

10.1

## Исследование релаксационных и переходных процессов в сегнетопъезокерамике с использованием метода импедансной спектроскопии

© И.А. Швецов, М.А. Луговая, Н.А. Швецова, Е.И. Петрова, А.Н. Рыбьянец

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия  
E-mail: wbeg@mail.ru

Поступило в Редакцию 17 января 2020 г.

В окончательной редакции 17 января 2020 г.

Принято к публикации 23 января 2020 г.

Предложен новый метод исследования релаксационных и переходных процессов в сегнето-пъезокерамике под действием постоянного электрического поля. Прецизионные измерения временных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости сегнетопъезокерамики в области слабых электрических полей выполнены с использованием метода импедансной спектроскопии. Проведен сравнительный анализ различных методов характеристики релаксационных процессов в сегнетопъезокерамиках. Предложена физическая интерпретация полученных результатов.

**Ключевые слова:** релаксационные процессы, сегнетоэлектрическая керамика, комплексные параметры, импедансная спектроскопия.

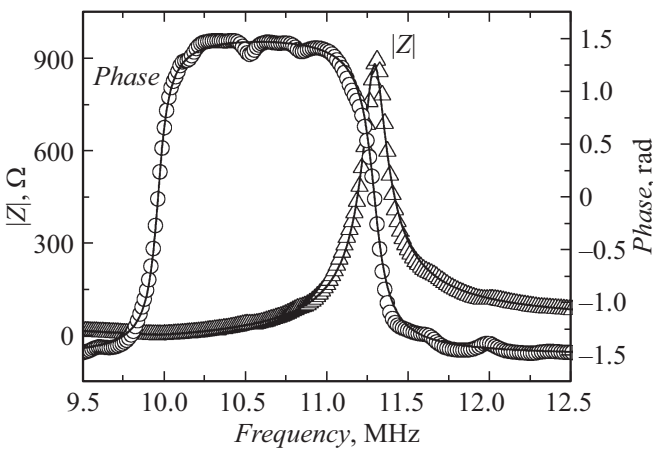
DOI: 10.21883/PJTF.2020.08.49301.18207

Изучение переходных процессов и релаксационных явлений в сегнетоэлектрической керамике и кристаллах при внешних воздействиях является одной из важных практических задач физического материаловедения и физики сегнетоэлектриков [1]. Исследование электрических и температурных зависимостей упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров сегнетоэлектрической керамики от внешнего электрического поля, давления и температуры представляет собой сложную и неоднозначную задачу из-за временных изменений параметров, вызванных переходными процессами (релаксация объемного заряда, доменно-ориентационные процессы и т.п.). Стандартные методы нахождения констант пьезоэлектрических материалов [2] малоприменимы для изучения релаксационных процессов, происходящих в сегнетоэлектрической керамике при внешних воздействиях. С другой стороны, современные ультразвуковые методы, а также электронная и атомно-силовая микроскопия могут быть использованы для оценки микроструктуры и исследования динамических процессов в сегнетоэлектрических материалах [3,4].

В настоящей работе предложен новый автоматический метод исследования релаксационных и переходных процессов, происходящих в сегнетоэлектрической керамике под действием слабых электрических полей, основанный на анализе комплексных импедансных спектров с использованием программы анализа пьезорезонансных спектров PRAP [5–7]. В реальных пьезоэлектрических материалах комплексный импеданс является следствием комплексных свойств материала [8]. Это непосредственно связано с диэлектрическими потерями

ми проводимости [9] и затуханием волны упругого смещения в образце. Последовательное автоматическое измерение и анализ импедансных спектров сегнето-пъезокерамических образцов с помощью программы PRAP [7] позволяют получить значения комплексных параметров материала как функцию времени при воздействии постоянного электрического поля [10]. Предложенный метод анализа пьезорезонансных спектров обеспечивает высокую точность измерения полных наборов комплексных упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров сегнетопъезоэлектрических материалов, а также их изменений при внешних воздействиях.

В качестве объекта исследования была выбрана „сегнетомягкая“ пьезоэлектрическая керамика системы цирконата-титаната свинца состава  $PbTi_{0.6}Zr_{0.336}W_{0.006}Mn_{0.0233}Nb_{0.0347}O_3$ , находящаяся вблизи ромбоэдрической границы морфотропной области, что обуславливает низкое значение коэрцитивного поля и повышенную лабильность доменной структуры [11,12]. Для экспериментов использовались тонкие поляризованные диски из горячепрессованной пьезокерамики диаметром 6 mm и толщиной 0.2 mm. Прецизионные измерения импедансных спектров проводились с помощью анализатора импеданса Agilent 4294A со встроенным модулем постоянного напряжения ( $\pm 40$  V). Для получения и анализа пьезорезонансных спектров использовался модуль сбора данных PRAP для сканирования во времени в постоянном электрическом поле. Время выборки импедансных спектров было установлено равным 3 s.

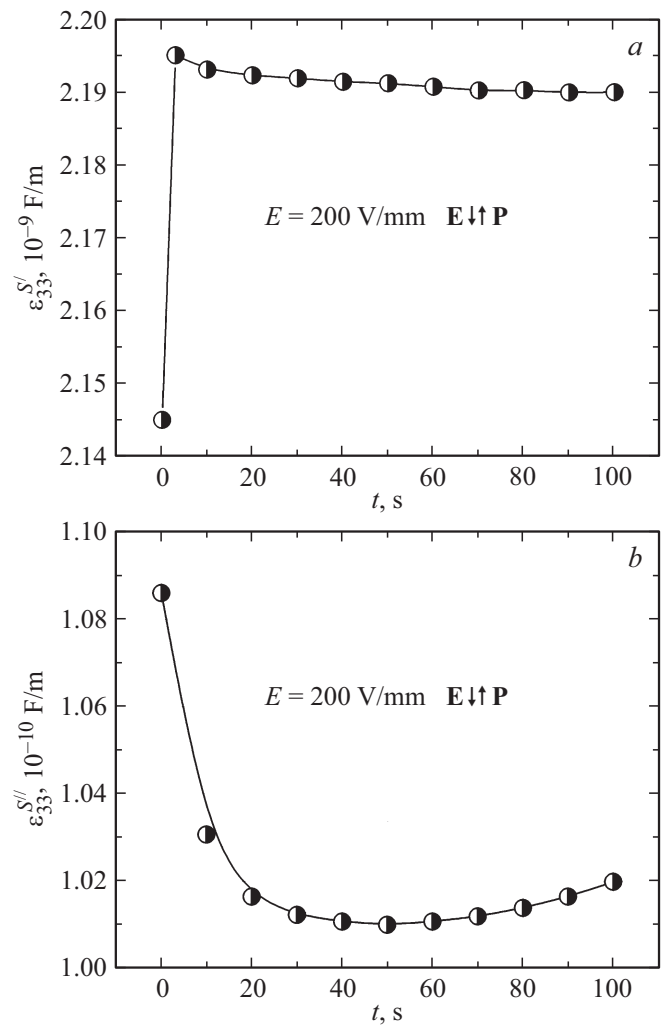


**Рис. 1.** Экспериментальный импедансный спектр, измеренный для толщинной моды колебаний пьезокерамического диска, и его аппроксимация, полученная с использованием программы PRAP.

На рис. 1 приведен пример импедансного спектра (частотные зависимости модуля импеданса  $|Z|$  и фазы), измеренного для толщинной моды колебаний пьезокерамического диска. Последовательные измерения с заданным временем выборки и обработка спектров импеданса с помощью программного обеспечения PRAP позволили получить временные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости экспериментальных образцов при воздействии постоянного электрического поля  $E$ .

На рис. 2 и 3 приведены примеры временных зависимостей действительной ( $\epsilon_{33}^{S'}$ ) и мнимой ( $\epsilon_{33}^{S''}$ ) частей диэлектрической проницаемости, полученных путем анализа последовательно измеренных импедансных спектров, при приложении постоянного электрического поля ( $E = 200 \text{ V/mm}$ ) с различной полярностью в области слабых полей, значительно меньших коэрцитивного поля ( $E \ll E_C \sim 7.5 \text{ kV/cm}$  при  $50 \text{ Hz}$ ). Диэлектрические постоянные исследуемой пьезокерамики имеют следующие значения:  $\epsilon/\epsilon_0 = 780$  (для неполяризованной керамики),  $\epsilon_{33}^S/\epsilon_0 = 300$  и  $\epsilon_{11}^S/\epsilon_0 = 570$ . Таким образом, поляризация пьезокерамики должна приводить к уменьшению  $\epsilon_{33}^S/\epsilon_0$ , а деполяризация — к ее росту.

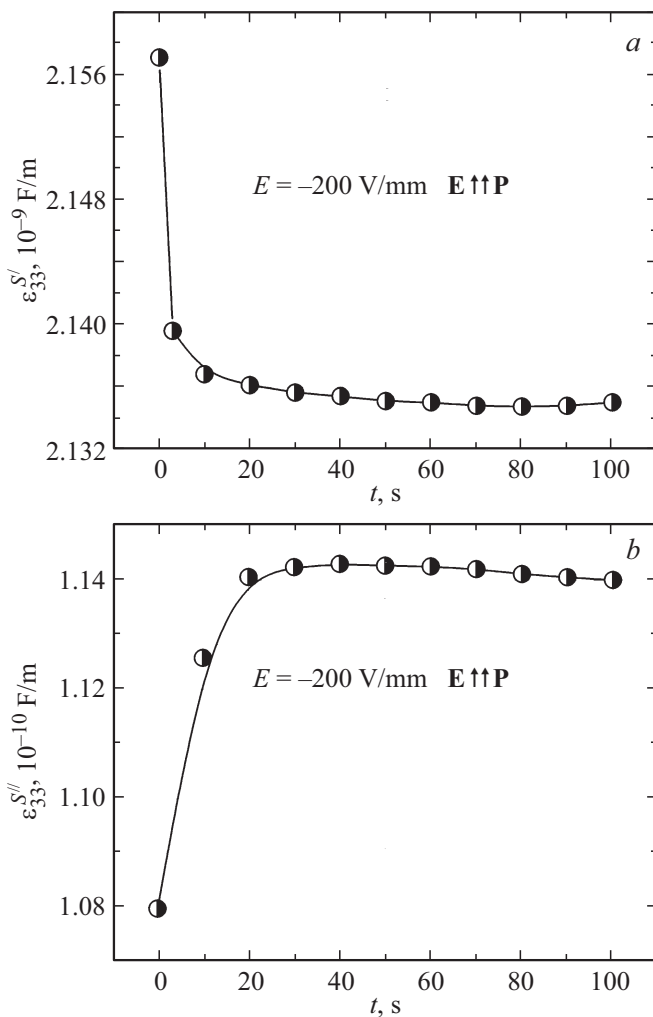
При приложении положительного электрического поля направления  $E$  и остаточной поляризации пьезокерамики  $P$  противоположны. Действительная часть диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_{33}^{S'}$ ) резко возрастает (рис. 2, *a*) из-за частичной деполяризации пьезокерамики в результате обратимых 90-градусных поворотов доменов с последующей незначительной релаксацией к стационарному значению, вызванной экранированием приложенного поля носителями объемного заряда, препятствующим дальнейшему переключению поляризации. Соответствующее уменьшение и ста-



**Рис. 2.** Временные зависимости действительной  $\epsilon_{33}^{S'}$  (*a*) и мнимой  $\epsilon_{33}^{S''}$  (*b*) частей диэлектрической проницаемости пьезокерамического диска при приложении постоянного электрического поля  $E = 200 \text{ V/mm}$ .

билизация мнимой части диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{33}^{S''}$  (рис. 2, *b*) вызваны частичным снятием механических напряжений, обусловленных начальной поляризацией пьезокерамики в результате обратимых доменных переориентаций и экранированием приложенного поля носителями объемного заряда.

Приложение отрицательного электрического поля  $E$ , совпадающего с направлением остаточной поляризации  $P$ , приводит к резкому падению действительной части диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_{33}^{S'}$ ) из-за дополнительной поляризации пьезокерамики, вызванной 90-градусными обратимыми доменными переориентациями с последующей релаксацией к установившемуся значению в результате экранирования приложенного поля носителями объемного заряда и закрепления доменных стенок.



**Рис. 3.** Временные зависимости действительной  $\epsilon_{33}^{S'}$  (a) и мнимой  $\epsilon_{33}^{S''}$  (b) частей диэлектрической проницаемости пьезокерамического диска при приложении постоянного электрического поля  $E = -200 \text{ V/mm}$ .

Уменьшение  $\epsilon_{33}^{S'}$  сопровождается резким ростом мнимой части диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{33}^{S''}$  (рис. 3, b), связанным с упомянутыми выше обратимыми переориентациями доменов. Реализация всех возможных для данного приложенного электрического поля доменных переориентаций и закрепление доменных стенок приводят к стабилизации значения  $\epsilon_{33}^{S'}$ . Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными, представленными в работе [3].

В результате выполненных исследований установлено, что релаксационный характер временных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости „сегнетомягкой“ пьезокерамики при воздействии постоянного электрического поля в области слабых полей обусловлен обратимыми переориентациями отличных от 180-градусных доменов и процессами релаксации объемного заряда.

Сравнение различных методов характеристики сегнетоэлектрической керамики при внешних воздействиях [3,4] показало, что разработанный метод, основанный на анализе пьезорезонансных спектров, позволяет получить более точные данные и выявить механизмы релаксационных и переходных процессов в сегнетоэлектрической керамике с учетом несинфазного отклика материала на внешние воздействия.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание в сфере научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Гриднев С.А., Калинин Ю.Е., Ситников А.В. Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 351 с.
- [2] IEEE standard on piezoelectricity. ANSI/IEEE Std. N.Y.: The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc., 1987. 176 p.
- [3] Shvetsova N.A., Reznichenko A.N., Shvetsov I.A., Petrova E.I., Rybyanets A.N. Surface acoustic waves method for piezoelectric material characterization // Proc. of the 2015 Int. Conf. on physics, mechanics of new materials and their applications. N.Y.: Nova Science Publ., Inc., 2016. P. 415–422.
- [4] Esin A.A., Alikin D.O., Turygin A.P., Abramov A.S., Hrescak J., Walker J., Rojac T., Bencan A., Malic B., Kholkin A.L., Shur V.Ya. // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. N 7. P. 074101 (1–7). DOI: 10.1063/1.4975341
- [5] Rybyanets A., Kushkuley L., Eshel Y., Nasedkin A. P1M-5 accurate evaluation of complex material constants of porous piezoelectric ceramics // Proc. IEEE Ultrasonics Symp. Vancouver: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2006. V. 1. P. 1533–1536. DOI: 10.1109/ULTSYM.2006.389
- [6] Algueró M., Alemany C., Pardo L., González A.M. // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87. N 2. P. 209–215. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2004.00209.x
- [7] PRAP (Piezoelectric Resonance Analysis Program). TASI Technical Software Inc. [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.tasitechnical.com
- [8] Holland R. // IEEE Trans. Son. Ultrason. 1967. V. 14. N 1. P. 18–20. DOI: 10.1109/T-SU.1967.29405
- [9] Shen L.C., Kong J.A. Applied electromagnetism. Boston: PWS Engineering, 1983. 624 p.
- [10] Rybyanets A.N., Nasedkin A.V., Naumenko A.A., Shvetsova N.A., Lugovaya M.A., Petrova E.I. Advanced materials — studies and applications. N.Y.: Nova Science Publ., Inc., 2015. P. 147–168.

- [11] *Zhao D., Lenz T., Gelinck G.H., Groen P., Damjanovic D., de Leeuw D.M., Katsouras I.* // *Nature Commun.* 2019. V. 10. N 1. P. 2547–2557. DOI: 10.1038/s41467-019-10530-4
- [12] *Konstantinov G.M., Rybyanets A.N., Konstantinova Y.B., Shvetsova N.A., Svetlichnaya S.O.* // *Advanced materials. Manufacturing, physics, mechanics and applications.* N.Y.: Springer International Publ., 2016. P. 229–244.