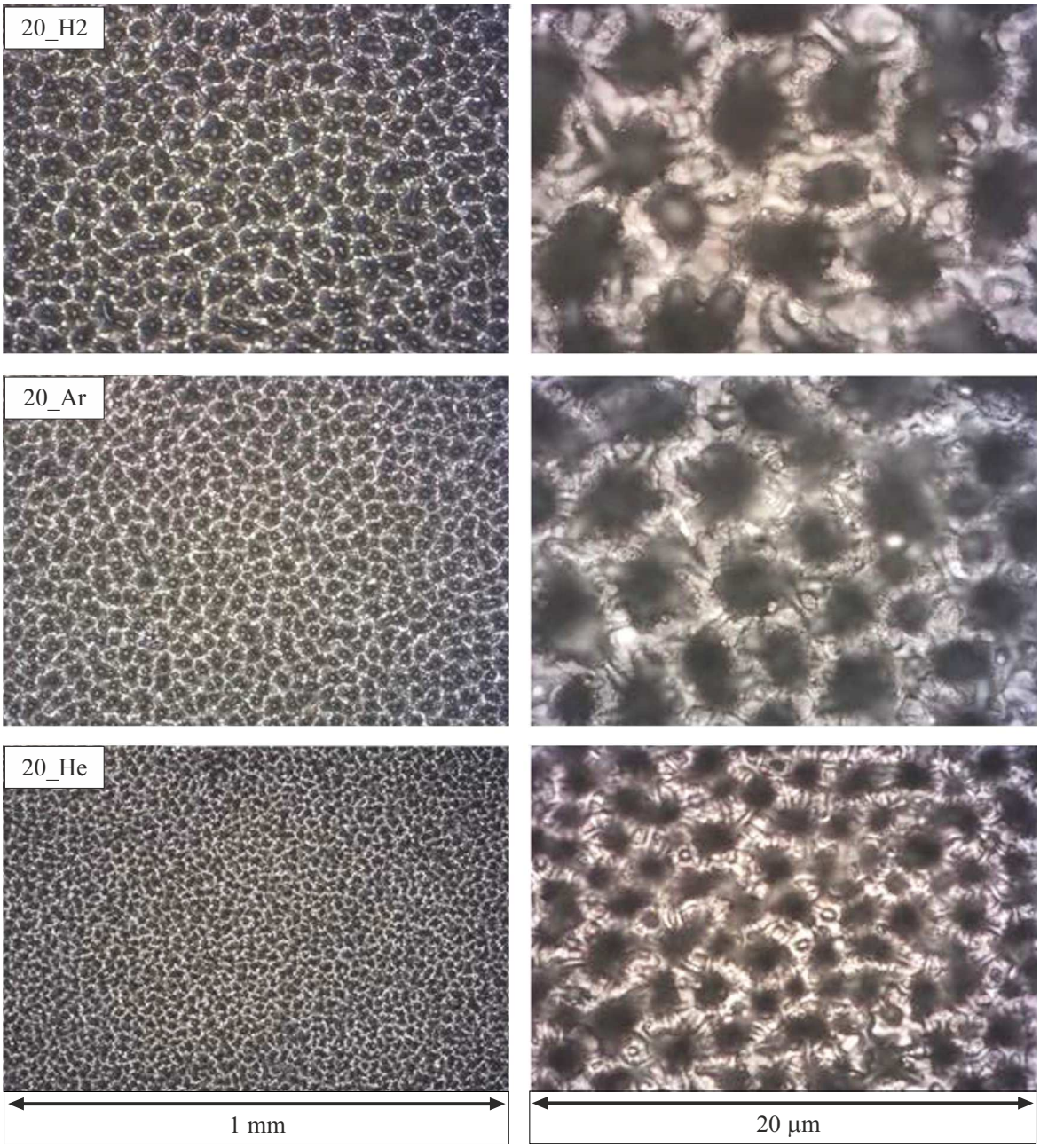

Рис. 2. Оптические изображения поверхности образцов пьезоэлектрической керамики ЦТСНВ-1 после 20 импульсов облучения потоками водородной (20 H2), гелиевой (20 He) и аргоновой (20 Ar), плазмы, полученные с различным увеличением.

генерация дефектов приводит к модуляции их активационной энергии в соответствии с соотношением [25]:

$$E_a = E_a^{(0)} + \theta_{ij} u_{ij}, \tag{4}$$

где θ_{ij} — тензор деформационного потенциала, $E_a^{(0)}$ — активационная энергия дефекта в отсутствии деформации.

Использование системы уравнений (2)–(4) позволяет выяснить условия развития в материале неустойчивостей при внешнем воздействии. Для упрощения дальнейшей оценки условий образования неустойчивости будем считать, что анизотропия материала мала, т.е. $C_{ijkl} \cong D\delta_{ik}\delta_{jl}$, $\Omega_{ij} \cong \Omega\delta_{ij}$, $D_{ij} \cong D\delta_{Ij}$, $\theta_{ij} \cong \theta\delta_{ij}$. Для анализа поведения системы будем считать, что в исходном состоянии она находится в некотором равновесном состоянии $u = u_0$, $n = n_0$ при заданной температуре и внесем в нее некоторое малое возмущение в соответствии с равенствами $u = u_0 + u_1$, $n = n_0 + n_1$, где $\mathbf{u}_1 = \mathbf{u}_\kappa e^{n+i\mathbf{kr}} + \text{k.c.}$, $n_1 = n_\kappa e^{n+i\mathbf{kr}} + \text{k.c.}$. Линеализируем систему уравнений (2)–(4) относительно малых возмущений. Тогда с учетом того, что образование дефектов с концентрацией n и активационным объемом

Ω вносит в среду деформацию Ωn, деформационную добавку к энергии активации можно преобразовать к виду $\theta_{ij}u_{ij} \cong \theta\Omega n$. Тогда из уравнения (3) получим дисперсионное уравнение:

$$\gamma = -Dk^2 - \frac{1}{\tau}\left(1 + N_0\,\frac{\theta\Omega}{k_bT}\right), \tag{5}$$

где

$$N_0 = n_0 \exp\left(-\frac{E_a^{(0)}}{k_bT}\right)$$

— начальное равновесное значение концентрации вакансий. В соответствии с уравнением (5) значения $\gamma < 0$ соответствуют устойчивому развитию системы, в то время как значения $\gamma > 0$ приводят к появлению неустойчивости. Если считать $\theta > 0$, то в соответствии с (5) для дефектов с $\Omega > 0$ система всегда развивается по устойчивому сценарию. Вместе с тем для вакансий, характеризуемых значениями $\Omega < 0$, возможно возникновение условий для развития неустойчивости. При плазменном воздействии в объеме твердых тел образуются вакансии и межузельные атомы. Последние движутся быстрее и могут выходить на поверхность или присоединяться к другим дефектам, способствуя накоплению вакансий в объеме материала [25]. В этом случае при достижении концентрации вакансий значения больше некоторого критического система перейдет в неустойчивое состояние. В соответствии с уравнением (5) для этого концентрация вакансий должна удовлетворять условию:

$$N_0 \geq N_c = \frac{k_bY}{\theta|\Omega|}\,(Dk^2\tau + 1), \tag{6}$$

где N_c — некоторое критическое значение концентрации вакансий, при которой начинается развитие неустойчивости. В соответствии с (6) при $N_0 \cong N_c$

$$k^2 = \frac{1}{D\tau}\left(n_c\,\frac{\theta|\Omega|}{k_bT} - 1\right). \tag{7}$$

Из соотношения (7) следует, что для развития неустойчивости в зоне действия импульса газовой плазмы должно выполняться условие $N_c\,\frac{\theta|\Omega|}{k_bT} \geq 1$. Значения параметров θ и Ω специфичны для конкретного пьезоэлектрического материала и в литературе не приводятся. Проведем численные оценки значений критической концентрации вакансий, используя характерные значения $\theta \approx 10\,\mathrm{eV}$ [14,26] и $\Omega \approx 10^{-23}\,\mathrm{cm}^3$ [27]. Расчеты показывают, что при температуре $T \approx 10^3\,\mathrm{K}$ условие развития деформации будет реализовано при превышении концентрацией вакансий значения $N_c = \frac{k_bT}{\theta|\Omega|} \approx 10^{21}\,\mathrm{cm}^{-3}$, что является вполне достижимой величиной, учитывая что равновесная концентрации вакансий для пьезоэлектрических ЦТС керамик составляет $\sim 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ [4]. Значения концентрации вакансий $N_0 \geq N_c$ соответствуют величинам деформации материала керамики 10^{-3}–10^{-2}, который близок к критическому уровню возникновения пластических деформаций. Подобные деформации реализуются в приповерхностной области керамики, в которой достигаются наибольшие значения температуры.

Очевидно, что физические параметры зерен керамики имеют определенный разброс, поэтому при первых импульсах плазмы неустойчивость будет развиваться в зернах с наименьшим значением N_c. В условиях быстрого охлаждения поверхности часть образованных точечных дефектов не успевает перейти в равновесное состояние и в поверхностном слое появятся дополнительные замороженные неравновесные вакансии. При поступлении последующих импульсов плазмы по мере накопления вакансий рельеф поверхности будет образовываться и вблизи других зерен.

Для качественного объяснения механизма образования рельефа и оценки его количественных характеристик рассмотрим более подробно поведение во времени объемной силы, входящей в уравнение движения (2) и действующей в направлении перпендикулярном поверхности. В соответствии с правой частью уравнения (2) объемная сила состоит из двух составляющих — концентрационной и тепловой (термоупругой). На стадии действия плазменного импульса температура поверхности керамики повышается и концентрация вакансий растет. В этом случае направления действия обоих сил в приповерхностном слое керамики совпадают и способствуют ее подъему. При этом поверхность в зоне неустойчивости будет испытывать ускоренное движение. После окончания импульса поверхность по-прежнему останется горячей, однако, начнет быстро охлаждаться за счет радиационного механизма. В этих условиях градиент температура вблизи поверхности изменит знак, а знак градиента концентрации останется прежним. В результате термоупругая составляющая силы будет противодействовать силе, обусловленной градиентом концентрации вакансий. В определенный момент времени эти две силы скомпенсируют друг друга и ускоренное движение поверхности прекратится. Если считать, что развитие неустойчивости прекращается при равенстве этих сил в некоторый момент $t = t_0$, то характерный размер неоднородности рельефа можно оценить из условия:

$$|\Omega|\,\frac{\partial n}{\partial z}\bigg|_{t=t_0} \approx \alpha_T\,\left|\frac{\partial T}{\partial z}\right|\bigg|_{t-t_0}, \tag{8}$$

где α_T — коэффициент теплового расширения керамики (ось z направлена перпендикулярно поверхности).

Будем считать, что основное падение концентрации вакансий происходит на расстоянии L, соизмеримом с размером неоднородности, а основное изменение температуры в поверхностном слое происходит на диффузионной глубине проникновения тепловой волны $L_D = \sqrt{\chi\tau}$, где χ — коэффициент температуропроводности, τ — длительность импульса теплового воздействия. Выражение (8) может быть преобразовано к виду

$$|\Omega|\,\frac{\Delta N_0}{L} \approx \alpha_T\,\frac{\Delta T}{L_D},$$

из которого можно оценить характерный размер неоднородностей

$$L \approx \sqrt{\chi\tau} \cdot |\Omega| \frac{N_0}{\alpha_T \Delta T}, \quad (9)$$

При длительности импульса воздействия $20\,\mu$s, приводящего к разогреву поверхности $\Delta T \approx 10^3$ K, росту концентрации вакансий до значений $N_c \approx 10^{21}\,\mathrm{cm}^{-3}$ и используя типичные для ЦТС-керамик значения коэффициентов температуропроводности $5 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{m}^2/\mathrm{s}$ [28] и теплового расширения при высокой температуре $\alpha_T = 8 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$ [29], получаем для характерного размера неоднородности величину $L \approx 4\,\mu$m.

Выражение (9) дает функциональную связь размера неоднородностей с характеристиками пьезокерамического материала (ω, χ, α_T) и плазменного воздействия $(\tau, \Delta N_c, \Delta T)$. Значение $L \approx 4\,\mu$m для концентрации вакансий $N_0 = N_c \approx 10^{21}\,\mathrm{m}^{-3}$ хорошо согласуется со средним размером зерна керамики $5\,\mu$m (рис. 1, *a*), но в 3–5 раз меньше размеров неоднородностей, наблюдаемых в эксперименте и представленных на рис. 1, *b*) и рис. 2. При этом из (9) следует, что превышение значения концентрации дефектов на поверхности облучаемого образца N_0 критической концентрации N_c всего в 3–5 раз позволяет не только согласовать теоретические оценки с экспериментальными, но и объяснить наблюдаемое различие в структуре поверхности различными механизмами дефектообразования при облучении плазмой с отличающимся составом частиц.

4. Анализ изменения состояния поляризации пьезоэлектрической керамики при воздействии импульсного потока плазмы

Нестационарные деформации в поверхностном слое образца пьезокерамики во время импульса плазменного воздействия приводят к возбуждению акустических импульсов в его объеме, то есть генерации постепенно затухающих акустических волн с широким набором частот. Наличие пьезоэлектрического эффекта в свою очередь приведет к возбуждению в нем переменного электрического поля с последовательно уменьшающейся амплитудой. При рассматриваемом уровне деформаций 10^{-3}–10^{-2} и достаточно высоких значениях пьезоэлектрических модулей (в частности, для рассматриваемых керамик ЦТСНВ-1 и ЦТС-19 $d_{33} \approx 300 \cdot 10^{-12}$ K/N) амплитуда колебаний электрического поля может достигать значений 6 MV/m, что близко к верхней границе (10 MV/m) локальных полей деполяризации сегнетоэлектрических материалов [4] и может вызвать постепенную деполяризацию образцов керамики с увеличением числа импульсов плазменного воздействия. Явление деполяризации пьезокерамического материала после приложения нескольких циклов переменного поля с последовательно уменьшающейся амплитудой от 20 до 2 MV/m за десять шагов анализируется в работе [30] на основе концепции модели Прейзаха (Preisach dipolar unit model), центральным моментом которой является предположение о наличии распределения полей переключения для зерен керамики с различной начальной поляризацией. В этой связи значительный интерес представляет анализ изменения состояния поляризации после воздействия плазменных импульсов. Микроскопические модели усталости пьезоэлектрических материалов [31,32] показали, что именно накопление дефектов кислородных вакансий в сегнетоэлектрических материалах структуры перовскита под действием циклического электрического поля позволяют объяснить большинство наблюдаемых особенностей старения пьезокерамических материалов [4].

Для исследования состояния поляризации образцов был использован экспериментальный метод, основанный на пироэлектрическом эффекте — возникновении электрического заряда на поверхности поляризованного пьезокерамического образца при изменении его температуры, известный в литературе как „Laser Intensity Modulation Method“ (LIMM) [33]. Теоретическое обоснование метода и его практической реализации приведены в работах [34,35]. Нагревая поверхность образца с помощью модулированного по мощности лазерного излучения и изменяя частоту модуляции, f, можно получить данные о распределении поляризации по толщине образца пьезокерамики в пределах глубины проникновения тепловой волны, определяемой соотношением $L_D = \sqrt{\chi/\pi f}$, где χ — коэффициент температуропроводности. В эксперименте использовался полупроводниковый лазер с длиной волны излучения $0.68\,\mu$m и максимальной мощностью излучения 5 mW. Частота модуляции излучения лазера изменялась от 0.5 Hz до 150 kHz, что при значении $\chi = 5 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{m}^2/\mathrm{s}$ позволяет анализировать состояние поляризации образца в толщине слоя от $1\,\mu$m до 0.5 mm (отсчет идет в направлении от нагреваемой поверхности) и сравнить характер распределения поляризации по толщине с облученной и необлученной поверхностей образца (толщины образцов не превышали 1 mm при диаметре 10 mm, на обе поверхности образцов наносились электроды).

На рис. 3 представлены зависимости пироэлектрического отклика (амплитуды гармонического напряжения, пропорционального изменению заряда на электроде образца, обусловленного поляризацией нагреваемого объема) от глубины проникновения тепловой волны для необлученного образца ЦТС-19 и образцов после воздействия различного количества импульсов водородной плазмы.

Отчетливо видно возникновение деполяризованного слоя в приповерхностной области образцов пьезокерамики со стороны воздействия плазменной струи. Глубина деполяризованного слоя не превышает $10\,\mu$m для всех облученных образцов вплоть до 70 импульсов плазменного воздействия. При этом после первых 10 импульсов наблюдалось определенное восстановление приповерхностных поляризационных свойств ке-

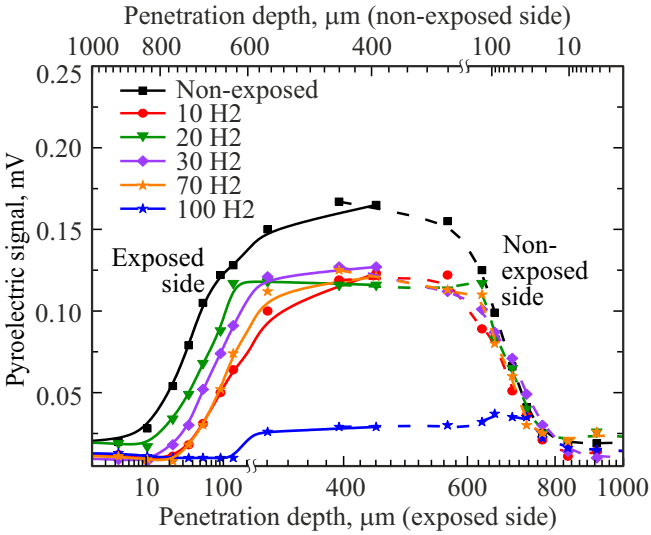

Рис. 3. Пироэлектрические отклики образцов ЦТС-19 в зависимости от глубины проникновения тепловой волны для необлученного образца (non-exposed) и образцов после воздействия 10 (10 H2), 20 (20 H2), 30 (30 H2),70 (70 H2) и 100 (100 H2) импульсов водородной плазмы с тепловым фактором потока $F_{\mathrm{HF}} = 20\,\mathrm{MW}/(\mathrm{m}^2 \cdot \sqrt{s})$.

рамики. В объеме керамики при первых импульсах происходило уменьшение начальной поляризации примерно на 20 % после чего поляризация объема керамики оставалась практически неизменной при последующих нескольких десятков импульсов. Наблюдаемый эффект стабилизации пироэлектрического отклика после 20 импульсов воздействия совпадает с аналогичным эффектом „восстановления“ и стабилизации основных параметров пьезокерамики при воздействия водородной и гелиевой плазмы вплоть до 70 импульсов, впервые обнаруженном в работе [21]. Резкое уменьшение объемной поляризации керамики наблюдалось при количестве импульсов около ста. Подобное поведение объемных пьезоэлектрических свойств ЦТС керамики в зависимости от количества плазменных импульсов хорошо согласуется с рассмотренной выше моделью Прейзаха и свидетельствует о ее достаточно высоком качестве, обусловленным малым разбросом углов поляризации отдельных зерен.

Результаты, представленные на рис. 1–3, получены для промышленных образцов ЦТС-пьезокерамики изготовленных по стандартной технологи предприятия „Аврора-Элма“, однако, нами были исследованы и другие типы керамик, в том числе пористой сегнетопьезокерамики типа ПКР-1 (образцы предоставлены Центром перспективных разработок Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия), по соотношению основных компонент близкой по составу к ЦТС-19 и ЦТСНВ-1. Отличительной особенностью пористой пьезокерамики ПКР-1 (20 % пористости) является случайное распределение неправильной формы пор, имеющих размеры от 10 до 30 μm в пьезокерамическом каркасе плотно упакованных зерен правильной многогранной формы размером 2–5 μm [36], совпадающем по своим характеристикам с рассмотренной выше плотной керамикой ЦТСНВ-1 (рис. 1, *a*). На рис. 4 представлены оптические изображения участка поверхности образца пьезокерамики ПКР-1 после облучения 20 импульсами водородной плазмы.

Отчетливо видно наложение двух структур формируемого рельефа, обладающих различным характерным пространственным масштабом. Очевидно, что наличие в материале пор и любых иных протяженных дефектов означает его неоднородность на масштабах порядка размеров таких дефектов. Для образцов пьезокерамики ПКР-1 таким образом следует ожидать анизотропию на

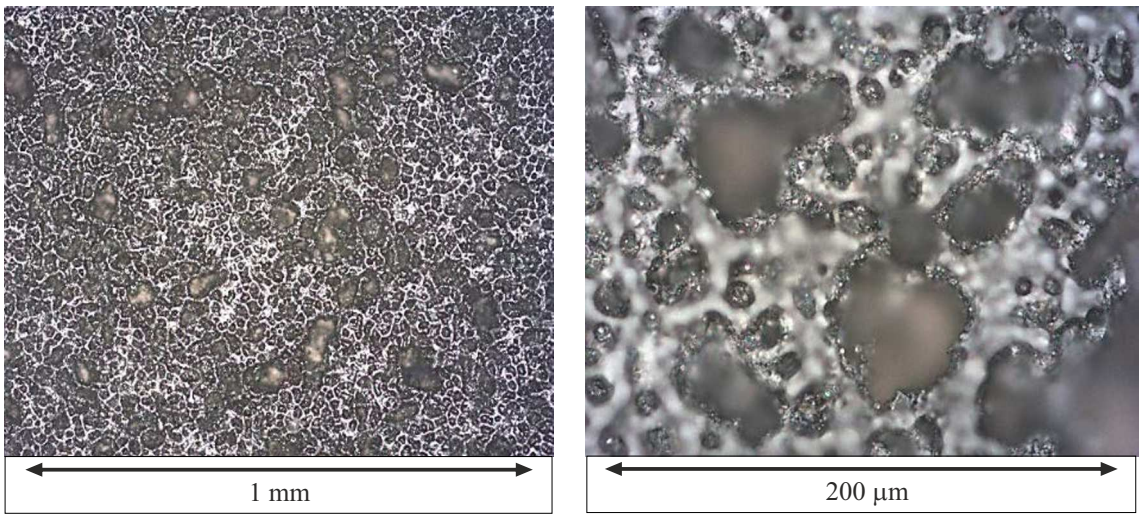

Рис. 4. Оптические изображения участка поверхности образца пористой пьезокерамики ПКР-1 (20 % пористости) после облучения 20 импульсами водородной плазмы (фактор тепловой нагрузки $F_{\mathrm{HF}} \approx 20\,\mathrm{MW}/(\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{s}^{1/2})$).

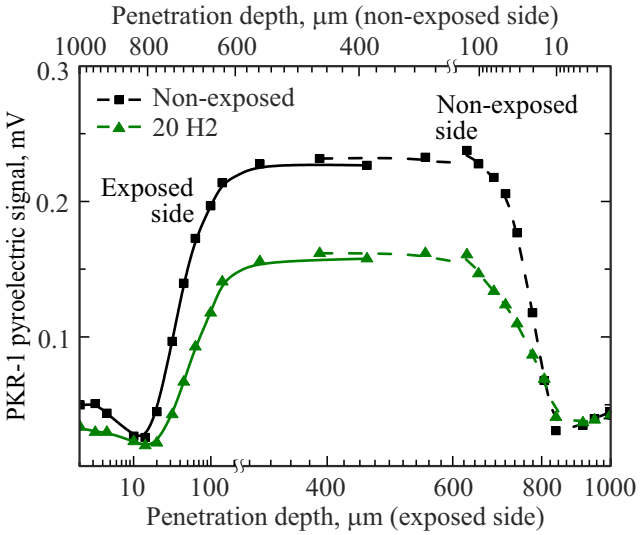

Рис. 5. Пироэлектрические отклики пористой пьезокерамики ПКР-1 в зависимости от глубины проникновения тепловой волны для необлученного образца (non-exposed) и после воздействия 20 (20 H2) импульсов водородной плазмы с тепловым фактором потока $F_{\mathrm{HF}} = 20\,\mathrm{MW}/(\mathrm{m}^2 \cdot \sqrt{s})$.

масштабах до $\sim 50\,\mu$m, что соответствует толщинам приповерхностных слоев, в которых наблюдаются видимые изменения структуры материала, т.е. глубинам нагрев до температур, вызывающих генерацию достаточного для возникновения неустойчивости количества вакансий. Поскольку приведенная модель рассматривает развитие неустойчивости в приближении практически изотропного материала, ее использование для анизотропных материалов строго говоря не является корректным. Однако, если неоднородность материала носит „примесный“ характер, т.е. процент объема занимаемый протяженным дефектами является малым, то стоит ожидать схожего развития неустойчивости, и соответственно аналогичного изотропному материалу масштаба формируемого на поверхности рельефа. Это подтверждается образованием после воздействия плазмы на поверхности керамики ПКР-1 рельефа с характерным масштабом неоднородности $\sim 30\,\mu$m, аналогичного образцам керамики ЦТС-19 и ЦТСНВ-1 с плотной паковкой зерна такого же размера.

При этом наблюдаемая структура меньшего масштаба вероятно связана с анизотропией материала, и может быть описана в рамках дополнительных членов в рассматриваемой модели, что, однако, лежит за рамками настоящей работы. При этом стоит отметить, что наличие нескольких характерных масштабов неоднородности поверхности материала после плазменного воздействия может служить признаком сильной неравномерности в распределении дефектов в материале или отклонения его физических параметров от заявленных, т.е. признаком отличия/нарушения в технологии изготовления.

На рис. 5 представлены результаты экспериментального исследования характера распределения поляризации по объему образца пористой пьезокерамики до и после воздействия 20 импульсов водородной плазмы. Для экспериментов использовался LIMM-метод, расчеты выполнены с учетом параметров пьезокерамики ПКР-1, приведенных в [36,37]. Как и в случае плотной пьезокерамики ЦТС-19 (рис. 3), со стороны плазменного воздействия наблюдается формирование деполяризованного слоя толщиной $\approx 10\,\mu$m. При этом при одинаковом количестве импульсов воздействии водородной плазмы (20 импульсов) в пористой керамике наблюдается более сильное снижение объемной поляризации (более чем на 30 %) по сравнению с образцом ЦТС-19, что, по-видимому, связано с уменьшением коэрцитивного поля, обусловленного микроструктурой пористой пьезокерамики [36]. Это приводит к ускорению процесса деполяризации пьезокерамического материала при циклическом приложении переменного поля, возникающего в результате возбуждения импульсами плазмы упругих волн в его объеме при сопоставимых уровнях деформации и величины пьезоэлектрического модуля.

5. Заключение

Показано, что диффузионно-деформационная модель развития неустойчивого состояния кристаллического пьезокерамического материала под действием высокоэнергетической плазменной нагрузки позволяет объяснить природу и провести количественные оценки уровня упругих и пластических деформаций, формирующих самоорганизующиеся структуры с характерными размерами $5-20\,\mu$m на поверхности пьезоэлектрической керамики и приводящих к снижению ее объемных поляризационных свойств. Полученные количественные оценки хорошо согласуются с экспериментальными данными для плотных пьезоэлектрических керамик ЦТСНВ-1 и ЦТС-19, что подтверждает возможность применения плазменных технологий для изготовления перспективных пьезокерамических материалов с технологически регулируемой микроструктурой.

На примере пористой пьезокерамики ПКР-1 показано, что предлагаемая модель может быть использована для анализа распределения дефектов в керамических материалах, выполненных по различным технологиям, и прогнозировать динамику развития дефектной структуры материала под действием внешней тепловой нагрузки, что представляет значительный фундаментальный интерес для уточнения физических механизмов усталости и старения различных пьезоэлектрических материалов.

Благодарности

Авторы благодарят А.В. Анкудинова и А.В. Нащекина (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН) за оптические и электронно-микроскопические исследования, выполненные на оборудовании федерального ЦКП „Материаловедение и

диагностика в передовых технологиях“ и Н.А. Швецову (Центр перспективных разработок Южного федерального университета) за предоставление образцов пористой пьезокерамики.

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. Advanced piezoelectric materials. Science and Technology (Second Edition). Woodhead Publishing (2017). 830 p.
[2] А.Е. Панич. Физические основы приборостроения **8**, *1* (31), 30 (2019).
[3] А.Ю. Малыхин, Л.А. Дыкина, Е.А. Панич. Российский химический журнал **64**, *3*, 97 (2020).
[4] J.A. Genenko, J. Glaum, M.J. Hoffmann, K. Albe. Mater. Sci. Eng. B **192**, 52 (2015).
[5] E. Mercadelli, C. Galasi. IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec. Freq. Contr. **68**, *2*, 217 (2021).
[6] A.N. Rybyanets, I.A. Shvetsov, N.A. Shvetsova, M.A. Marakhovsky, N.A. Kolpacheva. J. Adv. Dielectr. **15**, *4*, 2540001 (2025).
[7] N. Shen, Q. Liao, Y. Liao, R. Li, Y. Zhang, S. Song, Y. Song, C. Zhu, L. Qin. Coatings **15**, *1*, 51 (2025).
[8] X. Feng, H. Tao, S. Yang, C. Liu, C. Wei, Y. Wang, H. Zhao, S. Yao, Z. Cheng, Adv. Mater. Technol. **10**, *16*, 240220710 (2025).
[9] N. Curry, M. Leitner, K. Körner. Coatings **10**, *10*, 957 (2020).
[10] O. Aranke, M. Gupta, N. Markocsan, Xin-Hai Li, B. Kjellman. J. Therm. Spray. Tech. **28**, 198 (2019).
[11] S. Tao, J. Yang, W. Li, F. Shao, X. Zhong, H. Zhao, Y. Zhuang, J. Ni, S. Tao, K. Yang. Coatings. **10**, *9*, 894 (2020).
[12] X. Yan, P. Zhai, C. Yang, S. Zhao, S. Nan, P. Hu, T. Zhang, Q. Chen, L. Xu, Z. Li, J. Liu. Appl. Phys. Lett. **125**, *4*, 042103 (2024).
[13] С.А. Ахманов, В.И. Емельянов, Н.И. Коротеев, В.Н. Семиногов. УФН **147**, 675 (1985).
[14] Ф.Х. Мирзоев, В.Я. Панченко, Л.А. Шелепин. УФН **166**, *1*, 3 (1996).
[15] С.И. Кудряшов, Н.А. Смирнов, Н.И. Буслеев, П.П. Пахольчук, М.С. Ковалев, М.А. Тархов, Г.Х. Султанова, И.В. Красногоров. Письма в ЖЭТФ **121**, *9*, 711 (2025).
[16] А.А. Борматов, В.М. Кожевин, С.А. Гуревич. ЖТФ **91**, *5*, 721 (2021).
[17] В.М. Кожевин, М.В. Горохов, А.А. Борматов. Письма в ЖТФ **43**, *14*, 72 (2017).
[18] R.M. Bradley, D.A. Pearson. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **551**, 165345 (2024).
[19] E.E. Mukhin, V.M. Nelyubov, V.A. Yukish, E.P. Smirnova, V.A. Solovei, N.K. Kalinina, V.G. Nagaitsev, M.F. Valishin, A.R. Belozerova, S.A. Enin, A.A. Borisov, N.A. Deryabina, V.I. Khripunov, D.V. Portnov, N.A. Babinov, D.V. Dokhtarenko, I.A. Khodunov, V.N. Klimov, A.G. Razdobarin, S.E. Alexandrov, D.I. Elets, A.N. Bazhenov, I.M. Bukreev, An.P. Chernakov, A.M. Dmitriev, Y.G. Ibragimova, A.N. Koval, G.S. Kurskiev, A.E. Litvinov, K.O. Nikolaenko, D.S. Samsonov, V.A. Senichenkov, R.S. Smirnov, S.Y. Tolstyakov, I.B. Tereschenko, L.A. Varshavchik, N.S. Zhiltsov, A.N. Mokeev, P.V. Chernakov, P. Andrew, M. Kempenaars. Fusion Eng. Des. **176**, *9*, 113017 (2022).
[20] Г.Ю. Сотникова, А.В. Воронин, В.Ю. Горяинов, Н.В. Зайцева, В.Н. Климов, А.В. Нащекин, Р.С. Пассет, А.В. Сотников. Письма в ЖТФ **50**, *3*, 25 (2024).
[21] G.Y. Sotnikova, A.V. Ankudinov, A.V. Voronin, G.A. Gavrilov, A.L. Glazov, V.Yu. Goryainov, N.V. Zaitseva, A.V. Nashchekin, R.S. Passet, A.A. Vorob‘ev, A.V. Sotnikov. Ceramics **7**, *4*, 1695 (2024).
[22] В.Ю. Тополов, А.Е. Панич. Электронный научный журнал „Исследовано в России“ 8 (2008).
[23] А.В. Воронин, В.Ю. Горяинов, В.К. Гусев. ЖТФ **90**, *6*, 1028 (2020).
[24] Г.Ю. Сотникова, С.Е. Александров, Г.А. Гаврилов. Успехи прикладной физики **10**, *4*, 389 (2022).
[25] А.М. Косевич. Физическая механика реальных кристаллов. Наукова думка, Киев (1981). 328 с.
[26] А.А. Скворцов, О.В. Литвиненко, А.М. Орлов. ФТП **37**, *1*, 17 (2003).
[27] А.Л. Глазов, К.Л. Муратиков. ФТТ **66**, *36*, 359 (2024).
[28] H.N. Shekhani, E.A. Gurdal, L. Ganapatibhotla, J.K. Maranas, R. Staut, K. Uchino. Material Science **3**, *1*, 10 (2020).
[29] С.Н. Каллаев, Г.Г. Гаджиев, И.К. Камилов, З.М. Омаров, С.А. Садыков. Известия РАН, Сер. физ. **68**, *7*, 979 (2004).
[30] K.W. Kwok, M.K. Cheung, H.L.W. Chan, C.L. Choy. J. Appl. Phys. **101**, 054108 (2007).
[31] A.K. Tagantsev, I. Stolichnov, E. Colla, N. Setter. J. Appl. Phys. **90**, 1387 (2001).
[32] Q. Huang, Z. Chen, M.J. Cabral, F. Wang, Sh. Zhang, F. Li, Y. Li, Simon P. Ringer, H. Luo, Yiu-Wing Mai, X. Liao. Nat. Commun. **12**, 2095 (2021).
[33] S.B. Lang. Ferroelectrics **118**, *1*, 343 (1991).
[34] S. Biryukov, A. Sotnikov, M. Weihnacht. Ferroelectrics **185**, *1*, 281 (1996).
[35] G.Y. Sotnikova, G.A. Gavrilov, A.A. Kapralov, K.L. Muratikov, E.P. Smirnova. Rev. Sci. Instr. **91**, *1*, 015119 (2020).
[36] N.A. Shvetsova, I.A. Shvetsov, M.A. Lugovaya, E.I. Petrova, A.N. Rybyanets. J. Adv. Dielectr. **12**, *2*, 2160006 (2022).
[37] N.A. Shvetsova, I.A. Shvetsov, E.I. Petrova, A.V. Nasedkin, A.N. Rybyanets. In: *Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications. Springer Proceedings in Materials*. Vol. 20. Springer Nature, Switzerland (2023). P. 175.

Редактор Ю.Э. Китаев