

УДК 53.097:537.226.4

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ГИСТЕРЕЗИС И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СЕГНЕТОКЕРАМИКЕ В СЛАБЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

© 2024 г. И. А. Швецов¹, Н. А. Швецова¹, Е. И. Петрова¹, А. Н. Резниченко^{1,*},
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: anrez@sfedu.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Изучены пьезоэлектрическая релаксация и гистерезиса в пьезокерамике на основе системы цирконата-титаната свинца в области слабых электрических полей. Выполнен анализ полевых и временных зависимостей комплексного пьезоэлектрического модуля $|d_{31}|$ с использованием метода и программы анализа пьезорезонансных спектров. Предложена физическая интерпретация полученных результатов.

Ключевые слова: гистерезис, сегнетокерамика, пьезорезонансный спектр, релаксация, комплексный пьезоэлектрический модуль, доменные стенки

DOI: 10.31857/S0367676524050079, **EDN:** OXKECR

ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов переполяризации и доменно-ориентационных явлений в сегнетоэлектрических керамиках при воздействии постоянного электрического поля имеет важное значение как для характеристики материалов, так и для создания ультразвуковых преобразователей, пьезоэлектрических датчиков и актюаторов со стабильным и прогнозируемым откликом [1]. Одним из последствий переключения доменов в сегнетоэлектриках является возникновение сегнетоэлектрического гистерезиса. За исключением применений в устройствах памяти, которые основаны на переключении поляризации и гистерезисных соотношениях поляризации и электрического поля, гистерезис нежелателен в высокоточных датчиках, исполнительных устройствах и конденсаторах. Движение отличных от 180° -ных доменных стенок [2] определяет пьезоэлектрические свойства во многих сегнетоэлектрических керамиках. Следствием необратимой составляющей этого движения является нелинейный и гистерезисный пьезоэлектрический отклик даже при относительно небольших внешних электрических полях и давлениях [3].

Понимание механизмов электромеханического и сегнетоэлектрического гистерезиса представляет собой важную и сложную задачу как с практической, так и с теоретической точек зрения. Общепринятые

методы исследования зависимостей свойств сегнетоэлектриков от внешнего приложенного поля (измерение петель гистерезиса и деформации, реверсивной диэлектрической проницаемости и пр.) с использованием стандартного оборудования и теоретических моделей [4–6] широко используются для определения коэрцитивного поля и остаточной поляризации, а также для изучения доменно-ориентационных процессов в сильных электрических полях. Однако, как было отмечено в [7–9], стандартные методы неэффективны при исследовании переходных процессов и релаксационных явлений в пьезоэлектрической керамике в области слабых электрических полей, критически важных для практического использования в устройствах. Следует отметить также, что стандартные методы исследования не позволяют определить комплексные характеристики, ответственные за электромеханические потери в сегнетоэлектрической керамике, а также их полевые зависимости.

В предыдущих работах [8, 9] нами предложен новый метод, основанный на периодическом измерении и анализе спектров пьезоэлектрического резонанса, и представлены результаты исследования доменно-ориентационных и релаксационных процессов в сегнетомягкой пьезокерамике системы цирконата-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 слабого постоянного электрического поля.

В настоящей работе представлены результаты исследования процессов пьезоэлектрической релаксации и гистерезиса в сегнетокерамике на основе твердых растворов системы ЦТС состава $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Ti_{0.47}Zr_{0.53}O_3 + 1 \text{ масс. \% } Nb_2O_5$ при воздействии слабых постоянных электрических полей, меньших коэрцитивного. Полевые и временные зависимости действительной и мнимой частей комплексного пьезоэлектрического модуля $|d_{31}|$ исследованной пьезокерамики в области слабых постоянных электрических полей получали с помощью последовательных прецизионных измерений и анализа пьезорезонансных спектров для радиальной моды колебаний тонких пьезокерамических дисков с использованием метода и программы анализа пьезорезонансных спектров (PRAP) [10, 11].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования выбрана пьезоэлектрическая керамика системы ЦТС состава $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Ti_{0.47}Zr_{0.53}O_3 + 1 \text{ масс. \% } Nb_2O_5$. Для экспериментов использовались тонкие диски толщиной 0.25 мм и диаметром 12 мм из пьезокерамики, спеченной традиционным способом. Пьезокерамические элементы с электродами, нанесенными методом вжигания серебросодержащей пасты, поляризовались на воздухе путем приложения постоянного электрического поля ($\sim 1 \text{ кВ}\cdot\text{мм}^{-1}$) при нагреве образца выше температуры Кюри ($\sim 290 \text{ }^\circ\text{C}$) и последующего охлаждения под полем до комнатной температуры. Исследованная сегнетоэлектрическая керамика системы ЦТС относится к тетрагональной границе области морфотропного фазового перехода (МФП) и характеризуется наличием тетрагональных 90° - и 180° -ных доменов. При поляризации пьезокерамики все 180° -ные переориентации доменов реализуются полностью, а 90° -ные лишь частично. Таким образом, при дальнейшем анализе экспериментальных полевых и временных зависимостей действительных и мнимых (характеризующих потери) частей пьезоэлектрического модуля $|d_{31}|$ исследованной пьезокерамики в слабых постоянных электрических полях будут рассматриваться исключительно 90° -ные доменные переориентации и их влияние на указанные зависимости и процессы.

Для получения полевых и временных зависимостей комплексного пьезоэлектрического модуля $|d_{31}|$ выполнены измерения и анализ пьезорезонансных спектров для радиальной моды колебаний пьезокерамических дисковых образцов при воздействии постоянного электрического поля с использованием метода и программы анализа пьезорезонансных спектров (PRAP) [10, 11]. Измерения пьезорезонансных спектров выполнялись с помощью прецизионного анализатора импеданса Agilent 4294A с интегрированным модулем постоянного напряжения ($\pm 40 \text{ В}$). Постоянное напряжение подавалось

на исследуемый пьезоэлектрический элемент толщиной 0.25 мм. Таким образом, измерения проводились в области слабых постоянных электрических полей $E = \pm 160 \text{ В}\cdot\text{мм}^{-1}$, значительно меньших, чем коэрцитивное поле. Для измерения пьезорезонансных спектров использовались модули сбора данных программы PRAP для полевого и временного сканирования в постоянном электрическом поле. Шаг смещения устанавливался равным 20 В, число циклов — равным 5. Время дискретизации спектров импеданса составляло 3 секунды. Анализ пьезорезонансных спектров выполнялся с помощью программы анализа пьезорезонансных спектров (PRAP).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 в качестве примера приведен спектр пьезоэлектрического резонанса (частотные зависимости импеданса и фазы), измеренного для радиальной моды колебаний тонкого пьезокерамического дискового образца исследованной пьезокерамики до подачи постоянного электрического напряжения. В таблице 1 приведены основные комплексные параметры исследованной пьезокерамики, полученные с помощью анализа PRAP пьезорезонансного спектра, измеренного для радиальной моды колебаний тонкого пьезокерамического диска до приложения постоянного электрического поля. Измерение с заданным временем дискретизации и обработка пьезорезонансных спектров с использованием программы PRAP при пошаговой подаче биполярного электрического напряжения ($\pm 40 \text{ В}$) позволили получить полевые и временные зависимости соответствующих комплексных параметров экспериментальных образцов, обусловленные доменно-ориентационными процессами и релаксацией объемного заряда.

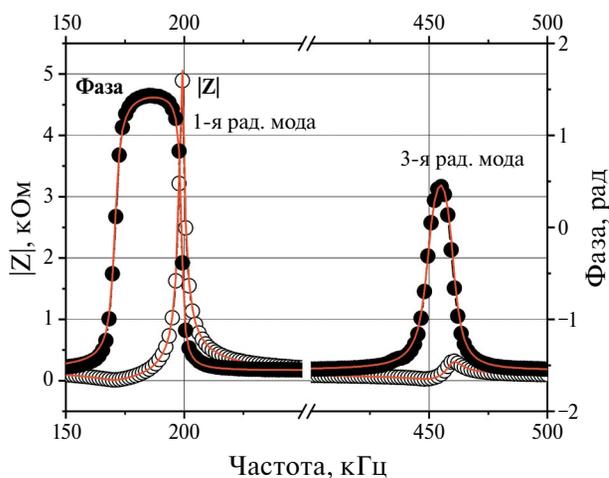


Рис. 1. Экспериментальный пьезорезонансный спектр и PRAP аппроксимации (сплошные линии) радиальной моды колебаний пьезокерамического диска.

Табл. 1. Комплексные диэлектрические, упругие и пьезоэлектрические параметры пьезокерамики состава $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.53}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$, измеренные на радиальной моде колебаний тонкого пьезокерамического диска при нулевом постоянном электрическом поле.

Упругие податливости			
$S_{11}^{E'}$ (м ² /Н)	$S_{11}^{E''}$ (м ² /Н)	$S_{66}^{E'}$ (м ² /Н)	$S_{66}^{E''}$ (м ² /Н)
$1.49 \cdot 10^{-11}$	$1.51 \cdot 10^{-13}$	$2.76 \cdot 10^{-11}$	$1.38 \cdot 10^{-13}$
Пьезомодуль		Диэлектрическая проницаемость	
$ d'_{31} $ (Кл/Н)	$ d''_{31} $ (Кл/Н)	$\epsilon_{33}^{T'}$ (Ф/м)	$\epsilon_{33}^{T''}$ (Ф/м)
$155 \cdot 10^{-12}$	$5.25 \cdot 10^{-12}$	$13.4 \cdot 10^{-9}$	$3.35 \cdot 10^{-10}$
Коэффициент электромеханической связи		Коэффициент Пуассона	
k_P'	k_P''	$\sigma^{P'}$	$\sigma^{P''}$
$58.0 \cdot 10^{-2}$	$6.29 \cdot 10^{-3}$	0.258	0.007

На рисунке 2 показаны полевые зависимости мнимой и действительной частей пьезоэлектрического модуля $|d_{31}|$ пьезокерамических дисковых образцов от постоянного поля E . Положительные значения E (рис. 2) соответствуют совпадающим направлениям приложенного электрического поля и исходной поляризации пьезокерамики P . Дополнительная поляризация предварительно поляризованного образца пьезокерамики приводит к увеличению $|d'_{31}|$ в результате обратимых смещений 90° -ных доменных стенок, что обусловлено увеличением остаточной поляризации пьезокерамики. Соответствующее увеличение мнимой части $|d''_{31}|$ связано с появлением неоднородных механических напряжений, возникающих в результате упомянутых выше обратимых смещений 90° -ных доменных стенок при дополнительной поляризации пьезокерамики, и взаимодействием резонансных колебаний пьезокерамического образца с движущимися доменными стенками и носителями объемного заряда, закрепляющими доменные стенки и экранирующими приложенное электрическое поле.

При отрицательных значениях E направления приложенного электрического поля и остаточной поляризации пьезокерамики P противоположны. Изменения $|d'_{31}|$ и $|d''_{31}|$ в данном случае вызваны частичной деполаризацией пьезокерамики при обратимых смещениях 90° -ных доменных стенок, частичным снятием механических напряжений, вызванных этими смещениями, и закреплением доменных границ носителями пространственного заряда.

Полученные полевые зависимости комплексного пьезоэлектрического модуля $|d_{31}|$ от постоянного

электрического поля E при воздействии слабых электрических полей, значительно меньших коэрцитивного ($E \ll E_C \approx 1200 \text{ В} \cdot \text{мм}^{-1}$ при 50 Гц), имеют характерный гистерезисный вид, обусловленный преимущественно процессами обратимых смещений 90° -ных доменных стенок. Следует отметить, что изменения $|d'_{31}|$ и $|d''_{31}|$ при совпадающих направлениях приложенного поля E и исходной поляризации P существенно больше (приблизительно в 2 раза), чем при противоположных. Наблюдаемые наклоны и асимметрия полевых зависимостей $|d'_{31}|$ и $|d''_{31}|$ связаны с ориентацией исходной поляризации пьезокерамического элемента и приложенного электрического поля, внутренними механическими напряжениями, а также процессами экранирования приложенных полей носителями объемного заряда. Следует отметить также, что полевые зависимости $|d'_{31}|$ и $|d''_{31}|$ (рис. 2), в отличие от полученных ранее зависимостей пьезоэлектрических и электромеханических характеристик сегнетомягкой пьезокерамики состава $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$ [12, 13], характеризуются значительно меньшими изменениями значений пьезомодуля и гистерезисом, что связано с меньшей подвижностью 90° -ных доменных стенок и более высоким коэрцитивным полем исследуемой пьезокерамики.

Для детального изучения переходных и релаксационных процессов в пьезокерамике в области слабых электрических полей, меньших коэрцитивного, выполнены измерения временных зависимостей мнимых и действительных частей комплексного пьезоэлектрического модуля пьезокерамики состава $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.53}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$ при подаче постоянного электрического напряжения различной полярности.

На рисунках 3 и 4 в качестве примера приведены временные зависимости действительной $|d'_{31}|$ и мнимой $|d''_{31}|$ частей комплексного пьезоэлектрического модуля, полученные в результате анализа последовательно измеренных пьезорезонансных спектров для радиальной моды колебаний тонких пьезокерамических дисковых образцов при воздействии постоянного электрического поля различной полярности $E = \pm 160 \text{ В} \cdot \text{мм}^{-1}$. Воздействие слабого постоянного электрического поля на предварительно поляризованные в сильном электрическом поле пьезокерамические образцы вызывает небольшие изменения пьезоэлектрических параметров.

На рисунке 3 видно, что дополнительная поляризация пьезокерамики приводит к увеличению действительной $|d'_{31}|$ и мнимой $|d''_{31}|$ частей пьезоэлектрического модуля, а частичная деполаризация — к их уменьшению. При приложении положительного напряжения направление остаточной поляризации пьезокерамики P . Действительная часть пьезоэлектрического модуля $|d'_{31}|$ (рис. 3а) резко возрастает в течение примерно 3 секунд в результате обратимых

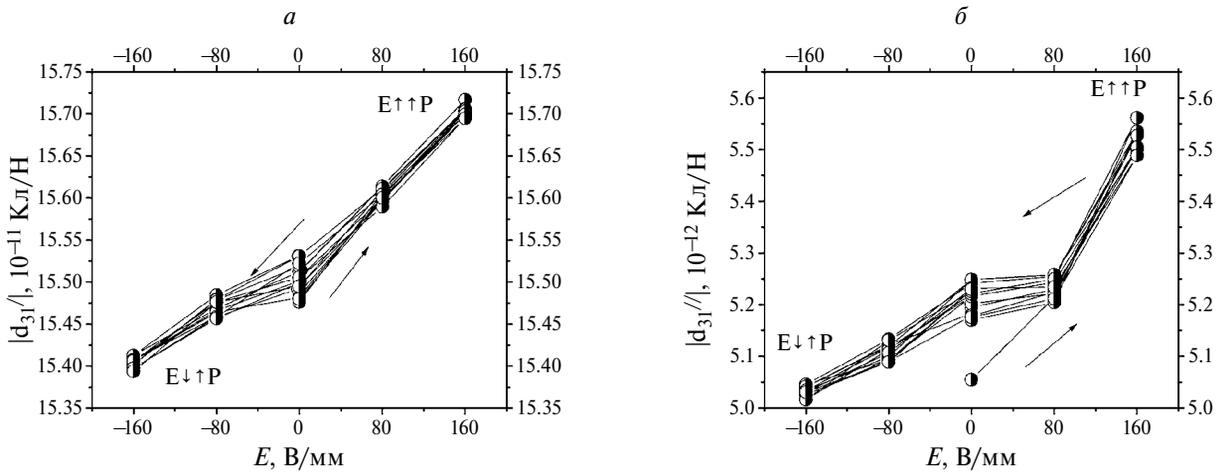


Рис. 2. Экспериментальные зависимости действительной $|d'_{31}|$ (а) и мнимой $|d''_{31}|$ (б) частей пьезоэлектрического модуля от постоянного электрического поля E .

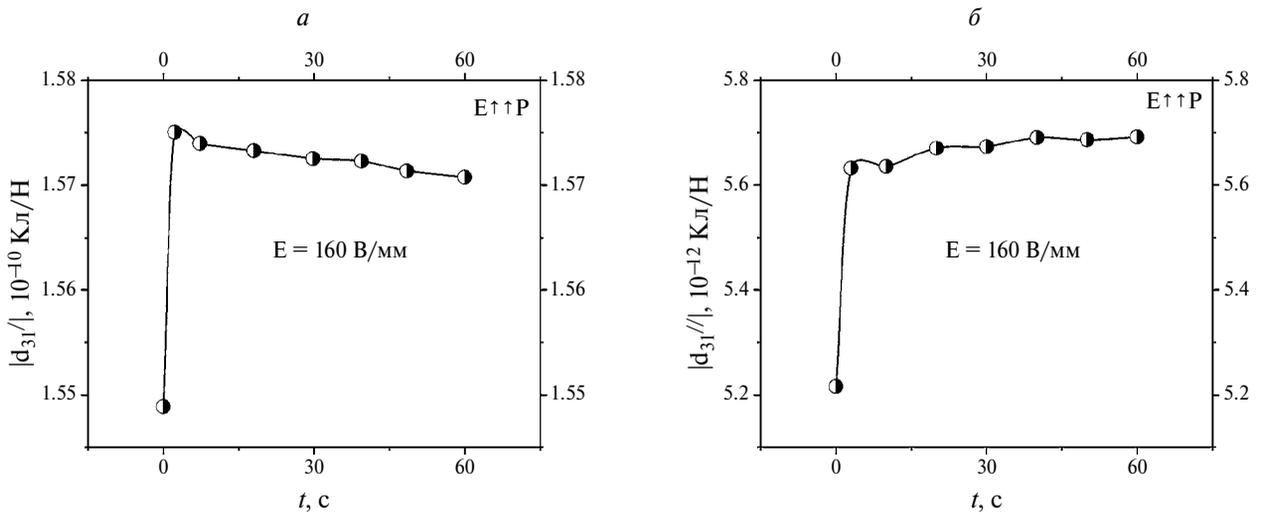


Рис. 3. Временные зависимости действительной $|d'_{31}|$ (а) и мнимой $|d''_{31}|$ (б) частей пьезоэлектрического модуля при приложении положительного постоянного электрического поля E .

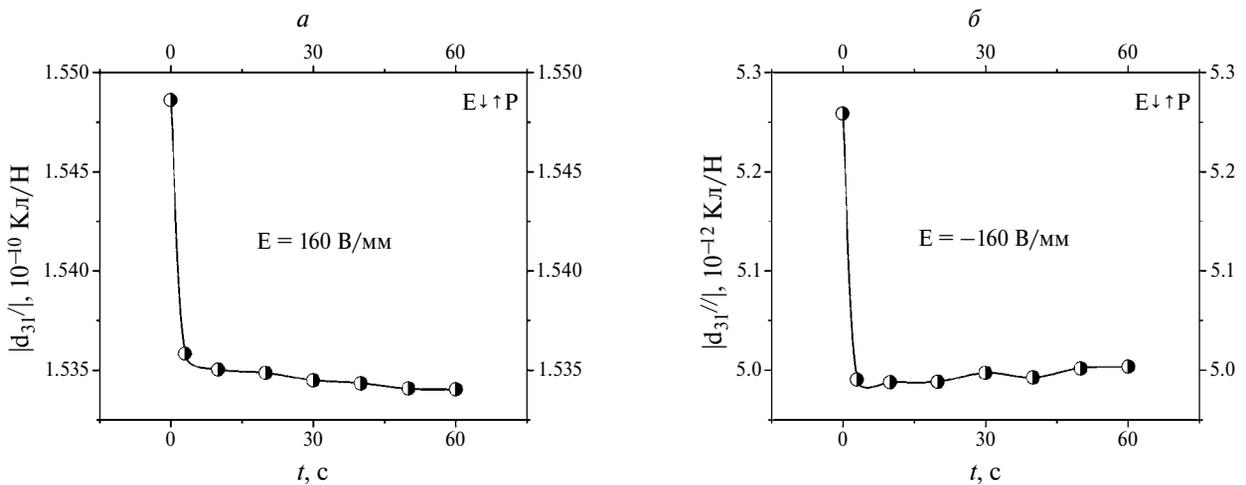


Рис. 4. Временные зависимости действительной $|d'_{31}|$ (а) и мнимой $|d''_{31}|$ (б) частей пьезоэлектрического модуля при приложении отрицательного постоянного электрического поля E .

смещений (скачков) 90° -ных доменных стенок из-за дополнительной поляризации пьезокерамики с последующей незначительной осциллирующей релаксацией в направлении исходного значения $|d'_{31}|$. Наблюдаемое поведение связано с реализацией всех возможных для данного приложенного поля смещений 90° -ных доменных стенок с последующим частичным возвращением в исходное положение, закреплением на дефектах и экранированием приложенного поля носителями объемного заряда. Соответствующий резкий рост и последующее незначительное осциллирующее увеличение мнимой части пьезоэлектрического модуля $|d''_{31}|$ (рис. 3б) вызваны появлением механических напряжений, обусловленных обратимыми смещениями 90° -ных доменных стенок, взаимодействием резонансных колебаний пьезоэлемента с движущимися 90° -ными доменными стенками и носителями объемного заряда. Наблюдаемые на графиках осцилляции временных зависимостей отражают отдельные акты смещения (скачки) 90° -ных доменных стенок.

Приложение отрицательного электрического поля E , противоположного направлению остаточной поляризации P (рис. 4а), приводит к резкому уменьшению действительной части пьезоэлектрического модуля $|d'_{31}|$ из-за частичной деполяризации пьезокерамики, вызванной обратимыми смещениями 90° -ных доменных стенок. За этим падением следует незначительное осциллирующее уменьшение пьезомодуля в результате продолжающегося процесса частичной деполяризации в результате смещения и закрепления 90° -ных доменных стенок. Уменьшение действительной части пьезоэлектрического модуля $|d'_{31}|$ (рис. 4а) сопровождается резким падением его мнимой части $|d''_{31}|$, связанным с частичным снятием механических напряжений в результате обратимых смещений 90° -ных доменных стенок (рис. 4б). Реализация всех возможных для данного приложенного электрического поля смещений 90° -ных доменных стенок и закрепление доменных стенок приводит к стабилизации значения $|d'_{31}|$. Продолжающийся процесс частичной деполяризации (рис. 4а) вызывает незначительную релаксацию мнимой части пьезомодуля $|d''_{31}|$ (рост в направлении исходного значения), вызванную взаимодействием резонансных колебаний пьезоэлемента с движущимися 90° -ными доменными стенками и носителями объемного заряда. Установившиеся значения действительной и мнимой частей пьезомодуля в обоих случаях соответствуют крайним значениям соответствующих полевых зависимостей (рис. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые исследованы полевые и временные зависимости мнимых и действительных частей комплексного пьезоэлектрического модуля $|d_{31}|$ пьезокерамики состава $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1$ масс. % Nb_2O_5 при

воздействии слабых постоянных электрических полей, значительно меньших коэрцитивного. В результате исследования установлено, что характер полученных зависимостей обусловлен главным образом доменно-ориентационными процессами.

Показано, что изменения действительной части комплексного пьезоэлектрического модуля определяются изменением остаточной поляризации пьезокерамики, вызванным обратимыми смещениями 90° -ных доменных стенок. Изменения мнимой части комплексного пьезоэлектрического модуля обусловлены взаимодействием резонансных колебаний пьезоэлемента с неоднородными механическими напряжениями, вызванными смещениями доменных границ, движущимися 90° -ными доменными стенками и носителями пространственного заряда.

Данные, полученные в настоящей работе, хорошо согласуются с результатами исследования влияния постоянного электрического поля на распространение поверхностных упругих волн в пьезокерамике [14], а также с результатами исследования влияния слабых постоянных электрических полей на комплексные параметры сегнетомягкой пьезокерамики [13, 15].

Использованный метод исследования полевых и временных зависимостей комплексных параметров пьезокерамики позволяет получать более точные данные о доменно-ориентационных и релаксационных процессах, происходящих в сегнетопьезоэлектрических материалах при воздействии слабых электрических полей, меньших коэрцитивного.

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. *Damjanovic D.* // In: The Science of Hysteresis. UK: Elsevier Inc., 2005. P. 337.
2. *Zhao D., Lenz T., Gelinck G.H. et al.* // Nature Commun. 2019. V. 10. No. 1. P. 2547.
3. *Esin A.A., Alikin D.O., Turygin A.P. et al.* // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. No. 7. Art. No. 074101.
4. IEEE Standard on piezoelectricity. ANSI/IEEE Std. 176—1987. New York: The Institute of Electrical and Electronics Engineers, 1987. 176 p.
5. *Kwok K.W., Chan Y.L.W., Choy C.L. et al.* // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Frequency Control. 1997. V. 44. No. 4. P. 733.
6. *Shvetsova N.A., Shvetsov I.A., Petrova E.I. et al.* // Ferroelectrics. 2023. V. 612. No. 1. P. 123.
7. *Damjanovic D.* // Rep. Prog. Phys. 1998. V. 61. P. 1267.
8. *Turygin A., Alikin D., Abramov A. et al.* // Ferroelectrics. 2017. V. 508. No. 1. P. 77.

9. *Shvetsov I.A., Petrova E.I., Shvetsova N.A. et al.* // *Ferroelectrics*. 2020. V. 561. No. 1. P. 69.
10. www.tasitechnical.com.
11. *Rybianets A., Kushkuley L., Eshel Y., Nasedkin A.* // *Proc. 2006 IEEE Ultrason. Symp. (Vancouver, 2006)*. Acc. No. 9474463. P. 1533.
12. *Швецова Н.А., Швецов И.А., Петрова Е.И. и др.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2023. Т. 87. № 9. С. 1362; *Shvetsova N.A., Shvetsov I.A., Petrova E.I. et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2023. V. 87. No. 9. P. 1390.
13. *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.
14. *Shvetsova N.A., Reznichenko A.N., Shvetsov I.A. et al.* // *Proc. Int. Conf. "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications"*. (Azov, 2015). P. 415.
15. *Shvetsova N.A., Shcherbinin S.A., Shvetsov I.A. et al.* // *Ferroelectrics*. 2021. V. 576. No. 1. P. 100.

Piezoelectric hysteresis and relaxation processes in ferroelectric ceramics in weak electric fields

I. A. Shvetsov¹, N. A. Shvetsova¹, E. I. Petrova¹, A. N. Reznichenko^{1,*},
D. I. Makarev¹, A. N. Rybianets¹

¹ *Southern Federal University, Institute of Physics, 344090, Rostov-on-Don, Russia*
* *e-mail: anrez@sfedu.ru*

The processes of piezoelectric relaxation and hysteresis in ferroelectric piezoelectric ceramics based on the lead zirconate-titanate system are studied in the region of weak electric fields. An analysis of the field and time dependences of the complex piezoelectric modulus $|d_{31}|$ obtained by processing sequentially measured piezoresonance spectra of the radial vibration mode of thin piezoceramic disks using the piezoresonance spectrum analysis method and program (PRAP) was carried out. A physical interpretation of the results obtained is proposed.

Keywords: hysteresis, ferroelectric ceramics, piezoresonance spectrum, relaxation, complex piezoelectric module, domain wall