

# Корреляция пьезоэлектрических и диэлектрических свойств в мягких сегнетоэлектрических керамиках

© А.В. Турик, Л.А. Резниченко\*, М.Ю. Родинин

Южный федеральный университет,  
344090 Ростов-на-Дону, Россия

\* Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,  
344090 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: turik@phys.rsu.ru

(Поступила в Редакцию 10 января 2008 г.  
В окончательной редакции 21 апреля 2008 г.)

Рассчитаны и интерпретированы зависимости пьезоэлектрического ( $g_{33}$ ) и электрострикционного ( $Q_{33}$ ) коэффициентов неполяризованной мягкой релаксорной сегнетоэлектрической керамики системы  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  от напряженности  $E_3$  электрического поля. Обнаружены немонотонный ход  $g_{33}(E_3)$  и отрицательные величины  $Q_{33}$  в сильных электрических полях. Показано, что эти особенности являются проявлением корреляции пьезоэлектрических и диэлектрических свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета (грант № К-07-Т-40).

PACS: 77.22.Ch, 77.22.Ej, 77.84.Dy

## 1. Введение

Керамические сегнетоэлектрики привлекают большое внимание исследователей и разработчиков аппаратуры как активные материалы, свойствами которых можно эффективно управлять с помощью внешних воздействий. Такая возможность реализуется в результате сегнетоэлектрических фазовых переходов, приводящих к неустойчивости кристаллической решетки и возникновению подвижной доменной структуры. Переключения доменов под воздействием внешних электрических и/или механических полей, температуры и других факторов позволяют в широких пределах изменять диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие свойства сегнетоэлектриков. Доменные переключения сопровождаются диэлектрическим, пьезоэлектрическим (электро-механическим) и упругим гистерезисом.

Для интерпретации обширного экспериментального материала, накопленного при исследовании диэлектрического гистерезиса [1,2], в работах [3–5] был впервые использован формализм Преизаха [6], предложенный ранее для исследования процессов намагничивания и перемангничивания ферромагнетиков. Позже модель Преизаха была применена [7–9] для изучения пьезоэлектрических свойств и электро-механического гистерезиса при прямом пьезоэлектрическом эффекте. Однако подробное исследование обратного пьезоэффекта в материалах различной степени сегнетожесткости, используемых в разных пьезотехнических областях, не проводилось. Между тем информация о поведении в таких материалах эффективного  $d_{33}^{\text{eff}} = \xi_3/E_3$  и дифференциального  $d_{33} = d\xi_3/dE_3$  обратных продольных пьезомодулей, являющихся мерой деформации  $\xi_3$  образца в направлении приложенного вдоль полярной оси электрического поля  $E_3$ , крайне необходима не только с научной, но

и с практической точки зрения в связи с возможностью использования материалов с большими  $\xi_3$  и  $d_{33}$  в устройствах позиционирования, в которых требуются большие величины индуцируемых электрическим полем смещений. Сведения о поведении сегнетоэлектриков в сильных электрических полях необходимы и для ряда других практических применений. Корреляции пьезоэлектрических и диэлектрических свойств в сочетании с этими проблемами и посвящена настоящая работа.

## 2. Основные положения и формулы

В отличие от работ [3–5,10,11], в которых использовались разложения поляризации  $P_3$  и деформации  $\xi_3$  в степенные ряды, здесь мы применяли квадратичные аппроксимации

$$\xi_3 = d_c E_3 + M_{33} E_3^2, \quad \xi_3 = g_c P_3 + Q_{33} P_3^2, \quad (1)$$

коэффициенты которых  $d_c$ ,  $g_c$  (начальные, при  $E_3 \rightarrow 0$  и  $P_3 \rightarrow 0$ , продольные дифференциальные пьезоэлектрические коэффициенты) и  $M_{33}$ ,  $Q_{33}$  (продольные дифференциальные коэффициенты электрострикции) зависят от выбора рабочей точки (величины  $E_3$ ), а их зависимость от  $E_3$  отражает особенности поведения эффективных [3–5,11] и дифференциальных [10] физических (диэлектрических, пьезоэлектрических и электрострикционных) констант. В настоящей работе исследуется только изначально не поляризованная сегнетоэлектрическая керамика, и аппроксимация (1) применяется в окрестности каждой точки начальной кривой (virgin curve) деформации. Причем мы не можем ограничиться линейным приближением и должны использовать квадратичную аппроксимацию, так как в слабых полях продольные пьезоэлектрические коэффициенты неполяризо-

ванной сегнетоэлектрической керамики  $d_{33}$  и  $g_{33} \approx 0$ , а при прохождении  $d_{33}$  через максимум  $M_{33} \approx 0$ .

Основное внимание уделялось исследованию зависимости от  $E_3$  дифференциального пьезомодуля

$$d_{33} = \frac{d\xi_3}{dE_3} = d_c + 2M_{33}E_3$$

$$= (g_c + 2Q_{33}P_3) \frac{dP_3}{dE_3} = (g_{33})\epsilon_0\chi(E), \quad (2)$$

дифференциального пьезоэлектрического коэффициента

$$g_{33} = \frac{d\xi_3}{dP_3} = (g_c + 2Q_{33}P_3) \quad (3)$$

и дифференциальных коэффициентов электрострикции

$$M_{33} = \frac{1}{2} \frac{d^2(\xi_3)}{dE_3^2} = \frac{1}{2} \frac{d(d_{33})}{dE_3}, \quad Q_{33} = \frac{1}{2} \frac{d^2(\xi_3)}{dP_3^2} = \frac{1}{2} \frac{d(g_{33})}{dP_3} \quad (4)$$

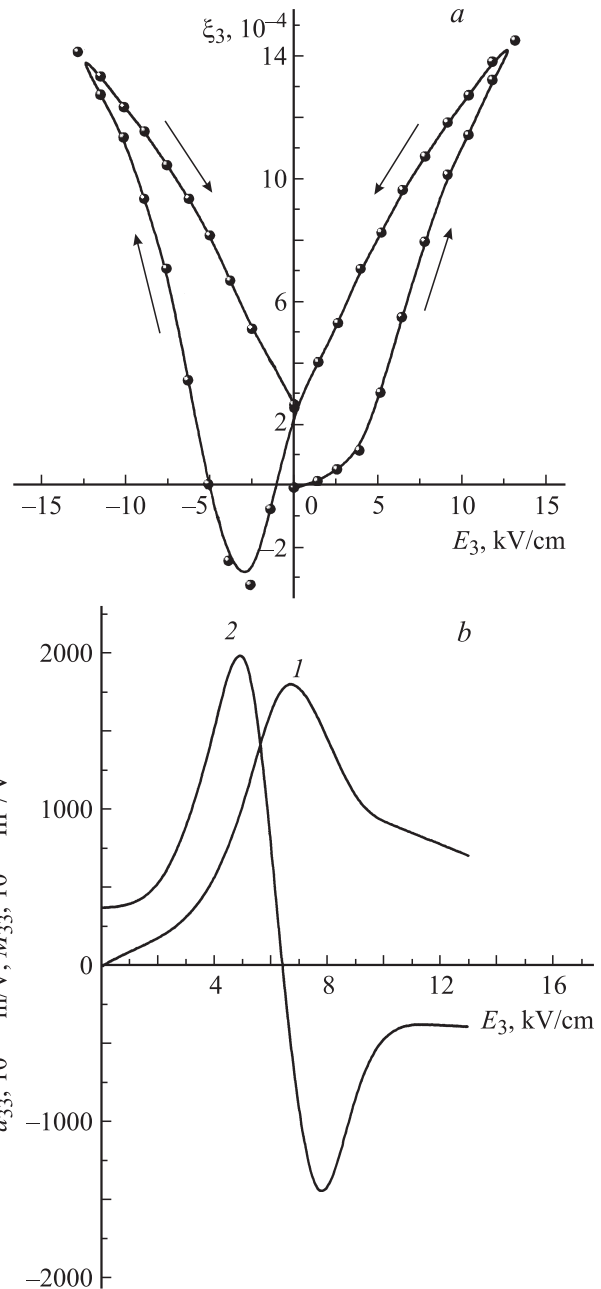
( $\epsilon_0\chi = dP/dE$  — диэлектрическая восприимчивость вещества,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума).

В качестве объекта исследования был выбран один из мягких сегнетоэлектрических материалов — релаксорная сегнетоэлектрическая керамика системы  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3-PbTiO_3$  (PMN-PT) [10]. Образцы керамики имели толщину 1 мм и диаметр 10 мм.

Для измерения продольной деформации  $\xi_3(E_3)$ , индуцированной приложенным к образцам сегнетоэлектрической керамики дискретно увеличивающимся или дискретно уменьшающимся электрическим полем  $E_3$ , использовался специально сконструированный стенд. Основным элементом стенда являлся гальваномагнитный dilatометр с цифровой индикацией показаний и возможностью их вывода на самописец и компьютер. Стенд обеспечивал измерение относительной деформации с точностью  $10^{-5}$ . Последовательное двукратное дифференцирование экспериментальной кривой  $\xi_3(E_3)$  по напряженности поля  $E_3$  позволяло получить, согласно (2) и (4), зависимости  $d_{33}(E_3)$  и  $M_{33}(E_3)$ . Характерные зависимости  $\xi_3(E_3)$  (петли электромеханического гистерезиса при комнатной температуре) и рассчитанные по начальной кривой деформации полевые зависимости  $d_{33}(E_3)$  и  $M_{33}(E_3)$  показаны на рис. 1.

Немонотонный характер зависимостей  $d_{33}(E_3)$  и  $M_{33}(E_3)$  был установлен и интерпретирован в работе [10]. Однако корреляция пьезоэлектрических и диэлектрических свойств и зависимости от  $E_3$  пьезоэлектрического коэффициента  $g_{33}(E_3) = d_{33}(E_3)/(\epsilon_0\chi)$  и коэффициента электрострикции  $Q_{33}$  не были исследованы.

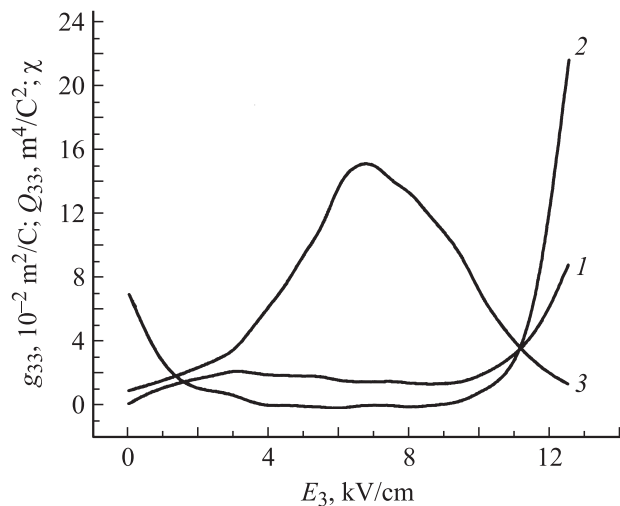
Поэтому в дополнение к исследованным в [10,11] петлям электромеханического гистерезиса  $\xi_3(E_3)$  для тех же образцов керамики сегнетоэлектрика-релаксора 0.67 PMN-0.33 PT с помощью схемы Сойера-Тауэра были получены петли диэлектрического гистерезиса  $P_3(E_3)$ . По начальным кривым поляризации  $P_3(E_3)$



**Рис. 1.** а) Характерная зависимость  $\xi_3(E_3)$  (петля электромеханического гистерезиса при комнатной температуре). б) Рассчитанные по начальной кривой деформации полевые зависимости  $d_{33}(E_3)$  (1) и  $M_{33}(E_3)$  (2) сегнетоэлектрика-релаксора 0.67 PMN-0.33 PT.

этих петель путем численного дифференцирования определялась диэлектрическая восприимчивость  $dP/dE = \epsilon_0\chi$ , после чего по данным рис. 1 рассчитывалась полевая зависимость  $g_{33}(E_3)$ , показанная на рис. 2. Для нахождения зависимости

$$Q_{33}(E_3) = \frac{1}{2} \frac{dg_{33}}{dP_3} = \frac{1}{2} \frac{dg_{33}}{dE_3} \bigg/ \frac{dP_3}{dE_3} = \frac{1}{2} \frac{dg_{33}}{dE_3} \bigg/ (\epsilon_0\chi) \quad (5)$$



**Рис. 2.** Зависимости пьезоэлектрического коэффициента  $g_{33}(E_3)$  (1), коэффициента электрострикции  $Q_{33}(E_3)$  (2) и диэлектрической восприимчивости  $\chi(E_3)$  (3) сегнетоэлектрика-релаксора 0.67 PMN–0.33 PT при комнатной температуре от напряженности  $E_3$  электрического поля.

производилось численное дифференцирование полевой зависимости  $g_{33}(E_3)$ , после чего величины  $dg_{33}/dE_3$  и  $\varepsilon_0\chi$  подставлялись в формулу (5). Полученные таким путем зависимости  $\chi(E_3)$  и  $Q_{33}(E_3)$  также показаны на рис. 2.

### 3. Результаты и обсуждение

Как видно из рис. 1, поведение рассчитанного по начальной кривой деформации дифференциального пьезоэлектрического коэффициента  $d_{33}(E_3)$  качественно не отличается от поведения эффективного пьезоэлектрического коэффициента  $d_{33}^{\text{eff}} = \xi_3/E_3$  [11]. В сильных полях  $E_3 \approx 4\text{--}7$  kV/cm оба пьезоэлектрических коэффициента имеют характерные максимумы. Происхождение этих максимумов связано с неравномерным распределением переориентируемых доменов по внутренним и коэрцитивным полям [3–5, 9–11], однако при любых напряженностях  $E_3$  электрического поля  $d_{33} > 0$ . Зависимость  $\chi(E_3)$  (рис. 2) также немонотонна и качественно идентична  $d_{33}(E_3)$ , причем максимумы  $d_{33}$  и  $\chi$  достигаются при приблизительно одинаковой напряженности электрического поля  $E_3 \approx 6.3$  kV/cm. Очевидно, что при таких напряженностях наиболее интенсивны доменно-ориентационные процессы, вносящие большой вклад как в пьезомодули, так и в диэлектрическую восприимчивость сегнетокерамики.

Наиболее интересен падающий участок зависимости  $d_{33}(E_3)$  в сильных полях, на котором  $d(d_{33})/dE \leq 0$  и дифференциальный коэффициент электрострикции  $M_{33} \leq 0$ . При увеличении напряженности  $E_3$  продольный дифференциальный коэффициент электрострикции  $M_{33}$  проходит через положительный максимум, изменяет

знак и после отрицательного минимума при дальнейшем росте  $E_3$  монотонно уменьшается. На начальной кривой деформации неполяризованной сегнетоэлектрической керамики в слабых полях  $d_{33} \approx 0$ ,  $M_{33} > 0$ , и приращение деформации имеет электрострикционный характер. В сильных полях  $M_{33} \leq 0$ , и приращение деформации (всегда положительное) определяется главным образом пьезоэффектом ( $d_{33} > 0$ ), тогда как отрицательная электрострикция ( $M_{33} < 0$ ) приводит к уменьшению приращения деформации. Наши измерения показали, что принципиального различия в электро-механическом поведении мягких сегнетоэлектрических керамик типа ЦТС (ПКР [11]) и релаксорных керамик типа PMN–PT не наблюдается. Большая величина диэлектрической восприимчивости мягких и релаксорных сегнетоэлектрических керамик обуславливает гигантскую электрострикцию. В результате величина  $|M_{33}| \approx 10^{-15}\text{--}10^{-14}$  m<sup>2</sup>/V<sup>2</sup> на два-три порядка превосходит соответствующую величину для обычных сегнетокерамик [12].

Однако полевые зависимости пьезоэлектрических коэффициентов  $g_{33}(E_3)$  и  $d_{33}(E_3)$  различны. В отличие от четко выраженного максимума  $d_{33}$  для  $g_{33}(E_3)$  характерны два слабо выраженных, размытых экстремума: максимум при  $E_3 \approx 3$  kV/cm и минимум при  $E_3 \approx 9$  kV/cm. В связи с этим в диапазоне  $3 \leq E_3 \leq 9$  kV/cm дифференциальный коэффициент электрострикции  $Q_{33}(E_3)$  имеет малые отрицательные значения. Кроме того, в отличие от коэффициента  $M_{33}(E_3)$ , который в слабых и сильных полях слабо зависит от  $E_3$ ,  $Q_{33}(E_3)$  быстро уменьшается в слабых и быстро возрастает в сильных электрических полях.

Все отмеченные особенности поведения  $\varepsilon_0\chi(E_3)$ ,  $d_{33}(E_3)$ ,  $g_{33}(E_3)$ ,  $M_{33}(E_3)$  и  $Q_{33}(E_3)$  характерны для нелинейных систем, в которых в сильных полях существенны доменно-ориентационные процессы, обуславливающие изменение величины  $\varepsilon_0\chi$  и ее сильную зависимость от напряженности  $E_3$ . В [10] было показано, что нелинейность поляризации приводит к зависимости от напряженности  $E_3$  величин  $d_{33}$  и  $M_{33}$ . Немонотонная зависимость и даже изменение знака  $M_{33}(E_3)$  также связаны с зависимостью  $\varepsilon_0\chi$  и  $d(\varepsilon_0\chi)/dE_3$  от напряженности поля  $E_3$

$$M_{33} = \frac{1}{2} \frac{d^2 \xi_3}{dE_3^2} = Q_{33}(\varepsilon_0\chi)^2 + Q_{33}P_3 \frac{d(\varepsilon_0\chi)}{dE_3}. \quad (6)$$

### 4. Заключение

Одновременное исследование линейных (пьезоэлектрические коэффициенты  $d_{33}$ ,  $g_{33}$  и диэлектрическая восприимчивость  $\varepsilon_0\chi$ ) и квадратичных (коэффициенты электрострикции  $M_{33}$ ,  $Q_{33}$  и скорость изменения восприимчивости  $d(\varepsilon_0\chi)/dE_3$ ) эффектов с учетом нелинейной зависимости поляризации от напряженности электрического поля выявило важную роль корреляции пьезоэлектрических и диэлектрических свойств. Немонотон-

ная зависимость диэлектрической восприимчивости  $\epsilon_0\chi$  и  $d(\epsilon_0\chi)/dE_3$  от напряженности  $E_3$  электрического поля приводит в мягких сегнетоэлектрических керамиках к немонотонной зависимости и изменению знака  $M_{33}(E_3)$ . Немонотонные изменения  $g_{33}(E_3)$  и  $Q_{33}(E_3)$  также являются следствием зависимости  $\epsilon_0\chi$  от напряженности поля, учет которой в (4) и (6) является основным отличием нашего подхода от обычно используемых приближений.

## Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин. Физика сегнетоэлектрических явлений. Наука, Л. (1985). 126 с.
- [2] Ф. Иона, Д. Ширане. Сегнетоэлектрические кристаллы. Мир, М. (1965). 556 с.
- [3] А.В. Турик. ФТТ **5**, 1213 (1963).
- [4] А.В. Турик. ФТТ **5**, 2406 (1963).
- [5] А.В. Турик. ФТТ **5**, 2922 (1963).
- [6] F. Preisach. Z. Phys. **94**, 277 (1935).
- [7] D. Damjanovic, M. Demartin. J. Phys.: Cond. Matter **9**, 4943 (1997).
- [8] D. Damjanovic. J. Appl. Phys. **82**, 1788 (1997).
- [9] G. Robert, D. Damjanovic, N. Setter, A.V. Turik. J. Appl. Phys. **89**, 5067 (2001).
- [10] A.V. Turik, A.A. Yesis, L.A. Reznitchenko. J. Phys.: Cond. Matter **18**, 4839 (2006).
- [11] S.A. Turik, L.A. Reznitchenko, A.N. Rybjanets, S.I. Dudkina, A.V. Turik, A.A. Yesis. J. Appl. Phys. **97**, 064 102 (2005).
- [12] V. Bobnar, B. Malic, J. Holc, M. Koses, R. Steinhausen, H. Beige. J. Appl. Phys. **98**, 024 113 (2005).