

Сегнетомягкий пьезокерамический материал на основе ЦТС, электрофизические и механические свойства в широком диапазоне температур

В. В. Немыкин¹, А.И. Бурханов², А. Е. Панич¹, Л. А. Дыкина¹,
А.В. Скрылёв¹

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

²Волгоградский государственный технический университет, Волгоград

Аннотация: Исследованы электрофизические и механические свойства пьезокерамического материала на основе ЦТС. Выявлен ряд особенностей в поведении электрофизических свойств материала в области температур, расположенных существенно ниже низкочастотного (1 кГц) максимума диэлектрической проницаемости $T_m = 160^\circ\text{C}$. Полученные результаты свидетельствуют о близости исследованного материала к сегнетоэлектрикам-релаксорам, в частности, низкое коэрцитивное поле $E_c \sim 5$ кВ/см, существенная зависимость T_m от частоты и амплитуды измерительного поля, а также поведение скорости продольных ультразвуковых волн в данной керамике.

Ключевые слова: система ЦТС, сегнетомягкая керамика, дисперсия, поляризация, упругие свойства, размытые фазовые переходы, температура Кюри, температура деполяризации, сегнетоэлектрик-релаксор, ромбоэдрическая фаза, тетрагональная фаза.

Введение

Твердые растворы на основе ЦТС благодаря своим высоким электрофизическим свойствам, на протяжении многих лет составляют основу наиболее широко применяемых сегнето- и пьезокерамических материалов. Ниже точки Кюри T_C они обладают нецентросимметричной перовскитовой структурой и многие свойства обнаруживают максимум в области морфотропной фазовой границы (вблизи состава $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$, на которой при изменении соотношения Ti/Zr происходит переход от тетрагонального к ромбоэдрическому искажению элементарной ячейки. Вместе с тем, система ЦТС принадлежит интересному классу сегнетоэлектрических систем с разупорядоченными структурами, в которых могут реализовываться размытые фазовые переходы. Материалы с размытым фазовым переходом - сегнетоэлектрики-релаксоры вызывают повышенный интерес как с точки зрения фундаментальной науки, так и в плане их применения в радиоэлектронике, акустооптике и других важных разделах

современной техники. В настоящее время установлено, что уникальные свойства релаксоров обусловлены возникновением и ростом полярных нанодоменов вследствие беспорядка в окружении разных ионов, находящихся в кристаллографически эквивалентных положениях [1]. В модельном сегнетоэлектрике-релаксоре магнониобате свинца $Pb_3(MgNb_2)O_9$, появление дипольных моментов в локальных областях при температурах, значительно превышающих температуру максимума диэлектрической проницаемости T_m , обуславливает аномальную температурную зависимость целого ряда физических параметров [2 – 4]. Также характерным свойством релаксоров является существенная зависимость поведения электрофизических свойств от предыстории материала [5, 6], что особенно проявляется в существовании долговременной релаксации поляризации в низкотемпературной области [7, 8], делая их аналогом дипольных стекол.

В результате исследования ряда сегнетомягких керамик на основе ЦТС было установлено, что они проявляют свойства, характерные для сегнетоэлектриков-релаксоров [9]. В то же время, в отличие от релаксоров, при определенных условиях они проявляют четкие сегнетоэлектрические свойства как показано, например, в [10]. Таким образом, учитывая, что многокомпонентные системы сложных перовскитов имеют структурную неупорядоченность, то в поведении свойств таких материалов могут проявляться особенности, связанные с неоднородностью фазового состояния в очень широком температурном интервале. Это будет существенным образом отражаться на зависимости поведения различных макроскопических параметров от температурной и полевой предыстории и в отмеченной выше сегнетокерамике.

Целью настоящей работы является изучение поведения электрофизических и механических свойств пьезокерамического материала на основе ЦТС $(0.36PbTiO_3 - 0.33PbZrO_3 - 0.17Pb(MgZn)_{1/3}Nb_{2/3}O_3 -$

BaTiO₃ – SrZrO₃) в широкой области температур и установление на основе полученных результатов подобия и отличия свойств данного материала как сегнетоэлектрика-релаксора.

Методика эксперимента и результаты

Для определения электрофизического набора свойств выбранного состава использовались образцы соответствующих типов и размеров, изготовленные из блоков, полученных по обычной керамической технологии. Тип и размер образцов определялся методикой действующего отраслевого стандарта ОСТ 11 0444-87: Материалы пьезокерамические. Технические условия. На все образцы, кроме элементов с продольной поляризацией, серебряные электроды наносились путем вжигания серебряносодержащей пасты. Образцы поляризовались в воздушной среде электрическим полем 8 кВ/см, время поляризации составляло 10 минут при температуре 120°C с последующим охлаждением в поле до комнатной температуры. Образцы с продольной поляризацией были получены путем разделения поляризованного блока на составляющие, а электроды были нанесены с помощью химического осаждения меди [11]. Определение электромеханических коэффициентов связи, скорости звука, добротности и т. д. производилось динамическими методами измерения на соответствующих образцах. Величина возбуждающего напряжения соответствовала максимальной напряженности электрического поля 0,5 В/мм.

Электрическая емкость, частоты резонанса и антирезонанса поляризованных пьезокерамических образцов были измерены с помощью прецизионного измерителя импеданса Wayne Kerr Electronics WK 6510B. Измерения нелинейного диэлектрического отклика (петель поляризации на частотах 10 Гц) осуществлялось с использованием модифицированной схемы Сойера–Тауэра. При обработке полученных петель поляризации рассчитывались значения эффективной диэлектрической проницаемости

$(\epsilon'_{\text{eff}} = P/\epsilon_0 E)$, где P – поляризация, E – амплитуда синусоидального электрического поля, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 (а и б) представлены температурно-частотные зависимости относительной диэлектрической проницаемости ($\epsilon' = \epsilon/\epsilon_0$), где ϵ – диэлектрическая проницаемость материала и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) неполяризованной керамики на частотах 0,1, 1, 10 и 100 кГц.

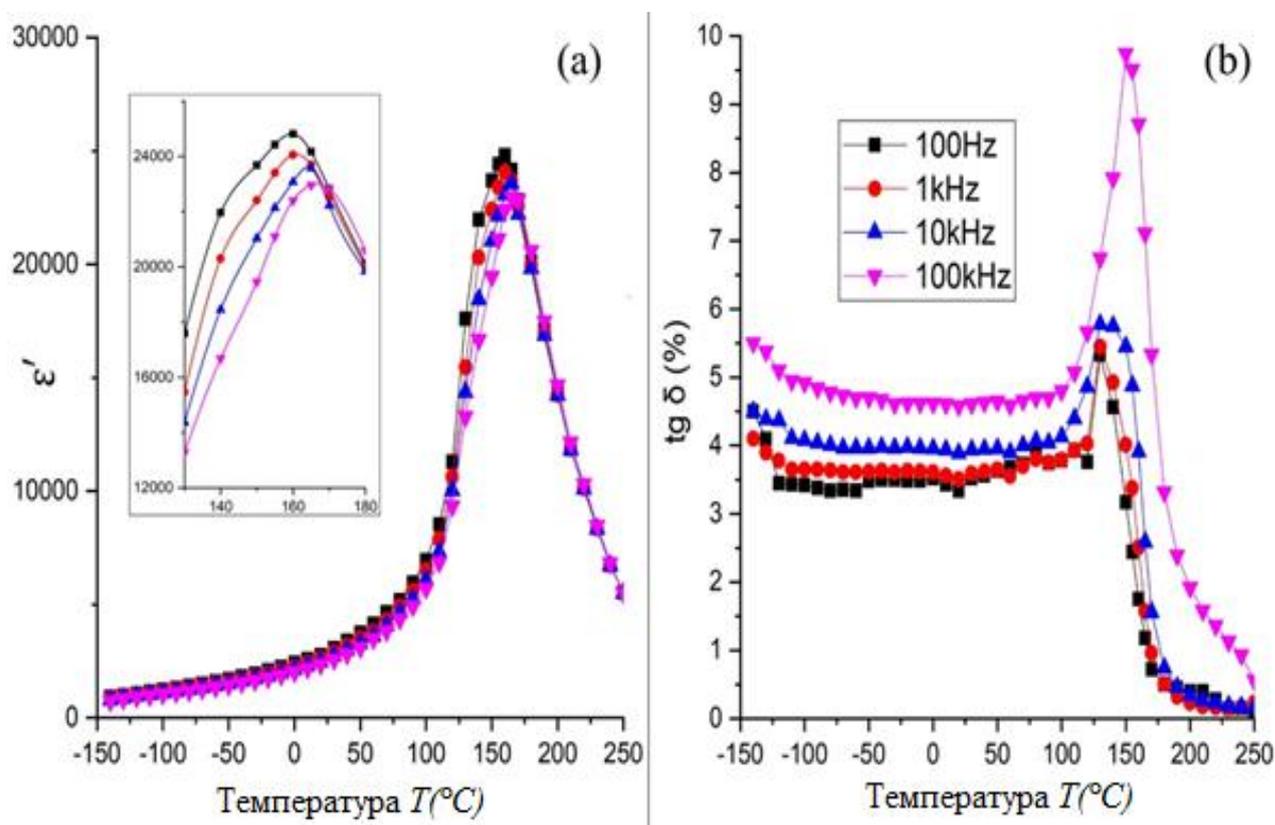


Рис. 1. – Температурно-частотные зависимости $\epsilon'(T)$ – (а) и $\text{tg}\delta(T)$ – (б) исследуемого неполяризованного состава

В данном случае в использованном диапазоне частот хорошо выделяется сдвиг T_m с изменением частоты (рис. 1 (а) врезка). Кроме смещения T_m вдоль оси температур, характерного для сегнетоэлектриков-релаксоров, можно выделить появление дисперсии (расщепление кривых на

разных частотах) при температуре существенно ниже T_m . При этом максимум дисперсии диэлектрической проницаемости приходится на $T \sim 130^\circ\text{C}$. Как следует из рис. 1 (b) максимум $\text{tg}\delta(T)$ имеет несимметричный вид, характерный для релаксорных сегнетоэлектриков [12]. На рис. 2 показано поведение $\epsilon'(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ вблизи T_m в предварительно поляризованной керамике на частоте 1 кГц в режиме нагрева.

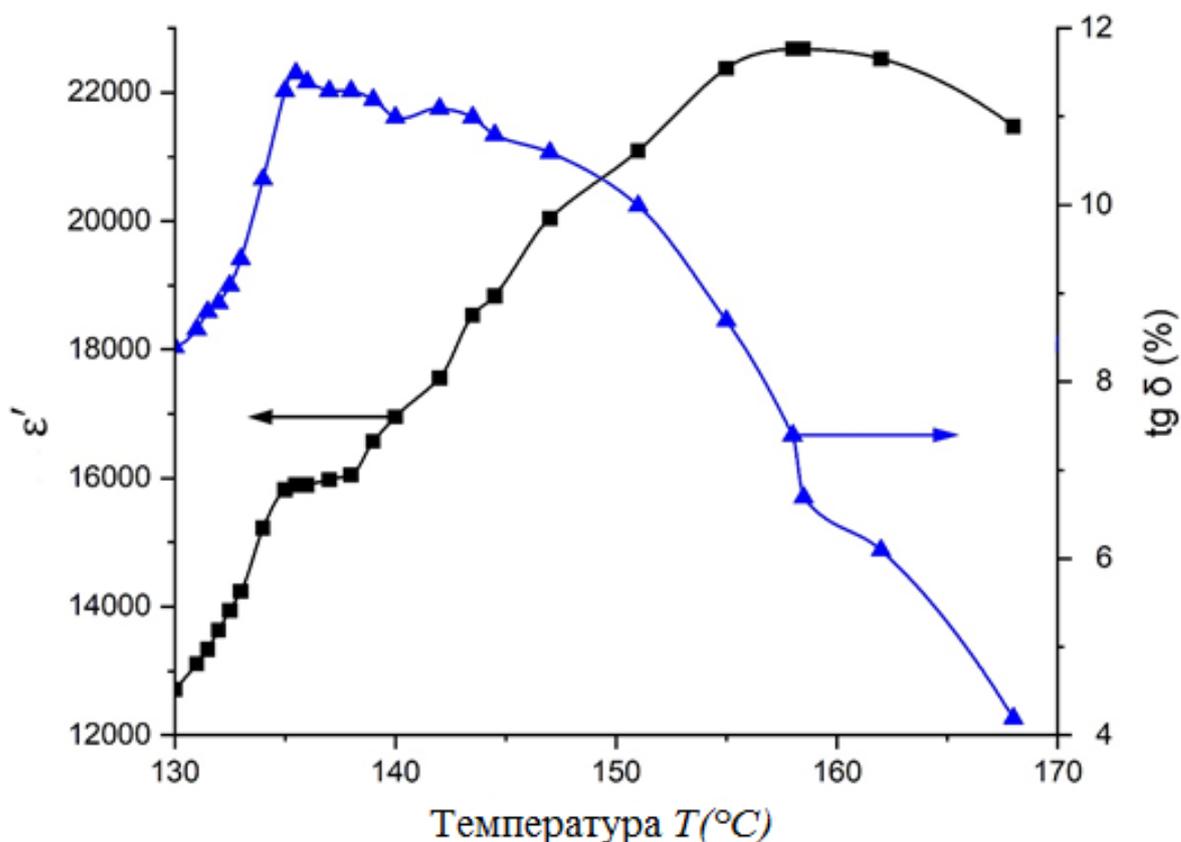


Рис. 2. – Температурные зависимости $\epsilon'(T)$ – (a) и $\text{tg}\delta(T)$ – (b) на частоте 1 кГц поляризованной керамики исследуемого состава

Из графика следует, что при $T \sim 130^\circ\text{C}$ на кривой $\epsilon'(T)$ появляется ступенька, а на кривой $\text{tg}\delta(T)$ - скачок при данной температуре. Известно, что в модельных релаксорах типа PMN или PLZT подобные аномалии указывают на распад макроскопически поляризованного состояния и данная температура деполяризации T_d существенным образом зависит от предыстории образцов в отличие от сегнетоэлектриков с неразмытым

фазовым переходом, где T_d практически совпадает с температурой Кюри T_c . Отметим, что аномалии в виде дополнительных максимумов отмечались ранее и в многокомпонентных сегнетомягких керамиках ПКР [13]. Если сравнить температуру максимума дисперсии диэлектрической проницаемости неполяризованного образца ($T \sim 130^\circ\text{C}$) и температуру T_d исследуемого материала, они практически совпадают. Это указывает на то, что в исследуемом материале, находящемся в деполяризованном состоянии, могут существовать значительные внутренние поля (в частности при старении материала), что также характерно для релаксоров, которые могут приводить к аномалиям при $T < T_m$. Причиной этого в сегнетоэлектриках-релаксорах является то, что, в силу неупорядоченности структуры, возможно сосуществование полярной (в виде динамических полярных кластеров) и неполярной матрицы (параэлектрической фазы при $T > T_m$), а также фаз с различной модификацией в очень широком температурном диапазоне при $T < T_m$. Следует отметить, что в [14] методом исследования генерации второй гармоники в модельном релаксоре PMN было выявлено, что динамика такого рода полярных нанобластей существенным образом зависит от того, фиксируется ли сигнал второй гармоники в кристалле или в мелкодисперсном порошке, где проявляются эффекты, связанные с уменьшением размеров зерен.

В нашем случае возможность существования релаксорного состояния в исследуемом материале подтверждается и поведением упругих свойств (рис.3). Так из представленных на рисунке 3 температурных зависимостей пьезомодуля $d_{31}(T)$ и скорости продольной звуковой волны $V_1^E(T)$ в поляризованном образце следует, что аномалии $d_{31}(T)$ в виде платообразного максимума и $V_1^E(T)$ в виде очень размытого минимума расположены существенно ниже T_m . При этом резкий спад значений $d_{31}(T)$

при $T = 120^{\circ}\text{C}$ и скачок $V_1^E(T)$ при $T \sim 110^{\circ}\text{C}$ связан с началом деполяризации образца.

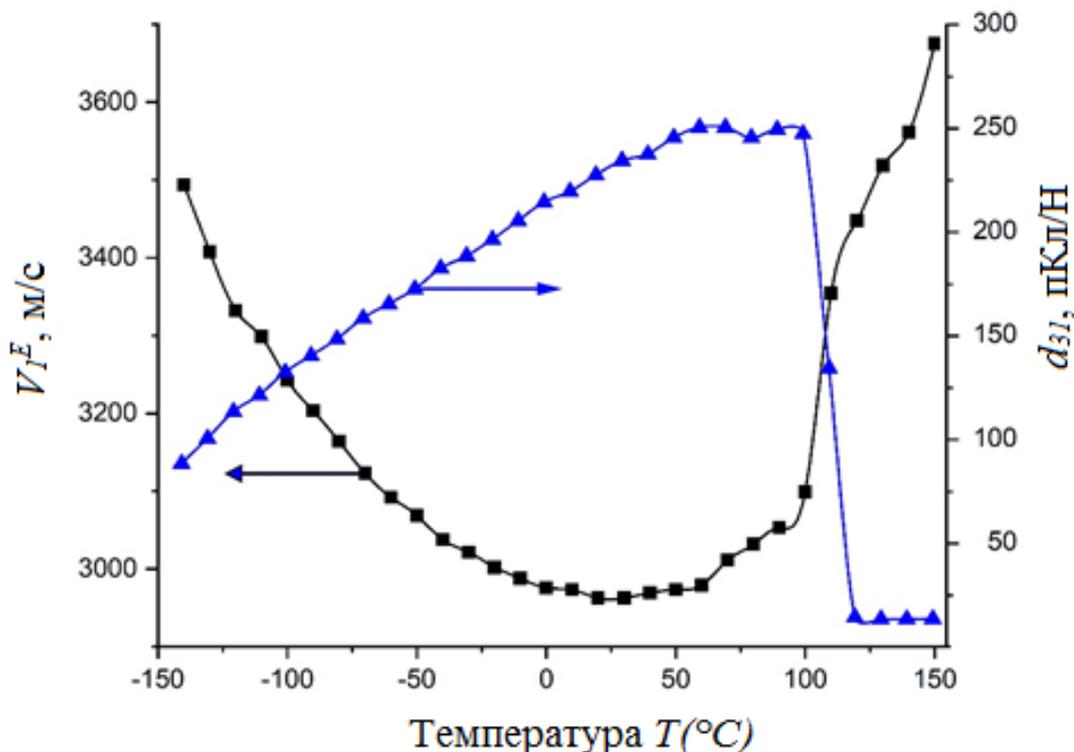


Рис. 3. – Температурная зависимость пьезомодуля $d_{31}(T)$ и скорости продольной звуковой волны $V_1^E(T)$ исследуемого состава

Учитывая, что температура минимума скорости звука как в классических сегнетоэлектриках, так и в сегнетоэлектриках-релаксорах [15] соответствует фазовому переходу, то область температур от 20 до 150°C может являться областью сосуществования фаз. В нашем случае (система на основе ЦТС) это может быть вначале область сосуществования низкотемпературной ромбоэдрической фазы $R3c$ и высокотемпературной ромбоэдрической фазы $R3m$, а затем область сосуществования ромбоэдрической и тетрагональной фаз, а в области T_m тетрагональной и кубической фазы [16].

На рисунке 4 представлены петли поляризации исследуемого материала при различных температурах вблизи T_m и температурные

зависимости эффективной диэлектрической проницаемости ϵ'_{eff} в отмеченной выше температурной области сосуществования фаз.

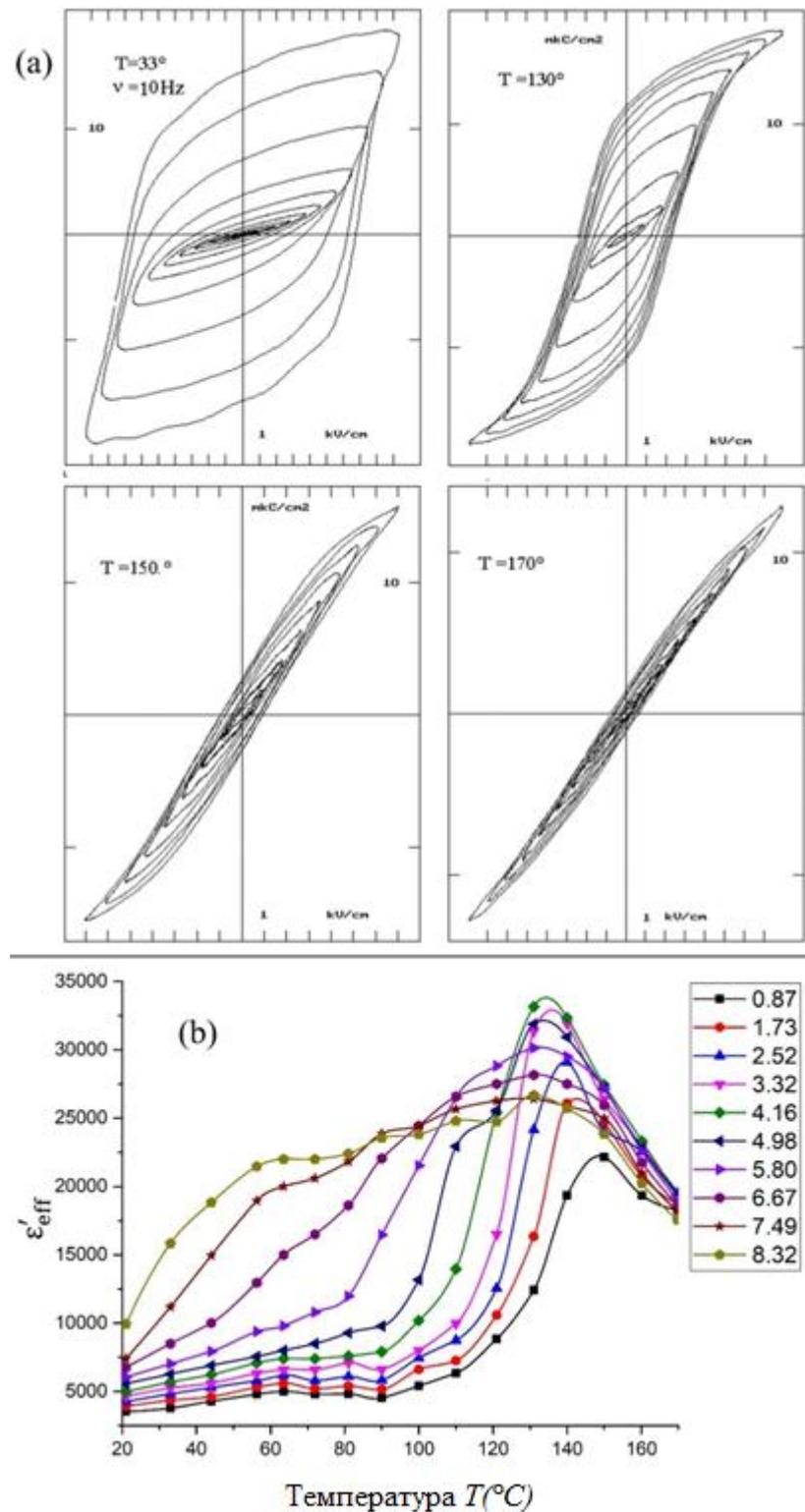


Рис. 4. – Петли поляризации: (а) при различных температурах вблизи T_m и температурные зависимости эффективной диэлектрической проницаемости $\epsilon'_{\text{eff}}(E, T)$; (b) при различных амплитудах E образцов исследуемого состава

Как видно из рисунка 4 (а), вид петель поляризации характерен для сегнетомягких керамик – прямоугольные петли при низких температурах и так называемые S – образные при $T \geq T_m$. Из рисунка 4 (b) следует, что с ростом E значения $\epsilon'_{\text{eff}}(E, T)$ увеличиваются, особенно в области T_m . При этом температура максимума $\epsilon'_{\text{eff}}(E, T)$ уменьшается с ростом E , что также является характерным свойством сегнетоэлектриков-релаксоров [17, 18].

Следует отметить, что в области температур $40 - 80^\circ\text{C}$ проявляется очень размытый максимум $\epsilon'_{\text{eff}}(E, T)$ при относительно невысоких E , а в полях насыщения (максимальные E) проявляется плато в данной области температур. Такое поведение можно связать с процессами индуцирования поляризации в области размытого фазового перехода при $50 - 80^\circ\text{C}$, что определяет дополнительный прирост поляризации. Были измерены электрофизические характеристики данного состава при нормальных условиях ($T = 20 \pm 5^\circ\text{C}$): относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ и $\epsilon_{11}^T/\epsilon_0$, тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, коэффициенты электромеханической связи $k_p, k_{15}, k_{33}, k_{31}, k_t$, пьезомодули d_{31}, d_{33}, d_{15} , скорости звука V_1^E, V_4^D, V_3^D , механическая добротность Q_m , коэффициент Пуассона δ_p и плотность ρ (Таблица № 1).

Таблица № 1

Электрофизические характеристики исследуемого материала

Параметр	Единица измерения	Значение
1	2	3
T_c	$^\circ\text{C}$	160
$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ (1kHz)	-	4950

$\varepsilon_{11}^T/\varepsilon_0$ (1kHz)	-	4400
$tg\delta$ (1 kHz)	%	2
k_p	-	0,66
1	2	3
k_{15}	-	0,71
k_{33}	-	0,70
k_{31}	-	0,38
k_t	-	0,53
$ d_{31} $	$10^{-12} \cdot \text{Кл/Н}$	325
d_{33}	$10^{-12} \cdot \text{Кл/Н}$	660
d_{15}	$10^{-12} \cdot \text{Кл/Н}$	940
V_1^E	$10^3 \cdot \text{м/с}$	2770
V_4^D	$10^3 \cdot \text{м/с}$	2470
V_3^D	$10^3 \cdot \text{м/с}$	3700
Q_m	-	60
δ_p	-	0,34
ρ	кг/м^3	7400

Полученные данные позволяют установить, что исследуемый материал обладает высокими значениями диэлектрической проницаемости, пьезомодулей и коэффициентов электромеханической связи.

Выводы

В работе установлены подобные и отличительные черты в поведении электрофизических свойств многокомпонентной керамики на основе ЦТС с реласкорными сегнетоэлектриками. Показано, что по упругим свойствам данный материал стоит очень близко к сегнетоэлектрикам-релаксорам, имея высокую податливость в очень широком температурном интервале. В то же время прямоугольность петель поляризации при относительно низких

температурах указывает на проявление классических свойств сегнетоэлектрика при процессах переключения поляризации, а не на процессы «замораживания», характерные для сегнетоэлектриков-релаксоров.

Исходя из полученных результатов, можно установить, что данный состав будет перспективен для применения в актюаторах систем адаптивной оптики и приборов точного позиционирования благодаря высоким значениям пьезомодулей.

Литература

1. Bokov A. A., Ye Z.-G. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure // J. Mater. Sci. 2006. №41. Pp. 31-52.
 2. Viehland D., Jang S.J., Cross L.E., Wuttig M. Deviation from Curie-Weiss behavior in relaxor ferroelectrics // Physical Review B. 1992. №46. pp. 8003-8006.
 3. Lushnikov S.G., Fedoseev A.I., Gvasaliya S.N., Kojima Seiji Anomalous dispersion of the elastic constants at the phase transformation of the $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ relaxor ferroelectric // Physical Review B. 2008. №77. pp. 104-122.
 4. Смоленский Г.А., Юшин Н.К., Смирнов С.И. Акустические свойства кристалла магнониобата свинца – сегнетоэлектрика с размытым фазовым переходом // Физика твердого тела. 1985. №27. С. 801-806.
 5. Cross L.E. Relaxor ferroelectrics: An overview // Ferroelectrics. 1994. №151. pp. 305-320.
 6. Ye Zuo–Guang, Schmid Hans. Optical, dielectric and polarization studies of the electric field–induced phase transition in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [PMN] // Ferroelectrics. 1993. №145. pp. 83-108.
 7. Colla E.V., Koroleva E.Yu., Okuneva N.M., Vakhrushev S.B. Long–time relaxation of the dielectric response in lead magnoniobate // Physical review letters. 1995. №74. pp. 1681-1684.
-

8. Бурханов А.И., Кравченко С.В., Шильников А.В., Раевский И.П., Сахненко В.П. Долговременные релаксационные явления в монокристалле $Pb_{0.94}Ba_{0.06}Sc_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ // Физика твердого тела. 2005. №47.12. С. 2207-2211.
 9. Акбаева Г.М., Гавриляченко В.Г., Семенчев А.Ф. Релаксационные свойства многокомпонентных твердых растворов на основе ЦТС // Тр. Междунар. Симп. ODPO-13. 2011. С. 111-113.
 10. Skrylev A.V., Burkhanov A.I., Akbaeva G.M., Panich A.E. Dielectric and Elastic Properties in the Vicinity of a Diffuse Structural Phase Transition in a PZT-Based Multicomponent System // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2018. №82 (3). С. 372-374.
 11. Ильин В.А. Металлизация диэлектриков. Л.: Машиностроение, 1977. 80 с.
 12. Isupov V.A. Diffuse ferroelectric phase transition and PLZT ceramics // Ferroelectrics. 1992. №131. С. 41-48.
 13. Захаров Ю.Н., Акбаева Г.М., Бородин В.З., Дудко В.А., Наскалова О.В. Особенности температурной зависимости диэлектрической проницаемости и пирозффекта сегнетомягкой керамики на основе ЦТС // Изв РАН. Сер. Физ. 2000. №64.7. С. 1446-1449.
 14. Pugachev A.M., Kovalevskii V.I., Malinovskii V.K., Malitskaya M.A., Raevskaya S.I., Raevskii I.P., Surovtsev N.V. Second Harmonic Generation Study of Local Polar Inhomogeneities in $Pb_3(MgNb_2)O_9$ // Physics of the Solid State. 2015. №57.3. pp. 472-475.
 15. Smirnova E., Sotnikov A., Zaitseva N., Schmidt H., Weihnacht M. Acoustic properties of multiferroic $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ // Physics Letters A. 2010. №374. С. 4256-4259.
 16. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика: Пер. с англ. М.: Мир, 1974. 288 с.
-

17. Colla E.V., Furman E.L., Gupta S.M., Yushin N.K. Dependence of dielectric relaxation on ac drive in $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3](1-x) - (\text{PbTiO}_3)_x$ single crystals // J. Appl. Phys. 1999. №85(3). pp. 1693-1697.

18. Bormanis K., Burkhanov A.I., Tumanov I.E., Mednikov S.V., Luu Thi Nhan, Kalvane A., Antonova M. Relaxation of Polarization at the Broad Phase Transition in Modified PMN Ferroelectric Ceramics // Ferroelectrics. 2013. №442. pp. 137-143.

References

1. Bokov A. A., Ye Z.-G. J. Mater. Sci. 2006. №41. pp. 31-52.
2. Viehland D., Jang S.J., Cross L.E., Wuttig M. Physical Review B. 1992. №46. pp. 8003-8006.
3. Lushnikov S.G., Fedoseev A.I., Gvasaliya S.N., Kojima Seiji. Physical Review B. 2008. №77. pp. 104-122.
4. Smolenskiy G.A., Yushin N.K., Smirnov S.I. Fizika tverdogo tela. 1985. №27. pp. 801-806.
5. Cross L.E. Ferroelectrics. 1994. №151. pp. 305-320.
6. Ye Zuo–Guang, Schmid Hans. Ferroelectrics. 1993. №145. pp. 83-108.
7. Colla E.V., Koroleva E.Yu., Okuneva N.M., Vakhrushev S.B. Physical review letters. 1995. №74. pp. 1681-1684.
8. Burkhanov A.I., Kravchenko S.V., Shil'nikov A.V., Raevskiy I.P., Sakhnenko V.P. Fizika tverdogo tela. 2005. №47.12. pp. 2207-2211.
9. Akbaeva G.M., Gavriyachenko V.G., Semenchev A.F. Tr. Mezhdunar. Simp. ODPO-13. 2011. pp. 111-113.
10. Skrylev A.V., Burkhanov A.I., Akbaeva G.M., Panich A.E. Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2018. №82 (3). pp. 372-374.
11. Il'in V.A. Metallizatsiya dielektrikov [Metallization of dielectrics]. L.: Mashinostroenie, 1977. 80 p.
12. Isupov V.A. Ferroelectrics. 1992. №131. pp. 41-48.



13. Zakharov Yu.N., Akbaeva G.M., Borodin V.Z., Dudko V.A., Naskalova O.V. Izv RAN. Ser. Fiz. 2000. №64.7. pp. 1446-1449.
14. Pugachev A.M., Kovalevskii V.I., Malinovskii V.K., Malitskaya M.A., Raevskaya S.I., Raevskii I.P., Surovtsev N.V. Physics of the Solid State. 2015. №57.3. pp. 472-475.
15. Smirnova E., Sotnikov A., Zaitseva N., Schmidt H., Weihnacht M. Physics Letters A. 2010. №374. pp. 4256-4259.
16. Yaffe B., Kuk U., Yaffe G. P'ezoelektricheskaya keramika: Per. s angl. [Piezoelectric ceramics: translated from English]. M.: Mir, 1974. 288 p.
17. Colla E.V., Furman E.L., Gupta S.M., Yushin N.K. J. Appl. Phys. 1999. №85 (3). pp. 1693-1697.
18. Bormanis K., Burkhanov A.I., Tumanov I.E., Mednikov S.V., Luu Thi Nhan, Kalvane A., Antonova M. Ferroelectrics. 2013. №442. pp. 137-143.