

УДК 53.097:537.226.4

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ГИСТЕРЕЗИС В ПЛОТНОЙ И ПОРИСТОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКЕ СИСТЕМЫ ЦИРКОНАТ-ТИТАНАТ СВИНЦА

© 2024 г. Н. А. Швецова¹, И. А. Швецов¹, Е. И. Петрова¹, П. А. Абрамов¹,
М. Г. Константинова¹, А. Н. Рыбьянец^{1,*}

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

* E-mail: arybyanets@gmail.com

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Изучены особенности процессов переключения и электромеханического гистерезиса в пористой пьезокерамике системы ЦТС в сравнении с аналогичными процессами для плотной пьезокерамики одинакового состава. Показано, что различия в характере переключения плотной и пористой пьезокерамик обусловлены микро- и мезоструктурными особенностями пористой пьезокерамики.

Ключевые слова: сегнетокерамика, пористая пьезокерамика, переключение поляризации, электромеханический гистерезис, коэрцитивное поле

DOI: 10.31857/S0367676524050059, EDN: OXRCMG

ВВЕДЕНИЕ

Сегнетоэлектрики представляют собой технологически важный класс материалов, которые используются в датчиках, исполнительных механизмах и ультразвуковых преобразователях [1, 2]. Одним из последствий переключения доменов в сегнетоэлектриках является возникновение сегнетоэлектрического гистерезиса. За исключением некоторых специальных применений электромеханический гистерезис нежелателен в высокоточных датчиках, исполнительных устройствах и конденсаторах [3, 4].

Таким образом, исследование электромеханического и сегнетоэлектрического гистерезиса может дать ценную информацию о различных физических процессах, происходящих в сегнетоэлектриках, например о релаксации пространственного заряда, процессе переориентации доменов, закреплении доменных стенок и упорядочении дефектов.

Интерес к пористой керамике в последние годы быстро возрос с увеличением спроса на особые свойства и характеристики, которые обычно не могут быть достигнуты их плотными аналогами [5–8]. Однако влияние пористости на поведение сегнетоэлектриков при переключении поляризации, которое является фундаментальным физическим процессом, определяющим их функциональные свойства, остается малоизученным. Частично это связано со сложным влиянием пористой микроструктуры

на локальное распределение электрического поля в этих материалах.

В предыдущих работах [9, 10] нами был предложен новый метод и представлены результаты исследования доменно-ориентационных и релаксационных процессов в сегнетомягкой пьезокерамике системы цирконат-титаната свинца (ЦТС) состава $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$ при воздействии слабых постоянных электрических полей, основанный на измерении и анализе пьезорезонансных спектров (PRAP) [11, 12]. Ожидается, что при высоких уровнях возбуждения пористые сегнетокерамики будут сильно нелинейными, в первую очередь, из-за особенностей микроструктуры и особенностей переключения доменов. Это может быть подтверждено измерением петель механической деформации (петли S - E) либо петель поляризации (петли P - E).

В настоящей работе исследованы особенности процессов переключения и электромеханического гистерезиса в пористой пьезокерамике системы ЦТС состава $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$ в сильных полях. Проведено сравнение с аналогичными процессами в плотной пьезокерамике одинакового состава.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования выбраны плотная и пористая пьезоэлектрические керамики системы

ЦТС состава $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$ с относительной пористостью 26% и размером пор от 10 до 20 мкм. Средние размеры зерен плотной и пористой пьезокерамики составляют 7.5 мкм и 3.5 мкм соответственно. Пористые образцы ЦТС были изготовлены методом выжигания порообразователя [13]. Плотные образцы ЦТС того же химического состава были изготовлены традиционным методом спекания.

Для экспериментов использовались поляризованные и неполяризованные диски из пористой и плотной пьезокерамики. Пьезокерамические элементы поляризовались на воздухе путем приложения к электродам, нанесенным методом вжигания серебряной пасты, постоянного электрического поля ($\sim 1 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$) при нагреве выше температуры Кюри ($\sim 340^\circ \text{C}$) и охлаждении под полем до комнатной температуры. Исследованная сегнетоэлектрическая керамика системы ЦТС принадлежит ромбоэдрической границе области морфотропного фазового перехода и характеризуется наличием как тетрагональных 180° - и 90° -ных, так и ромбоэдрических 180° -, 71° -, 109° -ных доменов. При поляризации пьезокерамики все 180° -ные переориентации доменов реализуются полностью, а отличные от 180° -ных — лишь частично. Первоначальная поляризация пьезокерамики может приводить к смещению и искажению петель гистерезиса (P - E) и деформации (S - E), но позволяет проанализировать и определить основные параметры процессов переключения [14].

Сегнетоэлектрические петли электрического смещения (поляризации) и деформации регистрировались в биполярных электрических полях в диапазонах 0 — $5 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$ и частот 0.01 — 5 Гц с использованием синусоидальной формы сигнала. Измерения и анализ проводились с помощью системы электромеханических измерений (STERNV) и программы характеристики электромеханического отклика (STEP) от TASI Technical software Inc. [11], сочетающих моделирование механического и электрического поведения сегнетоэлектрических материалов в области сильных электрических полей. STERNV включает в себя измерительные компоненты, необходимые для выполнения исследования электромеханического отклика в области сильных электрических полей с использованием программы STEP. Основные компоненты STERNV включают корпус с блокировками, схему Сойера—Тауэра, с электроникой защитой от высокого напряжения, контактный измеритель деформации (DVRT) с разрешением 10 нм, АЦП и ЦАП напряжения для управления и контроля процесса измерений и усилитель напряжения.

В модуле сегнетоэлектрического анализа STEP используются общие модели, применяемые к сегнетоэлектрическим материалам [15, 16]. Модель, используемая в STEP для аппроксимации зависимости электрического смещения D от электрического поля E , предложенная Ченом и др. [15], представляет поляризацию P как функцию электрического поля E .

Для большинства известных материалов диэлектрическая проницаемость материала намного больше, чем диэлектрическая проницаемость свободного пространства, и предположение $D = P$ является очень хорошим приближением. Данные, полученные с помощью STEP, обычно представляют электрическое смещение D , поэтому вместо поляризации используется электрическое смещение D (то есть $D = f(E)$). Модифицированная модель Пикетта и Форсайта [16] использовалась для моделирования поведения сегнетоэлектрика путем добавления коэрцитивного поля. При аппроксимации петель деформации (петли S - E) в присутствии гистерезиса STEP использует уравнения для деформации $S_{\text{AVG}} = QD^2$ (среднее значение) и $S_{\text{HYS}} = a_1 D + a_2 D^3 + a_3 D^5$ (значение с учетом гистерезиса), где Q — электрострикционная постоянная, D — электрическое смещение, a_i — коэффициенты в разложении, а также модель Чена и др. [15], чтобы найти общее уравнение деформации как функции электрического поля, которое моделирует форму петли «бабочка».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены петли гистерезиса плотных и пористых образцов пьезокерамики, полученные на частоте 0.1 Гц. Результаты анализа STEP показывают, что значения коэрцитивного поля, остаточного электрического смещения и смещения насыщения намного меньше, а петля гистерезиса более насыщена для пористых материалов. Фактически, значение коэрцитивного поля E_c составляет $0.95 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$ и $0.87 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$ для плотных и пористых образцов соответственно. Значения остаточного электрического смещения D_r и смещения насыщения D_s составляют $0.327 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$ и $0.328 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$ для плотных образцов и $0.19 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$ и $0.193 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$ для пористых образцов. Различия в величинах D_r и D_s плотной и пористой керамики пропорционально пористости образцов ($p = 26\%$), которая снижает значение поляризации ($P = D$, поскольку $D = \epsilon_0 E + P$ и ϵ_0 очень мала).

Отмеченное уменьшение коэрцитивного поля для пористой пьезокерамики связано с особенностями микро- и доменной структуры пористой пьезокерамики [17]. Частичное снятие механического зажатия квазистержневого пьезокерамического каркаса пористой пьезокерамики в поперечном направлении и изменение размера зерен пористой пьезокерамики способствуют поворотам отличных от 180° -ных доменов и приводят к уменьшению коэрцитивного поля.

Для оценки влияния частоты переполаризующего поля на процессы переключения были измерены петли гистерезиса плотной и пористой пьезокерамики на разных частотах. На рисунке 2 в качестве примера представлены петли гистерезиса для плотных и пористых образцов пьезокерамики, полученные на частоте 1 Гц.

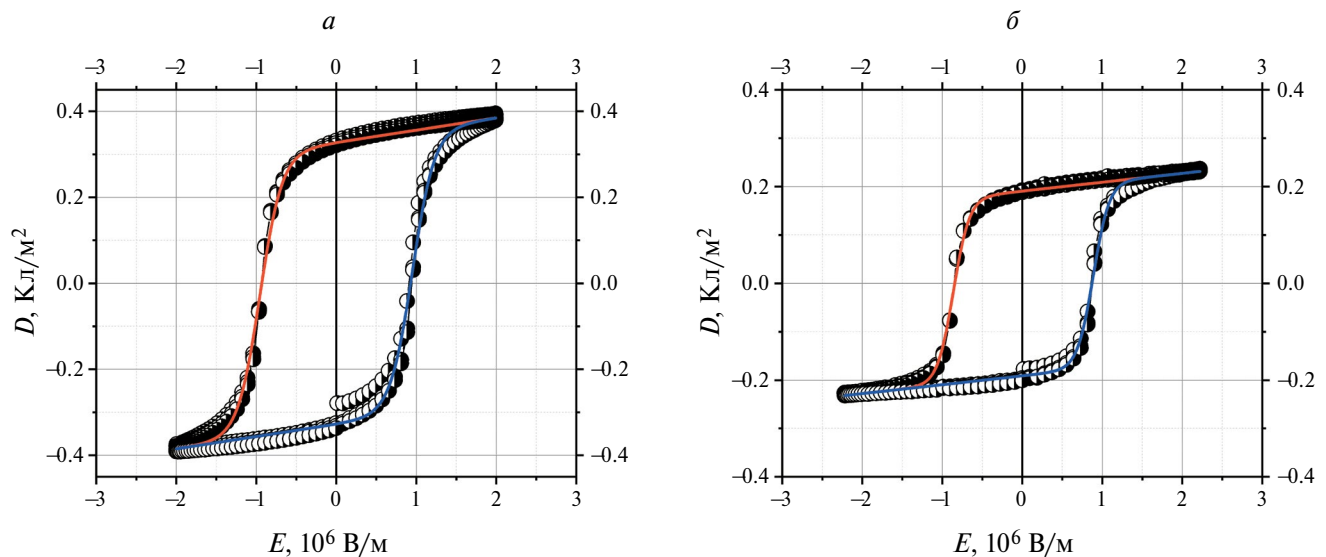


Рис. 1. Петли гистерезиса, полученные для плотной (а) и пористой (б) пьезокерамики на частоте 0.1 Гц.

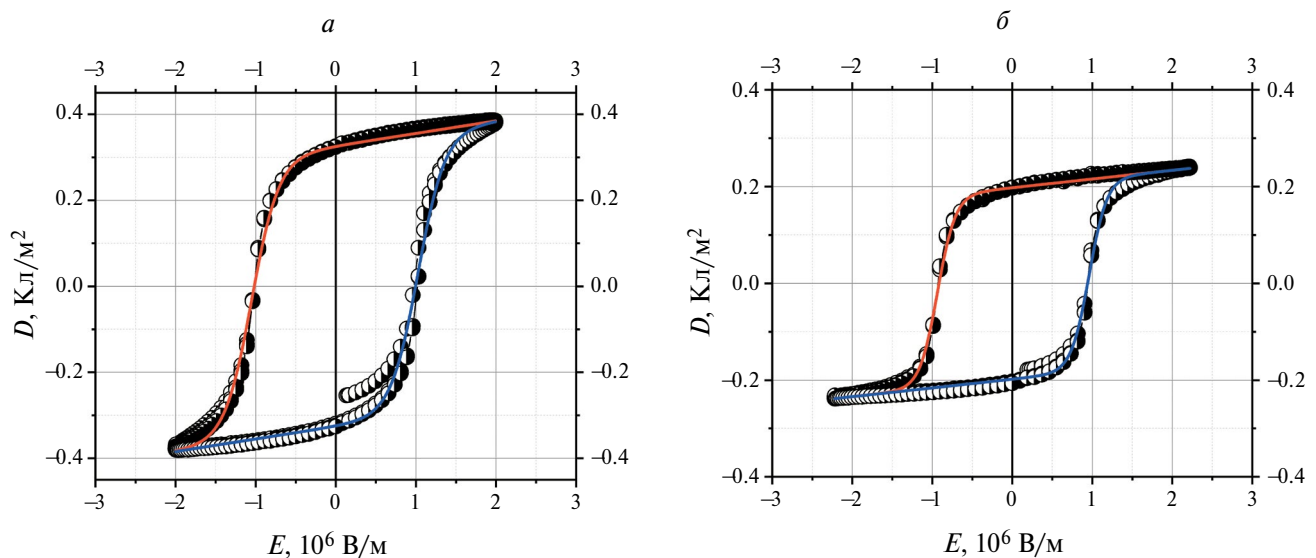


Рис. 2. Петли гистерезиса, полученные для плотной (а) и пористой (б) пьезокерамики на частоте 1 Гц.

Как и при измерении на частоте 0.1 Гц, значения коэрцитивного поля, остаточного электрического смещения и смещения насыщения, измеренные на частоте 1 Гц, для пористой пьезокерамики значительно меньше, чем для плотной. При этом величина коэрцитивного поля E_C составляет $1.05 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$ и $0.95 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$ для плотных и пористых образцов пьезокерамики соответственно. Значения остаточного электрического смещения D_r и смещения насыщения D_S составляют $0.325 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$ и $0.327 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$ для плотных образцов и $0.198 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$ и $0.199 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$ для пористых образцов пьезокерамики.

На рисунках 3 и 4 показаны соответствующие петли деформации плотной и пористой пьезокерамиков,

полученные на частотах 0.1 и 1 Гц, в зависимости от величины приложенного электрического поля. В обоих случаях при воздействии сильного электрического поля достигается полное переключение поляризации, о чем свидетельствует характерная форма петель деформации («бабочка»). Из рисунков 3 и 4 видно, что образцы пористой пьезокерамики демонстрируют высокие значения индуцированной электрическим полем деформации S , сравнимые с деформациями плотной пьезокерамики. Кроме того, петли S - E («бабочки») как для пористой, так и плотной пьезокерамики несколько смещены относительно нулевого поля и имеют заметную асимметричную форму. Асимметрия петель S - E на рисунках

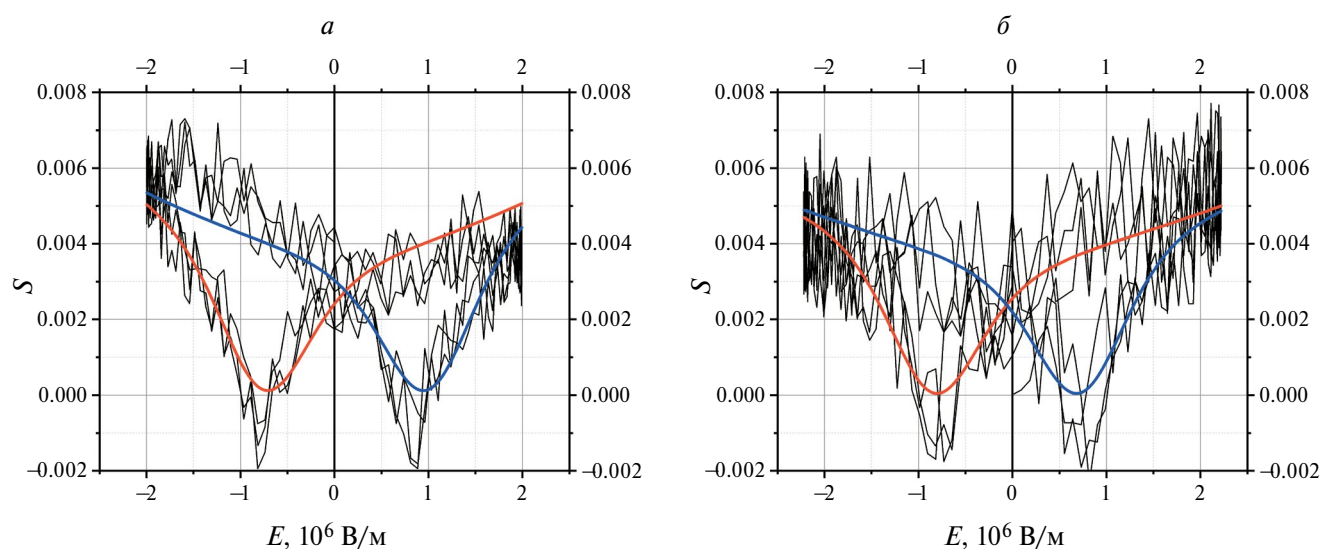


Рис. 3. Деформации, индуцированные сильным электрическим полем (петли S - E), для плотной (а) и пористой (б) пьезокерамики, измеренные на частоте 0.1 Гц.

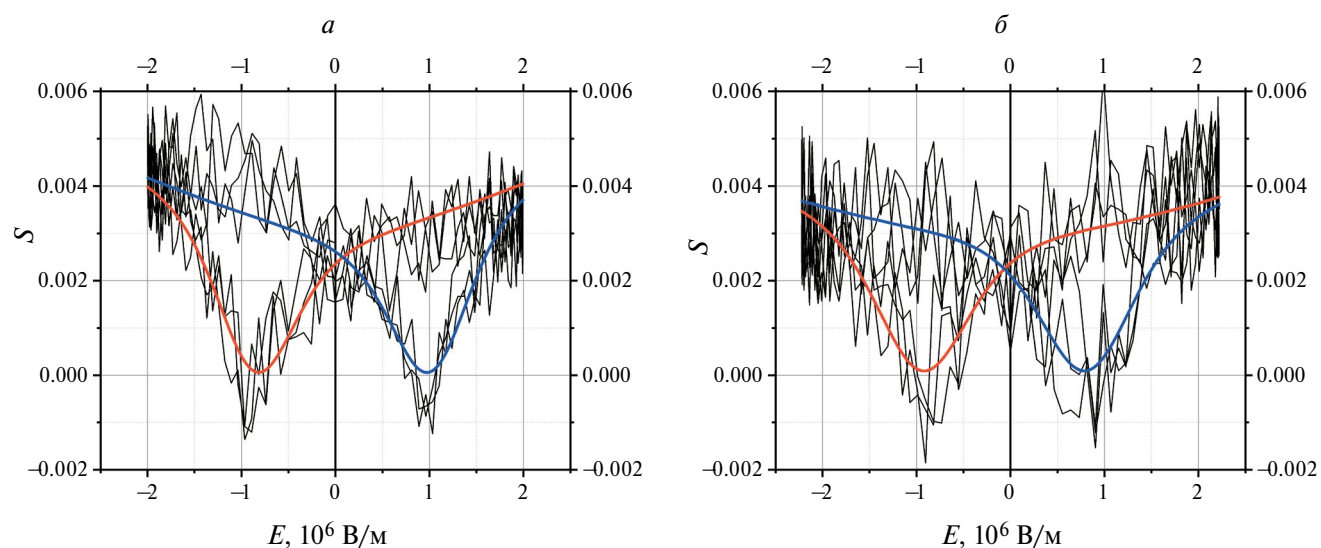


Рис. 4. Деформации, индуцированные сильным электрическим полем (петли S - E), для плотной (а) и пористой (б) пьезокерамики, измеренные на частоте 1 Гц.

3 и 4, вероятно, связана с тем, что образцы пористой пьезокерамики приобретают некоторую остаточную поляризацию вследствие предварительного циклирования при меньших значениях электрического поля. Тем не менее, зависимости S - E можно надежно использовать для получения численных значений параметров, характеризующих нелинейные свойства пористых сегнетоэлектриков.

Максимальные значения индуцированной электрическим полем относительной деформации S , сопровождающей переключение поляризации для плотной и пористой пьезокерамики на частоте 0.1 Гц,

составляют 0.005 и 0.0049 соответственно. Соответствующие значения S , измеренные при частоте 1 Гц (рис. 3), равны 0.004 и 0.0039 соответственно. Следует отметить, что деформации, индуцированные электрическим полем в процессе реполяризации керамики, практически одинаковы для пористой и плотной пьезокерамики и уменьшаются с ростом частоты в обоих случаях.

Таким образом, можно утверждать, что, несмотря на меньшие значения остаточной поляризации и поляризации насыщения, относительные деформации S при переключении плотной и пористой

пьезокерамики приблизительно одинаковы. Это связано с обнаруженным нами ранее [13] равенством прямого и обратного пьезомодулей d_{33} пористой и плотной пьезокерамики, обусловленным микро- и мезоструктурными особенностями пористой пьезокерамики, а именно, наличием жесткого трехмерного пьезокерамического каркаса с квазистержневой структурой в направлении остаточной поляризации пьезоэлектрического элемента. Дополнительные измерения петель гистерезиса и деформации показали, что обнаруженные особенности переключения и электромеханического гистерезиса пористой пьезокерамики сохраняются во всем исследованном диапазоне частот (0.01—5 Гц) и электрического поля ($\pm 5 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ петель сегнетоэлектрического гистерезиса и деформации с использованием программы характеристики электромеханического отклика (СТЕР) позволил получить набор параметров, характеризующих процессы переключения и электромеханического гистерезиса пористой и плотной пьезокерамики состава $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$, и понять влияние пористости на полевые отклики поляризации и деформации сегнетоэлектрических материалов в области сильных электрических полей.

В результате исследования установлено, что пористая пьезокерамика, несмотря на значительно меньшие значения остаточной поляризации и поляризации насыщения, демонстрирует высокие значения индуцированной электрическим полем деформации, сравнимые с аналогичными для плотной керамики. Показано, что различия в поведении плотной и пористой пьезокерамики при переключении обусловлены микро- и мезоструктурными особенностями пористой пьезокерамики.

Полученная информация дает более полное понимание электромеханических свойств пористых сегнетоэлектрических материалов, что поможет в будущих усилиях по разработке сегнетоэлектрических материалов для пьезоэлектрических датчиков, приводов, систем сбора энергии и ультразвуковых преобразователей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего

образования РФ (Государственное ассигнование в сфере научной деятельности № FENW-2023-0015/ (ГЗ0110/23-08-ИФ)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scott J.F. // Science. 2007. V. 315. No. 5814. P. 954.
2. Kim T.Y., Kim S.K., Kim S.W. // Nano Convergence. 2018. V. 5. P. 30.
3. Damjanovic D. // In: The Science of Hysteresis. UK: Elsevier Inc., 2005. P. 337.
4. Damjanovic D. // Rep. Prog. Phys. 1998. V. 61. P. 1267.
5. Schultheiß J., Roscow J.I., Koruza J. // Phys. Rev. Materials. 2019. V. 3. Art. No. 084408.
6. Rybyanets A.N. // In: Advances in Porous Ceramics. N.Y.: Nova Science Publishers Inc., 2017. P. 53.
7. Shvetsova N.A., Shvetsov I.A., Lugovaya M.A. et al. // J. Adv. Dielectrics. 2022. V. 12. No. 2. Art. No. 2160006.
8. Rybyanets A.N., Naumenko A.A., Lugovaya M.A., Shvetsova N.A. // Ferroelectrics. 2015. V. 484. No. 1. P. 95.
9. Shvetsov I.A., Petrova E.I., Shvetsova N.A. et al. // Ferroelectrics. 2020. V. 561. No. 1. P. 69.
10. Швецов И.А., Швецова Н.А., Петрова Е.И. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 9. С. 1355. Shvetsov I.A., Shvetsova N.A., Petrova E.I. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 9. P. 1383.
11. www.tasitechnical.com.
12. Rybyanets A., Kushkuley L., Eshel Y., Nasedkin A. // Proc. IEEE Ultrasonics Symposium. (Vancouver, 2006). Acc. No. 9474463. P. 1533.
13. Rybyanets A.N. // IEEE Trans. UFFC. 2011. V. 58. No. 7. P. 1492.
14. Fabbri G., Galassi C., Craciun F. // Ferroelectrics. 2003. V. 293. P. 291.
15. Chen D.Y., Azuma M., McMillan L.D., Paz de Araujo C.A. // IEEE Int. Symp. Applications of Ferroelectrics. (University Park, 1994). P. 25.
16. Piquette J.C., Forsythe S.E. // J. Acoust. Soc. Amer. 1997. V. 101. P. 289.
17. Shvetsova N.A., Petrova E.I., Lugovaya M.A. et al. // Ferroelectrics. 2022. V. 591. No. 1. P. 143.

Switching processes and ferroelectric hysteresis in dense and porous piezoceramics of the lead zirconate-titanate system

**N. A. Shvetsova¹, I. A. Shvetsov¹, E. I. Petrova¹, P. A. Abramov¹, M. G. Konstantinova¹,
A. N. Rybyanets^{1,*}**

¹Southern Federal University, Institute of Physics, Rostov-on-Don, 344090, Russia

**e-mail: arybyanets@gmail.com*

The features of switching processes and electromechanical hysteresis in porous piezoceramics of the lead zirconate-titanate system are studied in comparison with dense piezoceramics of the same composition. It was shown that the differences in switching behavior between dense and porous piezoceramics are due to the specific features of the domain structure and microstructure of porous piezoceramics.

Keywords: ferroelectric ceramics, porous piezoceramics, polarization switching, electromechanical hysteresis, coercive field