

УДК 538.91

ВЛИЯНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ PZT–PMN–PZN + SiO₂

© 2020 г. К. П. Андриюшин¹*, И. Н. Андриюшина¹, Х. А. Садыков^{1, 2},
А. В. Нагаенко³, Л. А. Резниченко¹

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

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Чеченский государственный университет”, факультет физики и информационно-коммуникационных технологий,
Грозный, Россия

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Южный федеральный университет”, Институт высоких технологий и пьезотехники, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: kprandyushin@gmail.com

Поступила в редакцию 19.03.2020 г.

После доработки 10.04.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Приведены результаты исследования промышленно выпускаемого сегнетопьезоэлектрического керамического материала ПКР-80 на основе системы $\text{PbTiO}_3\text{--PbZrO}_3\text{--PbNb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_3\text{--PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3 + \text{SiO}_2$. Установлены закономерности изменения его реверсивной нелинейности, обратного пьезоэффекта, электромеханического и диэлектрического гистерезисов от амплитуды напряженности постоянного электрического поля.

DOI: 10.31857/S0367676520090045

ВВЕДЕНИЕ

В современных условиях контроль динамических процессов (акустические и переменные давления, вибрация, массовый расход и т.д.) осуществляется с помощью устройств на основе сегнетопьезоэлектрических керамических материалов (СПКМ). Как правило, они эксплуатируются в критических условиях: при вариации в широких пределах температур, линейных ускорений, квазистатических и динамических давлений, напряженности постоянного электрического поля и т.д. Однако, информация о свойствах СПКМ при таких воздействиях практически отсутствует, что затрудняет оценку их практической применимости во многих востребованных устройствах (частотноселективные системы, варакторы, пьезотрансформаторы и др. [1–3]).

В связи с вышесказанным целью работы явилось установление влияния критических внешних воздействий (температуры и/или постоянного электрического поля) на макроотклики СПКМ на основе многокомпонентной системы PZT–PMN–PZN + SiO₂ (ПКР-80-пьезокерамика Ростовская, группа 3) [4], обладающего высокой

стабильностью пьезоэлектрических параметров и перспективного для применения в среднеполосных фильтрах.

ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

Объектом исследования явился СПКМ на основе системы $\text{PbTiO}_3\text{--PbZrO}_3\text{--PbNb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_3\text{--PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ [5], изготовленный двухстадийным твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии ($T_{\text{синт. 1}} = 1123 \text{ K}$, $T_{\text{синт. 2}} = 1143 \text{ K}$, $\tau_1 = \tau_2 = 6 \text{ ч}$, $T_{\text{сп}} = 1410 \text{ K}$, $\tau = 2 \text{ ч}$) Поляризацию полученных образцов производили методом “горячей” поляризации. Образцы загружали в камеру с полиэтиленсилоксановой жидкостью ПЭС-5 при $\sim 300 \text{ K}$, в течение 0.5 ч осуществляли плавный подъем температуры до 423 K, сопровождающийся увеличением создаваемого поля от 0 до 3.2–3.6 кВ/мм. В этих условиях образцы выдерживали 20–25 мин и затем охлаждали под полем до $\sim 300 \text{ K}$ (комнатная температура).

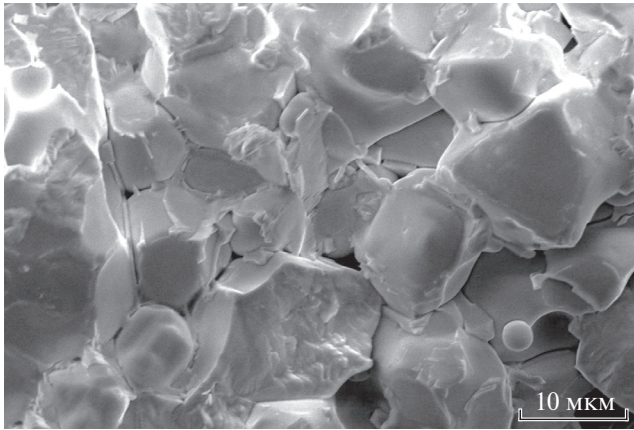


Рис. 1. Фрагмент микроструктуры керамики ПКР-80.

Исследование микроструктуры сколов образцов осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390L (Япония) с системой микроанализаторов фирмы Oxford Instruments (Великобритания). Разрешение микроскопа до 1.2 нм при ускоряющем напряжении 30 кВ (изображение во вторичных электронах), пределы ускоряющего напряжения – от 0.5 до 30 кВ, увеличение от $\times 10$ до $\times 1000000$, ток пучка до 200 нА.

Температурные зависимости действительной и мнимой частей относительной комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^*/\epsilon_0 = \epsilon'/\epsilon_0 - i\epsilon''/\epsilon_0$ ($\epsilon_0 = 8.75 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая постоянная) образцов при $T = 300\text{--}900$ К и диапазоне частот $f = 25\text{--}10^6$ Гц получали с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра Agilent 4980A. Исследование реверсивной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0(E)$ производили на предварительно поляризованных образцах с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра Agilent 4263B при $T \sim 300\text{--}430$ К, $f = 10^4$ Гц. Кривые униполярной деформации (S_{33}), индуцированной постоянным электрическим полем напряженностью E , ($S_{33}\text{--}E$), получены на поляризованных образцах с помощью специально сконструированного в НИИ физики ЮФУ измерительного стенда на базе прибора для проверки концевых мер длины МИКРОН-02, АЦП-преобразователя Arduino UNO, а также разработанного программного обеспечения для автоматического управления процессом измерения. Кривые $S_{33}(E)$ аппроксимировались с помощью метода наименьших квадратов. Критерием качества аппроксимации была минимальная величина стандартного отклонения r . Расчет обратного пьезомодуля d_{33} производился с использованием формулы $d_{33} = S_{33}/E$. Исследование $P\text{--}E$ петли диэлектрического гистерезиса про-

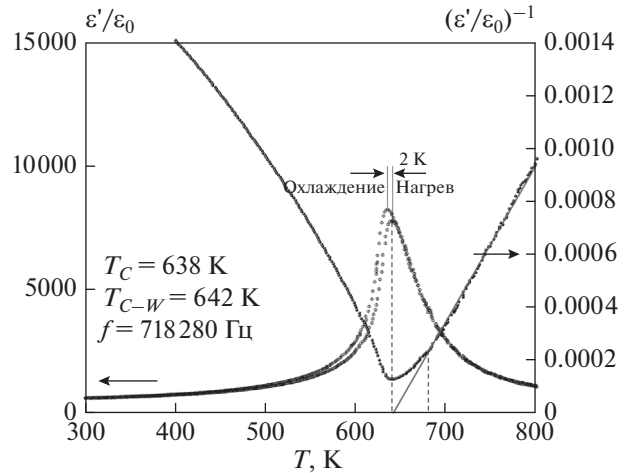


Рис. 2. Зависимости $(\epsilon'/\epsilon_0)^{-1}(T)$ при $f = 10^6$ Гц керамики PZT в интервале $T = 300\text{--}800$ К.

изводили с использованием схемы Соьера–Тауэра при $f = 50$ Гц, $T = 300\text{--}420$ К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлен фрагмент микроструктуры керамики ПКР-80. Керамика характеризуется практически беспористой, беспримесной однородной микроструктурой. Габитус зерен представляет собой многогранники различной топологии: крупные зерна с четырьмя-, пятью-, шестью гранями, близкими к округлой форме. Поверхность зерен четко выражена, гладкая, без шероховатостей, плотно прилегающая к граничным поверхностям соседних зерен. Средний размер кристаллитов $\bar{d} = 10\text{--}15$ мкм. Наблюдается присутствие жидкой фазы (двойные межкристаллитные границы), вероятно, являющейся результатом наличия в составе керамики кремния, образующего с базовыми элементами низкоплавкие эвтектики [6], что способствует стремительному росту зерен из-за облегчения массопереноса и поверхностной диффузии.

На рис. 2 представлена зависимость $(\epsilon'/\epsilon_0)^{-1}$ от температуры, в параэлектрической фазе при $T > 642$ К подчиняющаяся эмпирическому закону Кюри–Вейсса, $1/\epsilon = \frac{C}{T - T_c}$, с константой Кюри–Вейсса C , и температурой Кюри–Вейсса, T_c , равными $1.69 \cdot 10^5$ и 642 К, соответственно. Диэлектрический гистерезис в сегнетоэлектрической области составляет ~ 2 К.

На рис. 3 представлены зависимости $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0(E)$ керамики ПКР-80 при $T \sim 300\text{--}430$ К. Видно, что при $T \approx 300$ К вариации E не приводят к измене-

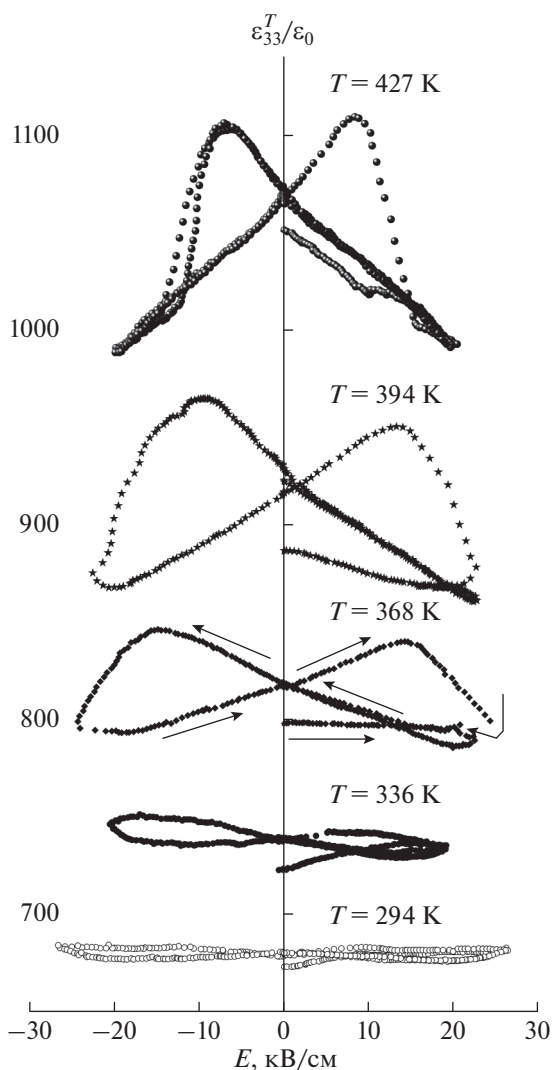


Рис. 3. Зависимости относительной реверсивной диэлектрической проницаемости поляризованных образцов от величины смещающего постоянного электрического поля, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0(E)$, при $T = 300\text{--}430$ К.

ниям $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, гистерезис отсутствует [7]. По мере увеличения температуры, начиная с $T > 330$ К происходит постепенная трансформация кривых за счет появления гистерезиса зависимости как в положительной, так и отрицательной областях E . Превышение порогового значения температуры ($T \geq 360$ К) приводит к формированию классической петли – “бабочки”, приобретающей полностью сформированный вид при $T \sim 420$ К. Вышеописанное, вероятно, связано с тем, что при $T \approx 300$ К высокие величины коэрцитивных полей, характерные для сегнетожестких материалов [7], в том числе, ПКР-80, затрудняют протекание процессов доменных переключений как 180° , так и отличных от них. Повышение температуры снижает

существующее зажатие, способствуя процессам переключения. Снижение $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ с увеличением E связано с укрупнением доменов при уменьшении количества доменных и межфазных стенок и, как следствие, вклада их колебаний в реверсивную диэлектрическую проницаемость.

Для зависимости $S_{33}\text{--}E$ характерно слабо-монотонное изменение восходящей и нисходящей ветвей полуцикла петли электро-механического гистерезиса. Зависимость $d_{33}(E)$ демонстрирует монотонный линейный рост со слабо выраженной точкой перегиба при $E \sim 8$ кВ/см, после которой d_{33} плавно возрастает. Отмечается отсутствие участка “насыщения”, на котором, как правило, происходит формирование платообразной области с постоянной величиной d_{33} . Наблюдаемый перегиб при низких полях, вероятно, связан с доменными переключениями, отличными от 180° , что подтверждается данными исследования реверсивной нелинейности, а отсутствие какого-либо насыщения зависимости $d_{33}\text{--}E$ обусловлено высокими внутренними коэрцитивными полями. Последнее подтверждается данными исследования диэлектрического гистерезиса, показавшего, что $P\text{--}E$ петля не формируется из-за того, что сильные коэрцитивные поля препятствуют ее раскрытию. Такое поведение $P\text{--}E$ характеристик характерно для сегнетожестких керамик, к которым и принадлежит данный материал.

ВЫВОДЫ

Проведение комплексных исследований свойств многокомпонентного материала на основе системы $PZT\text{--}PMN\text{--}PZN + SiO_2$ подтвердило, что он относится к сегнетожестким, обладающим высоким коэрцитивным полем, стабильностью параметров в широком интервале температур, безгистерезисностью точки Кюри, а также малой управляемостью его параметрами постоянным смещающим электрическим полем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведение комплексных исследований свойств многокомпонентного материала на основе системы $PZT\text{--}PMN\text{--}PZN + SiO_2$, показало, что указанный материал относится к сегнетожестким материалам, обладающий высокими коэрцитивными полями, стабильным в широком интервале температур, практически отсутствующим гистерезисом температуры Кюри, а также малой управляемостью постоянными смещающими электрическими полями.

Полученные результаты целесообразно учитывать при разработке устройств различного назначения (среднеполосные фильтры, источники

колебаний, резонаторы), в которых может использоваться материал ПКР-80.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020 г.), с использованием оборудования ЦКП НИИ физики, НКТЬ “Пьезоприбор” Южного федерального университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haertling G.H.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1999. V. 82. P. 797.
2. *Rödel J., Webber Kyle G., Dittmer R. et al.* // J. Eur. Ceram. 2015. V. 35. P. 1659.
3. *Su L., Fong C.-C., Cheung P.-Y., Yang M.* // Meth. Mol. Biol. 2017. V. 1572. P. 277.
4. *Reznichenko L.A., Verbenko I.A., Shilkina L.A. et al.* // In: Advanced Materials. PHENMA 2017. Springer Proceedings in Physics. V. 207. Springer, 2017.
5. *Andryushin K.P., Andryushina, I.N., Shilkina L.A. et al.* // Ceram. 2018. V. 44. № 15. Art. № 18303.
6. *Будников П.П., Гинстлинг А.М.* Реакции в смесях твердых веществ. М.: Стройиздат, 1971.
7. *Andryushina I.N., Reznichenko L.A., Shilkina L.A. et al.* // Ceram. 2013. V. 39. № 7. Art. № 7635.