

УДК 538.935:538.975

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ПЬЕЗОКЕРАМИКЕ В ОБЛАСТИ СЛАБЫХ ПОСТОЯННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

© 2023 г. И. А. Швецов¹ *, Н. А. Швецова¹, Е. И. Петрова¹, Д. И. Макарьев¹, А. Н. Рыбьянец¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
"Южный федеральный университет", Научно-исследовательский институт физики, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: wbeg@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Изучены процессы пьезоэлектрической релаксации, происходящие в пьезоэлектрической керамике при воздействии слабых постоянных электрических полей. Прецизионные измерения пьезорезонансных спектров сегнетоэлектрической керамики системы ЦТС при различных направлениях приложенного постоянного электрического поля и поляризации были выполнены с использованием метода и программы анализа пьезоэлектрического резонанса для радиальной и толщинной резонансных мод колебаний пьезокерамических дисков. Выполнен качественный анализ временных зависимостей действительных и мнимых частей пьезоэлектрических постоянных исследованных пьезокерамических дисков, полученных в результате математической обработки последовательно измеренных пьезорезонансных спектров, и предложена физическая интерпретация результатов.

DOI: 10.31857/S0367676523702381, EDN: JYYADP

ВВЕДЕНИЕ

Исследование переходных процессов и релаксационных явлений в сегнетоэлектрической керамике и кристаллах при внешних воздействиях чрезвычайно важно, как для оценки свойств материалов, так и для практического использования этих материалов [1]. Исследование зависимостей упругих, пьезоэлектрических и электромеханических параметров сегнетоэлектрической керамики от внешнего электрического поля является сложной и неоднозначной задачей из-за временных изменений параметров, вызванных релаксационными процессами (трансформация объемного заряда, доменно-ориентационные процессы и т.д.). Стандартные методы, используемые для определения электрофизических параметров пьезоэлектриков [2, 3] непригодны для изучения релаксационных процессов, происходящих в сегнетоэлектрической керамике при воздействии внешних факторов. С другой стороны, для изучения доменной структуры и релаксационных процессов в сегнетоэлектрических материалах могут быть использованы современные ультразвуковые методы, а также электронная (СЭМ) и атомно-силовая микроскопия (АСМ) [3–5]. Однако эти методы терпят очевидную неудачу при изучении переходных процессов и релаксационных явлений в сегнетоэлектрической керамике под действием слабых постоянных электрических полей. Кроме того, эти методы не позволяют оценить комплексные параметры сегне-

токерамики, ответственные за несинфазный отклик материала на внешние воздействия. В наших предыдущих работах [6, 7] был описан новый автоматический метод изучения переходных и релаксационных процессов в сегнетоэлектрической керамике при воздействии внешних факторов. Последовательные измерения и анализ пьезорезонансных спектров для радиальной моды колебаний тонких пьезокерамических дисков позволили исследовать зависимости действительной и мнимой частей комплексных диэлектрических и электромеханических параметров сегнетоэлектрической керамики от времени под действием слабых постоянных электрических полей.

В данной работе исследованы процессы пьезоэлектрической релаксации, происходящие в пьезокерамике при воздействии слабого постоянного электрического поля. Прецизионные измерения пьезорезонансных спектров пьезокерамических элементов системы ЦТС при различных направлениях постоянного электрического поля и поляризации были выполнены с использованием метода и программы анализа пьезоэлектрического резонанса (PRAP) [8–10] для толщинной и радиальной мод колебаний тонких пьезокерамических дисков. Временные зависимости комплексных пьезоэлектрических параметров пьезокерамических элементов были получены в результате обработки последовательно измеренных пьезорезонансных спектров.

Стандарт IEEE по пьезоэлектричеству (1987) [2] рассматривает все свойства материала как действительные, оценивая механические и электрические потери независимо с использованием величин механической добротности Q_M и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$. Потери для коэффициента электромеханической связи полагаются равными нулю. Это приемлемо для пьезоэлектрических материалов с низкими потерями, таких как ЦТС, но может привести к значительным ошибкам, когда материалы имеют большие потери. В реальных материалах комплексный импеданс является результатом комплексных свойств материала [11].

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Программа PRAP [10], использованная в данной работе, анализирует импедансные спектры для определения комплексных свойств материалов и их зависимости от электрического поля. В этом программном обеспечении используется обобщенная форма метода Смита [12] для определения свойств пьезоматериалов для произвольного типа резонансных колебаний и метод обобщенных соотношений для радиальной моды [13], действительный для материалов с любой механической добротностью Q_M . Прецизионные измерения и анализ пьезорезонансных спектров для толщинной моды и радиальной мод колебаний тонких пьезокерамических дисков при постоянном поле проводились с помощью импеданс анализатора Agilent 4294A с интегрированным модулем постоянного напряжения (± 40 В). Измерения проводились в области слабых постоянных электрических полей, много меньших коэрцитивного поля. Модуль сбора данных PRAP для временного сканирования в постоянном электрическом поле использовался для получения и анализа спектров пьезоэлектрического резонанса.

Объектом исследования была выбрана сегнетомягкая пьезокерамика ПКР-1 состава $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$ [14, 15]. Этот состав относится к ромбоэдрической границе морфотропной области и характеризуется низким коэрцитивным полем ($E_C = 7.5$ кВ/см на частоте 50 Гц) и наличием как 90° - и 180° -ных тетрагональных, так и 71° -, 109° -, и 180° -ных ромбоэдрических доменов [14]. Для измерений использовались диски диаметром 6 мм и толщиной 0.21 мм из пьезокерамики, полученной методом горячего прессования. Пьезокерамические элементы предварительно поляризовались на воздухе при нагревании выше температуры Кюри ($\sim 340^\circ\text{C}$) путем приложения к воженным серебряным электродам постоянного электрического поля (~ 1 кВ/мм) с последующим охлаждением до комнатной температуры в течение 60 с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 показан пример последовательных пьезорезонансных спектров (зависимости импеданса и фазы от частоты), измеренных для толщинной моды колебаний пьезокерамического диска со временем выборки 3 с. Последовательные измерения и обработка пьезорезонансных спектров с заданным временем выборки при воздействии постоянного электрического поля с помощью программы PRAP позволили получить временные зависимости соответствующих комплексных параметров экспериментальных образцов, обусловленные доменно-ориентационными и релаксационными процессами в сегнетоэлектрической керамике.

Мнимые и действительные части электромеханических параметров исследуемой пьезоэлектрической керамики, полученные с помощью анализа пьезорезонансных спектров, измеренных для толщинной моды колебаний до приложения постоянного электрического поля, приведены в табл. 1. Резонансная частота толщинной моды колебаний пьезокерамического диска составляла 11.3 МГц. Приведенные в таблице параметры использованы для расчета и анализа пьезоконстанты деформации h_{33} :

$$h_{33} = \frac{e_{33}}{\epsilon_{33}^S} = \frac{2d_{31}C_{13}^E + d_{33}C_{33}^E}{\epsilon_{33}^S},$$

где e_{33} — пьезоконстанта механического напряжения, ϵ_{33}^S — диэлектрическая проницаемость механически зажатою образца, d_{31} — поперечный пьезоэлектрический модуль, d_{33} — продольный пьезоэлектрический модуль, C_{13}^E , C_{33}^E — компоненты тензора модулей упругости при постоянном электрическом поле.

Примеры временных зависимостей действительной h_{33}' и мнимой h_{33}'' частей пьезоконстанты деформации h_{33} , определяющей величину напряженности электрического поля при единичной деформации пьезоэлемента, полученные в результате анализа последовательных пьезорезонансных спектров под действием постоянного электрического поля различной полярности $E = \pm 200$ В/мм, показаны на рис. 2. Воздействие на предварительно поляризованные в сильном электрическом поле пьезокерамические образцы слабых постоянных электрических полей может приводить лишь к незначительным вариациям пьезоэлектрических постоянных пьезокерамики. В общем случае дополнительная поляризация предварительно поляризованной пьезоэлектрической керамики должна приводить к росту пьезоэлектрической константы h_{33}' , а его частичная деполяризация — к уменьшению. Эти изменения зависят от направления приложенного электрического поля и

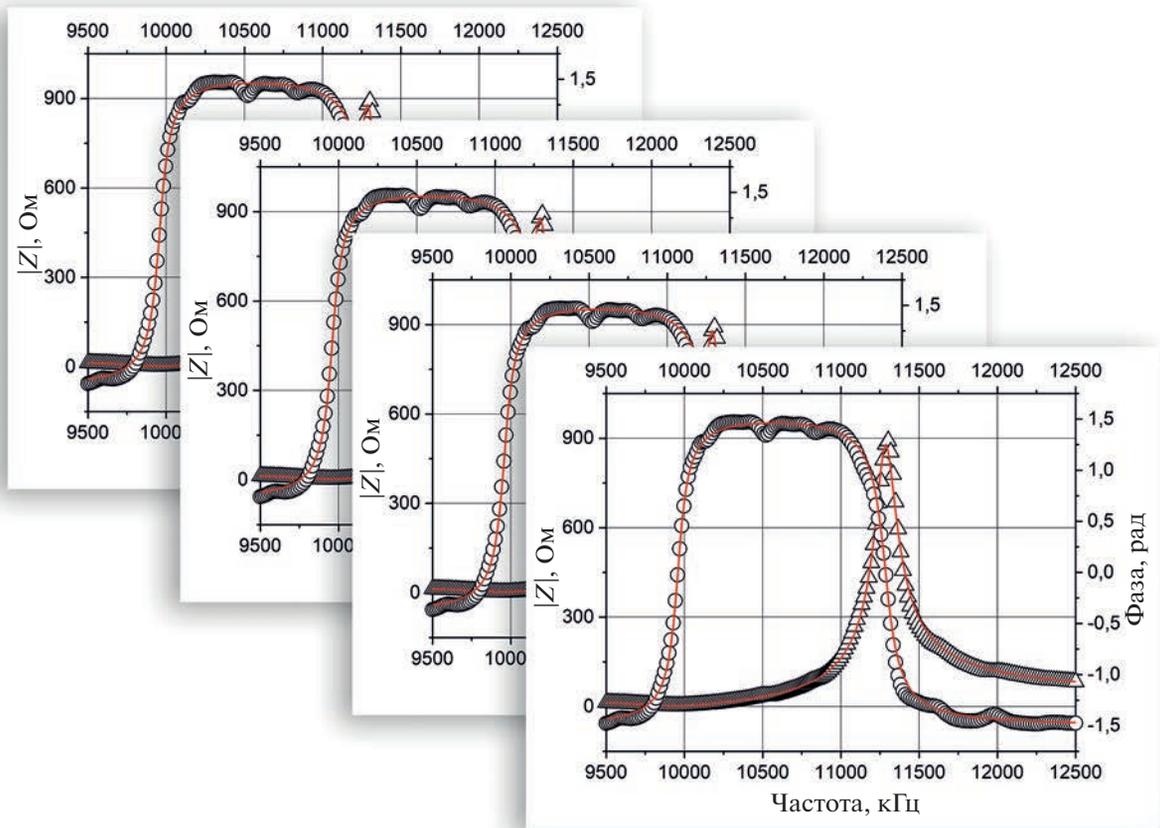


Рис. 1. Последовательные импедансные спектры и аппроксимации PRAP, измеренные для толщинной моды колебаний тонкого пьезокерамического диска.

определяются обратимыми поворотами 90°-ных тетрагональных и 71°-, 109°-ных ромбоэдрических доменов, а также движением носителей объемного заряда в пьезокерамике [15, 16].

При подаче положительного электрического поля E , направления остаточной поляризации

пьезокерамики P и поля E совпадают. Действительная часть пьезоэлектрической константы h_{33}^S резко возрастает в течение приблизительно 20 с (рис. 2а) за счет дополнительной поляризации пьезоэлектрической керамики в результате обратимых 90°-, 109°- и 71°-ных доменных переори-

Таблица 1. Комплексные электромеханические параметры пьезокерамики ПКР-1, при нулевом постоянном электрическом поле, измеренные на толщинной моде

Коэффициент электромеханической связи		Диэлектрическая проницаемость	
k_t^I	k_t^{II}	$\epsilon_{33}^S/\epsilon_0$	$\epsilon_{33}^{S//}/\epsilon_0$
0.51	$4.86 \cdot 10^{-5}$	242.9	11.8
Модули упругости при постоянной индукции D		Модули упругости при постоянном электрическом поле E	
$C_{33}^D, \text{Н/м}^2$	$C_{33}^{D//}, \text{Н/м}^2$	$C_{33}^E, \text{Н/м}^2$	$C_{33}^{E//}, \text{Н/м}^2$
$1.80 \cdot 10^{11}$	$2.16 \cdot 10^9$	$1.32 \cdot 10^{11}$	$1.60 \cdot 10^9$
Пьезоконстанты			
$e_{33}^I, \text{Кл/м}^2$	$e_{33}^{II}, \text{Кл/м}^2$	$h_{33}^S, \text{В/м}$	$h_{33}^{S//}, \text{В/м}$
10.09	0.185	$4.69 \cdot 10^9$	$1.42 \cdot 10^8$

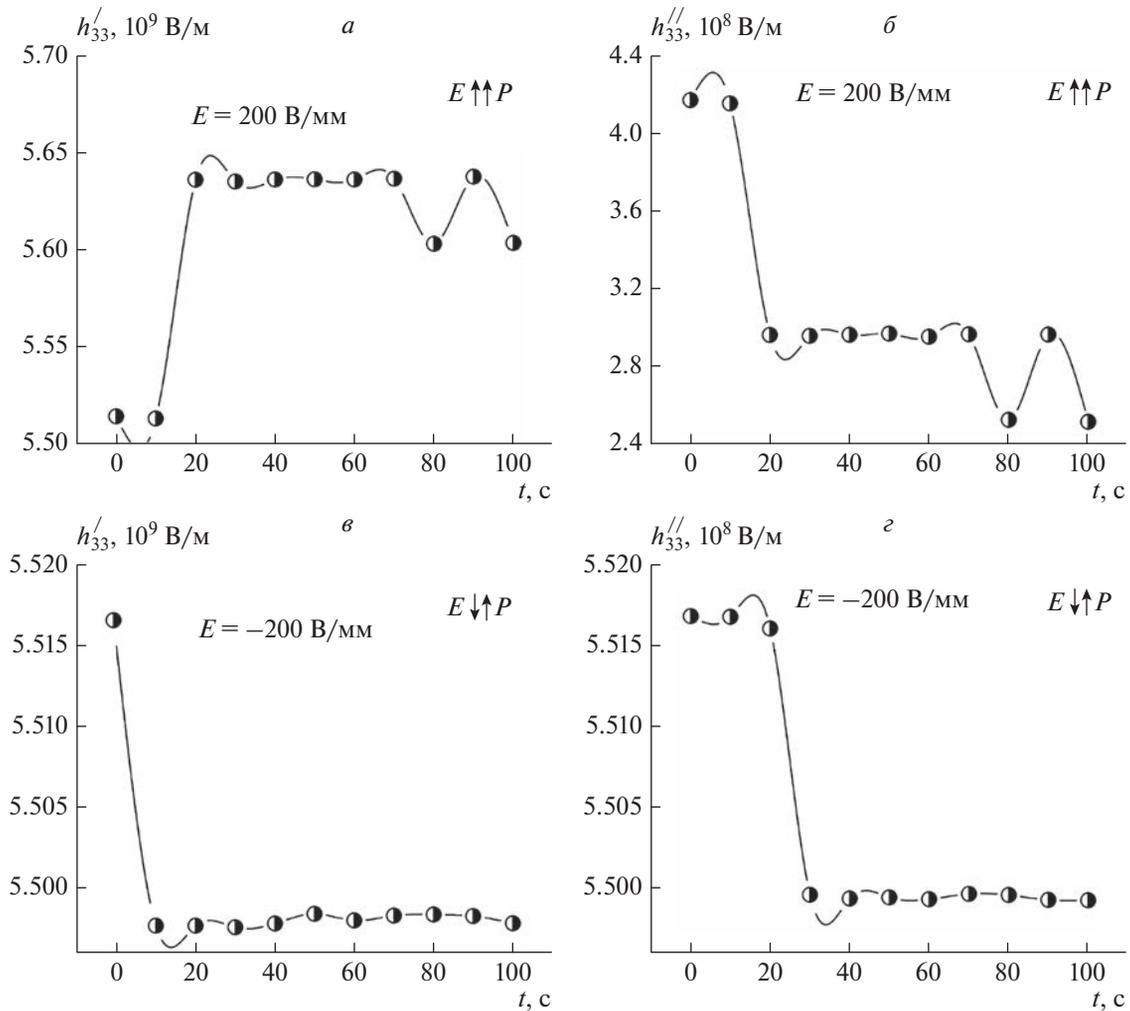


Рис. 2. Временные зависимости действительной h_{33}' и мнимой h_{33}'' частей пьезоконстанты h_{33} , полученные из анализа последовательных импедансных спектров толщинной моды колебаний тонкого пьезокерамического диска при приложении положительного $E = 200$ В/мм (а, б) и отрицательного $E = -200$ В/мм (в, г) электрического поля.

ентаций. Наблюдаемый рост h_{33}' сопровождается быстрым уменьшением мнимой части пьезоэлектрической константы h_{33}'' (рис. 2б), вызванным снятием неоднородных механических напряжений, возникших в результате предварительной поляризации пьезоэлектрической керамики.

Последующая осциллирующая зависимость действительной части пьезоконстанты h_{33}' от времени к установившемуся значению обусловлена частичными обратными 90° -, 109° - и 71° -ными доменными переориентациями, вызванными механическими напряжениями и экранированием приложенного поля носителями объемного заряда, препятствующими дальнейшей поляризации керамики. Релаксация мнимой части пьезоэлектриче-

ской константы h_{33}'' вызвана частичным снятием механических напряжений, вызванных 90° -, 109° - и 71° -ными обратимыми доменными переориентациями. Пульсации временных зависимостей, наблюдаемые на графиках, определяются отдельными актами доменных переориентаций.

Приложение к образцу отрицательного электрического поля E , направление которого противоположно остаточной поляризации P пьезоэлектрической керамики, приводит к резкому уменьшению действительной части пьезоэлектрической константы h_{33}' (рис. 2в) в течение приблизительно 20 с, обусловленному частичной деполаризацией пьезоэлектрической керамики, вызванной обратимыми 90° -, 109° - и 71° -ными доменными поворотами. Последующая релакса-

ция h'_{33} к установившемуся значению обусловлена обратными 90° -, 109° - и 71° -ными доменными переориентациями и экранированием электрического поля носителями объемного заряда, которые препятствуют движению доменных стенок [15]. Уменьшение пьезоконстанты h'_{33} сопровождается резким убыванием ее мнимой части h''_{33} (рис. 2з), обусловленной снятием механических напряжений, вызванных начальной поляризацией пьезоэлектрической керамики, и последующей релаксацией к установившемуся значению, имеющей практически линейный характер.

Рисунок 3 иллюстрирует пьезорезонансный спектр, полученный в результате измерения частотных зависимостей импеданса и фазы для радиальной моды колебаний пьезокерамического диска.

Комплексные параметры исследованной пьезоэлектрической керамики, полученные в результате PRAP анализа пьезорезонансных спектров, измеренных для радиальной моды колебаний до приложения к образцу постоянного электрического поля, приведены в табл. 2. Частота резонансных колебаний пьезокерамического диска составила 374.8 кГц. Приведенные в таблице параметры использованы для расчета и анализа поперечного пьезомодуля:

$$d_{31} = \epsilon_{33}^T g_{31} = e_{31} (S_{11}^E + S_{12}^E) + e_{33} S_{13}^E,$$

где e_{31} , e_{33} – пьезоконстанты механического напряжения, ϵ_{33}^T – диэлектрическая проницаемость механически свободного образца, g_{31} – пьезоконстанта электрического напряжения, S_{11}^E , S_{12}^E , S_{13}^E – компоненты тензора упругих податливостей при постоянном электрическом поле.

Примеры зависимостей действительной и мнимой частей пьезоэлектрического модуля $|d_{31}|$ от времени, полученные в результате анализа последовательных пьезорезонансных спектров, изме-

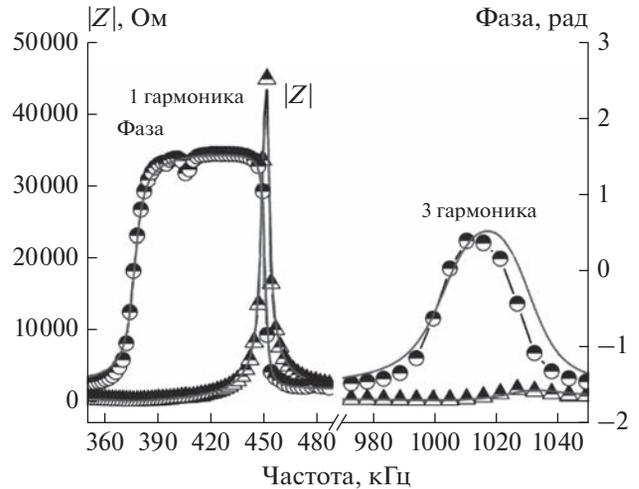


Рис. 3. Экспериментальный импедансный спектр и PRAP аппроксимация радиальной моды колебаний тонкого пьезокерамического диска, изготовленного из пьезокерамики ПКР-1.

ренных при воздействии постоянного электрического поля различной полярности $E = \pm 200$ В/мм, показаны на рис. 4 [7].

По аналогии с отмеченными выше изменениями пьезоэлектрической константы h_{33} , измеренной на толщинной моде колебаний тонкого пьезокерамического диска, дополнительная поляризация изначально поляризованной пьезоэлектрической керамики должна приводить к увеличению пьезоэлектрического модуля $|d_{31}|$, а частичная деполяризация – к уменьшению $|d_{31}|$.

При приложении к образцу постоянного электрического поля положительной полярности E направления остаточной поляризации пьезоэлектрической керамики P и поля E и совпадают. В этом случае наблюдается резкий рост действительной части пьезомодуля $|d'_{31}|$ в течение примерно 30 с (рис. 4а), вызванный дополнитель-

Таблица 2. Комплексные диэлектрические, упругие и пьезоэлектрические параметры пьезокерамики ПКР-1 при нулевом постоянном электрическом поле, измеренные на радиальной моде

Упругие податливости при постоянном электрическом поле E			
$S_{11}^{E/}$, м ² /Н	$S_{11}^{E//}$, м ² /Н	$S_{66}^{E//}$, м ² /Н	$S_{66}^{E//}$, м ² /Н
$1.1 \cdot 10^{-11}$	$1.15 \cdot 10^{-13}$	$2.76 \cdot 10^{-11}$	$-1.38 \cdot 10^{-13}$
Пьезомодуль		Диэлектрическая проницаемость	
$ d'_{31} $, Кл/Н	$ d''_{31} $, Кл/Н	ϵ_{33}^T , Ф/м	$\epsilon_{33}^{T//}$, Ф/м
$8.08 \cdot 10^{-11}$	$4.2 \cdot 10^{-12}$	$4.54 \cdot 10^{-9}$	$2.18 \cdot 10^{-10}$
Коэффициент электромеханической связи		Коэффициент Пуассона	
k'_p	k''_p	σ^P	$\sigma^{P//}$
0.594392	0.01071	0.258513	0.006937

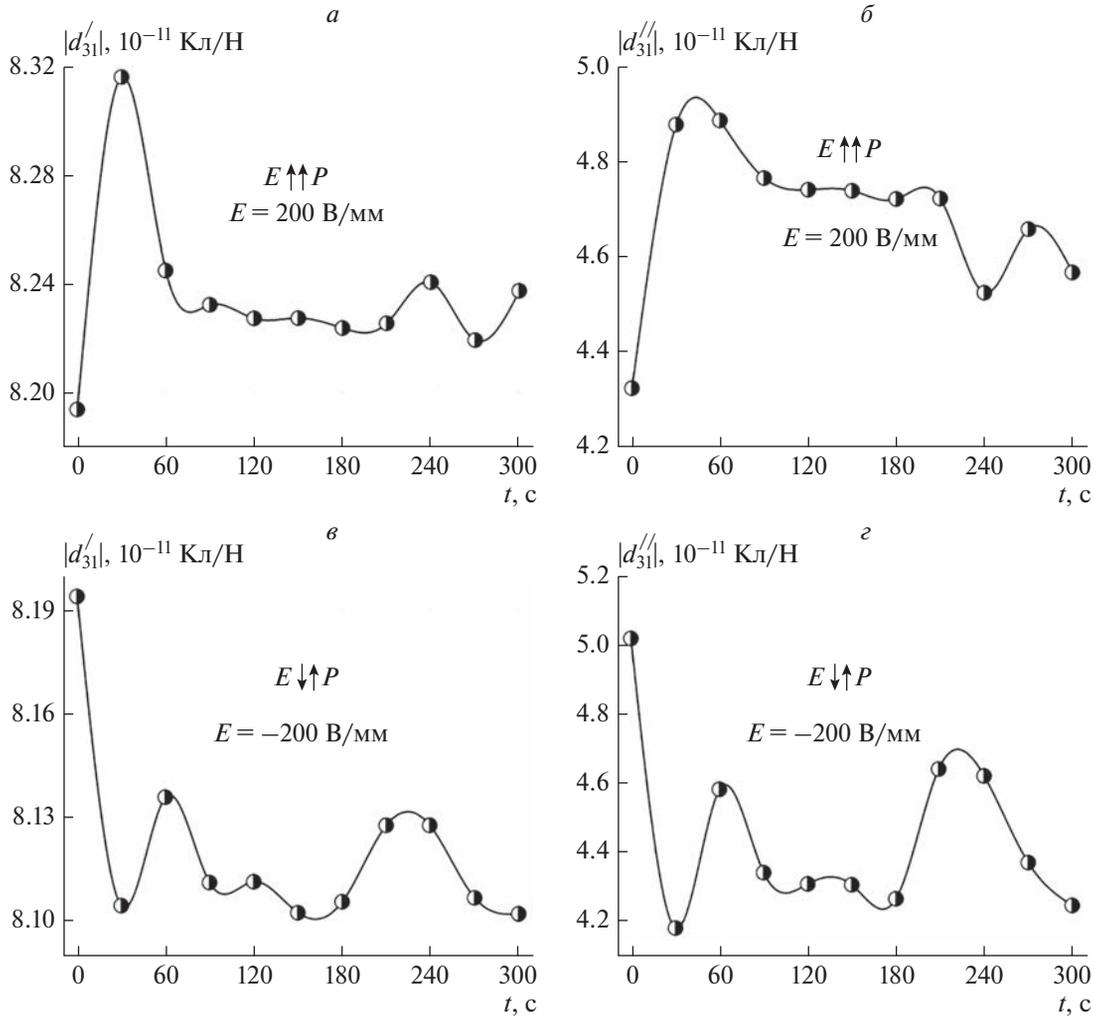


Рис. 4. Временные зависимости действительной $|d'_{31}|$ и мнимой $|d''_{31}|$ частей пьезомодуля, полученные из анализа последовательных импедансных спектров для радиальной моды колебаний тонкого пьезокерамического диска, при приложении положительного $E = 200$ В/мм (а, б) и отрицательного $E = -200$ В/мм (в, г) электрического поля.

ной поляризацией пьезоэлектрической керамики в результате обратимых 90° -, 109° - и 71° -ных доменных поворотов. Увеличение действительной части пьезоэлектрического модуля $|d'_{31}|$ сопровождается резким ростом его мнимой части $|d''_{31}|$ (рис. 4б), что вызвано появлением механических напряжений, возникающих в результате обратимых доменных переориентаций. Следующая за этим релаксация действительной части пьезоэлектрического модуля $|d'_{31}|$ к установившемуся значению обусловлена обратными поворотами 90° -ных (71° -, 109° -ных) доменов в исходное положение, вызванными механическими напряжениями и экранированием приложенного электрического поля носителями объемного заряда, препятствующими движению доменных стенок и дальнейшей поляризации пьезокерамики. На-

блюдаемая релаксация мнимой части пьезоэлектрического модуля $|d''_{31}|$ (рис. 4б) обусловлена снятием механических напряжений в результате обратных поворотов 90° -ных (71° -, 109° -ных) доменов.

Пульсации временных зависимостей, наблюдаемые на графиках (рис. 4), отражают отдельные акты доменных переключений, обусловленных снятием механических напряжений, вызванных начальной поляризацией пьезоэлектрической керамики, и последующей релаксацией к установившемуся значению, имеющей осциллирующий характер.

Приложение к образцу отрицательного электрического поля E , направление которого противоположно остаточной поляризации P пьезоэлектрической керамики, приводит к резкому уменьшению действительной части пьезоэлек-

трического модуля $|d'_{31}|$ (рис. 4б) в течении приблизительно 30 с, обусловленному частичной деполяризацией пьезоэлектрической керамики, вызванной обратимыми 90° -, 109° - и 71° -ными доменными поворотами. Последующая релаксация пьезоэлектрического модуля $|d'_{31}|$ к установившемуся значению имеет пульсирующий характер, обусловленный обратными 90° -, 109° - и 71° -ными доменными переориентациями и экранированием электрического поля носителями объемного заряда, которые препятствуют движению доменных стенок [3, 15]. Уменьшение действительной части пьезоэлектрического модуля $|d'_{31}|$ сопровождается уменьшением его мнимой части $|d''_{31}|$ (рис. 4з), обусловленной снятием механических напряжений, вызванных начальной поляризацией пьезоэлектрической керамики, и последующей релаксацией к установившемуся значению, имеющей осциллирующий характер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных исследований установлено, что релаксационный характер временных зависимостей комплексной пьезоконстанты h_{33} и пьезомодуля d_{31} пьезоэлектрической керамики при воздействии слабого постоянного электрического поля обусловлен обратимыми 90° -, 109° - и 71° -ными доменными поворотами, а также процессами экранирования приложенного электрического поля подвижными носителями заряда.

Показано, что разработанный метод, основанный на анализе экспериментальных пьезорезонансных спектров, допускает измерение минимальных изменений комплексных параметров пьезокерамики при воздействии слабых электрических полей и позволяет уточнить механизмы релаксационных и нелинейных процессов, происходящих в пьезокерамике при учете несинфазного отклика пьезоэлектрического материала на внешние воздействия.

Результаты, полученные в настоящей работе, хорошо согласуются с данными, представленными

ми в работах [3, 15], посвященных ультразвуковому исследованию доменно-ориентационных процессов в сегнетомягких пьезокерамиках при воздействии постоянного электрического поля.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-11-00302).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гріднев С.А., Ситников А.В., Стогней О.В., Калинин Ю.Е. Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 351 с.
2. IEEE Standard on piezoelectricity. ANSI/IEEE Std. 176-1987. N.Y.: The Institute of Electrical and Electronics Engineers, 1987.
3. Rybaniets A., Motsarenko T., Goland V., Kushkuley L. // Proc. USE2007 (Tsukuba, 2007). P. 1909.
4. Esin A.A., Alikin D.O., Turygin A.P. et al. // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. No. 7. Art. No. 074101.
5. Turygin A.P., Alikin D.O., Abramov A.S. et al. // Ferroelectrics. 2017. V. 508. No. 1. P. 77.
6. Shvetsova N.A., Shcherbinina S.A., Shvetsov I.A. et al. // Ferroelectrics. 2021. V. 576. No. 1. P. 100.
7. Shvetsov I.A., Shvetsova N.A., Shcherbinina S.A. et al. // Ferroelectrics. 2021. V. 576. No. 1. P. 94.
8. Alguero M., Alemany C., Pardo L., Gonzalez A.M. // J. Amer. Ceram. Soc. 2004. V. 87. No. 2. P. 209.
9. Rybaniets A.N., Chang S.-H., Theerakulpisut S. // In: Advanced materials – studies and applications. N.Y.: Nova Science Publishers Inc., 2015. P. 147.
10. <https://www.tasitechnical.com/prap>.
11. Holland R. // IEEE Trans. Sonics Ultrason. 1976. V. 14. No. 1. P. 18.
12. Smits J.G. // IEEE Trans. Sonics Ultrason. 1976. V. 23. No. 6. P. 393.
13. Alemany C., Pardo L., Jimenez D. et al. // J. Physics D. 1994. V. 27. P. 148.
14. Konstantinov G.M., Rybaniets A.N., Konstantinova Y.B. et al. // In: Advanced materials: manufacturing, physics, mechanics and applications. N.Y.: Springer Proc. Phys, 2016. P. 229.
15. Shvetsova N.A., Lugovaya M.A., Shvetsov I.A. et al. // Proc. 2015 Int. Conf. "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications". N.Y.: Nova Science Publishers Inc., 2016. P. 415.
16. Zhao D., Thomas L., Gelinck G. et al. // Nature Commun. 2019. V. 10. No. 6. Art. No. 2547.

Piezoelectric relaxation in piezoceramics in weak electric fields

I. A. Shvetsov^{a, *}, N. A. Shvetsova^a, E. I. Petrova^a, D. I. Makarev^a, A. N. Rybaniets^a

^aInstitute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

*e-mail: wbeg@mail.ru

We study the processes of piezoelectric relaxation that occur in piezoelectric ceramics under the influence of weak constant electric fields. Precise measurements of the piezoresonance spectra of the ferroelectric ceramics of the PZT system at various directions of the applied constant electric field and polarization were performed using the method and program for the analysis of piezoelectric resonance for the radial and thickness resonant vibration modes of piezoceramic disks. A qualitative analysis of the time dependences of the real and imaginary parts of the piezoelectric constants of the studied piezoceramic disks obtained because of mathematical processing of sequentially measured piezoresonance spectra was carried out, and a physical interpretation of the results was proposed.