

06.4

## Модификация поверхности и сохранение объемных свойств пьезоэлектрической керамики под воздействием потока водородной плазмы

© Г.Ю. Сотникова<sup>1</sup>, А.В. Воронин<sup>1</sup>, В.Ю. Горяинов<sup>1</sup>, Н.В. Зайцева<sup>1</sup>, В.Н. Климов<sup>2</sup>, А.В. Нащекин<sup>1</sup>, Р.С. Пассет<sup>1</sup>, А.В. Сотников<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> НИЦ „Курчатовский институт“ — ЦНИИ КМ „Прометей“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: gga\_holo@mail.ru, g.sotnikova@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 21 сентября 2023 г.

В окончательной редакции 7 ноября 2023 г.

Принято к публикации 7 ноября 2023 г.

Представлены экспериментальные результаты импульсного воздействия водородной плазмы на пьезоэлектрическую керамику на примере отечественного состава ЦТСНВ-1. Выявлены значительные изменения элементного состава и рельефа поверхности с характерной глубиной модифицированного слоя порядка 20 мкм. Исследование пьезоэлектрических свойств ЦТСНВ-1 после воздействия водородной плазмы (интегральный поток частиц до  $\sim 10^{23} \text{ m}^{-2}$ , энергия  $\sim 100 \text{ eV}$ ) показало снижение коэффициента электромеханической связи толщинной моды  $k_t$  образцов ( $c \sim 0.6$  до  $\sim 0.3$ ) при сохранении величин пьезомодуля  $d_{33}$  в пределах  $450 \pm 50 \text{ pm/V}$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{33}$  в пределах  $2250 \pm 560$ , что соответствует данным производителя по разбросу этих величин для стандартных образцов.

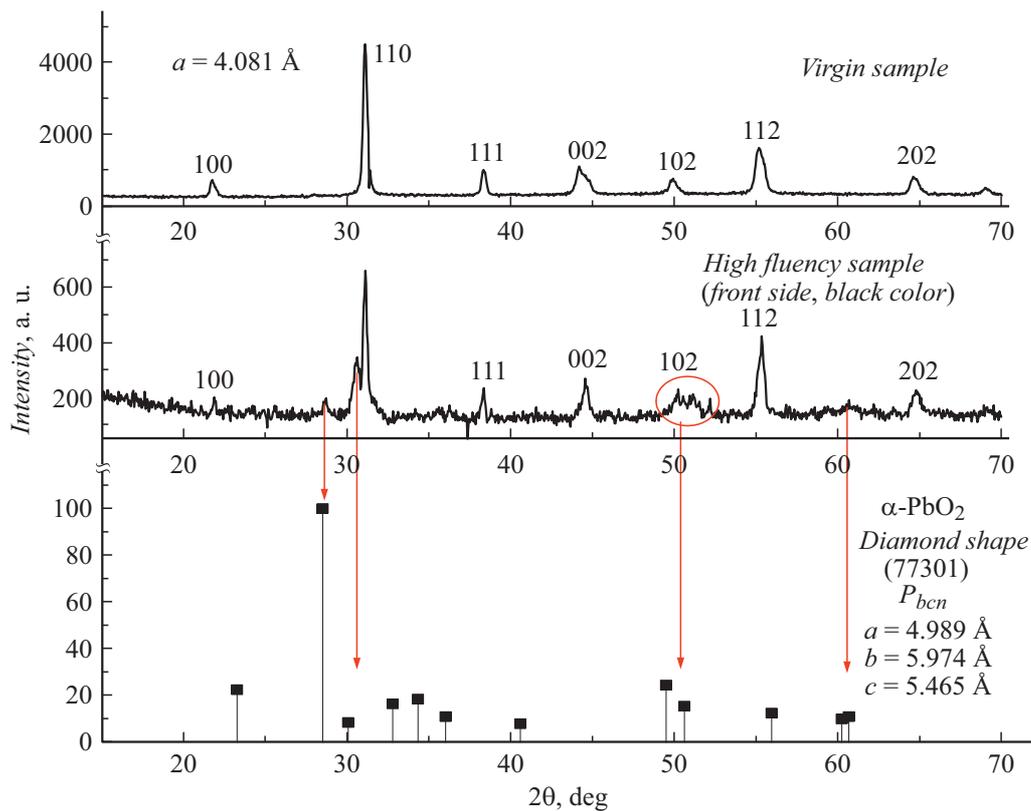
**Ключевые слова:** пьезоэлектрическая керамика, водородная плазма, морфология поверхности, пьезомодуль, коэффициент электромеханической связи.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.03.57040.19735

Пьезоэлектрическая керамика находит широкое применение для ультразвуковых пьезоэлектрических преобразователей, в том числе для неразрушающего контроля, датчиков различных физических параметров, а также в качестве материала для изготовления прецизионных пьезопроводов (актюаторов) [1]. Применение перечисленных выше устройств подразумевает их корректное функционирование в различных экстремальных условиях. В последние годы большой интерес вызывают перспективы использования пьезоэлектрических элементов в составе диагностического и защитного оборудования в термоядерных реакторах. Одним из таких элементов является пьезоэлектрический мотор, разрабатываемый в ФТИ им. А.Ф. Иоффе для Международного термоядерного экспериментального реактора (ИТЭР), в котором рассматривается возможность использования пьезокерамики на основе цирконата-титаната свинца  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (ЦТС) [2]. Успешное решение такой задачи диктует необходимость разработки экспериментальных методов исследования устойчивости параметров пьезоэлектрических материалов к воздействию плазмы различного состава, плотности и энергии частиц, а также анализа возможностей восстановления рабочих характеристик устройств на их основе.

К настоящему времени наиболее исследованным материалом для внутренней поверхности термоядерных реакторов является вольфрам благодаря его хорошей теплопроводности и высокой температуре плавления. Тем не менее известно, что он страдает от бомбардировки

изотопами водорода и гелия, энергии которых находятся в диапазоне от 10 eV до нескольких keV [3]. Экспериментально установлено, что многократное воздействие на вольфрам водородной, дейтериевой и гелиевой плазмы вызывает существенную модификацию приповерхностных слоев в виде образования пузырьков, вздутий и отслаиваний [3–8]. Это может приводить к снижению теплопроводности [4], повышению жесткости и, как следствие, к хрупкости материала [7], что является серьезной проблемой при конструировании, а также для последующей стабильной и безопасной работы термоядерных установок. Отметим, что экспериментальные исследования и анализ процессов, инициируемых влиянием плазмы на пьезокерамические материалы, их развития при длительном плазменном воздействии и взаимосвязи с основными физическими параметрами пьезокерамики находятся на самом начальном этапе. В настоящей работе представлены первые экспериментальные результаты исследования модификации поверхности и ее взаимосвязи с изменением объемных пьезоэлектрических свойств образцов отечественной пьезоэлектрической керамики ЦТСНВ-1 („Аврора-Элма“, Волгоград, avgora-elma.ru) под воздействием струи водородной плазмы. Образцы для исследований были вырезаны из стандартного поляризованного диска диаметром 6 см и толщиной  $\sim 3 \text{ mm}$ , имели площадь поверхности (перпендикулярной к направлению поляризации)  $\sim 1 \text{ cm}^2$ . С поверхности образцов были удалены вожатые серебряные электроды. Измерение емкости (и соответственно диэлектри-



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов пьезокерамики ЦТСНВ-1 до (*Virgin sample*) и после (*High fluency sample*) воздействия струи водородной плазмы. Внизу приведена штрих-диаграмма диоксида свинца в форме  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  из рентгенометрической картотеки JCPDS.

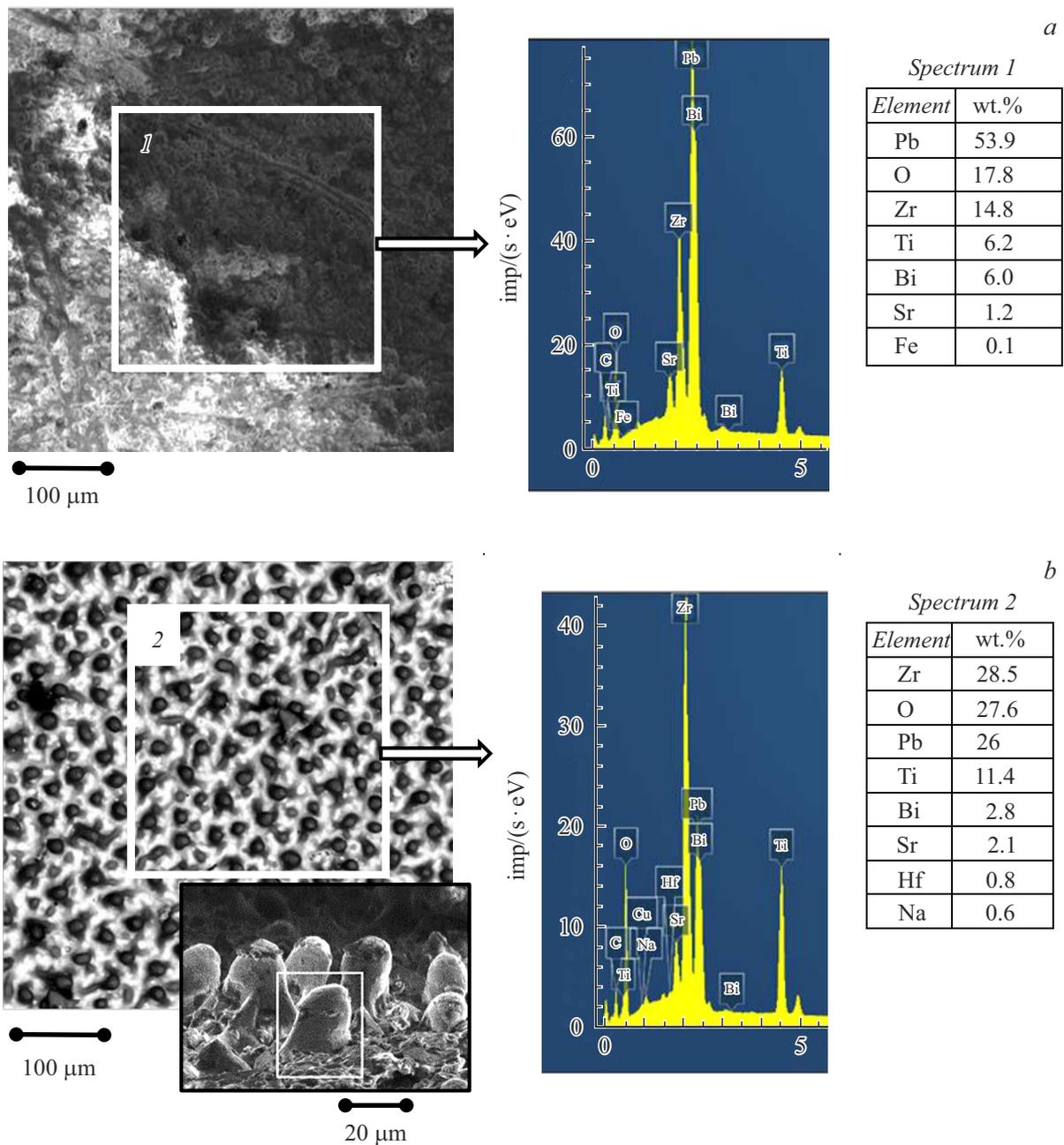
ческой проницаемости), пьезомодулей и коэффициентов электромеханической связи подготовленных образцов проводилось после нанесения проводящей серебряной пасты (сушка без высокотемпературного отжига) для обеспечения единства условий измерений, проводимых до и после воздействия плазмы.

Облучение образцов осуществлялось на стенде плазменной пушки, позволяющей имитировать циклическое воздействие плазмы ИТЭР с различным составом рабочего газа и возможностью варьировать интенсивность воздействия [9]. Для измерения параметров плазменной струи стенд оснащен набором необходимых диагностических устройств. В экспериментах в качестве рабочего газа использовался водород. Конфигурация установки позволяла формировать струю плазмы диаметром  $\sim 4\text{--}5$  см с энергией до 175 Дж. Длительность импульса плазмы составляла  $\sim 20$  мкс при скорости движения ионизационного фронта более 100 км/с. Расчетное значение флюенса частиц на образец площадью  $1\text{ см}^2$  составляло  $\sim 6 \cdot 10^{21}\text{ м}^{-2}$  (энергия частиц в пределах 100–200 эВ) за один импульс. В эксперименте были изучены образцы, подвергнутые воздействию 20 импульсов плазмы при их установке на различных расстояниях от источника. Среднее давление на поверхность исследуемого образца, установленного на минимальном расстоянии от источника, равном 30 см („сильное воздействие“), составляет

$\sim 0.15$  МПа, расчетное значение температуры на поверхности образца  $\sim 800^\circ\text{C}$ . При удалении от источника на 100 см („слабое воздействие“) давление струи снижается на порядок, расчетное значение температуры на поверхности мишени составляет уже  $\sim 400^\circ\text{C}$ . Первичный визуальный осмотр образцов после облучения показал значительное изменение цвета поверхности образцов со стороны воздействия: от темно-серого для образцов после „слабого воздействия“ до практически черного в результате „сильного воздействия“. Этот эффект может быть связан с образованием на поверхности оксидов свинца, в частности закиси свинца  $\text{Pb}_2\text{O}$  (аморфный материал или кубические кристаллы черного цвета) или диоксида свинца в форме  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  (черные кристаллы ромбической сингонии). Образование указанных оксидов возможно при нагреве свинца, входящего в состав ЦТС-керамик, до температур порядка  $300^\circ\text{C}$  без доступа воздуха, что вполне соответствует условиям эксперимента в плазменной пушке.

Анализ структуры поверхности образцов проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, напряжение на трубке 38 кВ, ток 18 мА). Дифрактограммы образцов пьезокерамики ЦТСНВ-1 до и после облучения представлены на рис. 1.

Результаты исследования показали, что даже после „сильного воздействия“ образец в целом сохраняет од-



**Рис. 2.** РЭМ-изображения поверхности образцов пьезокерамики ЦТСНВ-1 до (a) и после (b) многократного (20 импульсов, „сильное воздействие“) облучения потоком водородной плазмы. Параметры пучка: длительность одного импульса ~ 20 μs, энергия частиц ~ 100 eV, интегральный флюенс ~ 10<sup>23</sup> m<sup>-2</sup>.

нофазную структуру и не имеет признаков аморфизации (параметры структуры подсчитаны в приближении псевдокуба). Вместе с тем на рис. 1 (средний фрагмент) наблюдаются рефлексы, не принадлежащие структуре тетрагональной фазы ЦТСНВ-1. Наличие таких особенностей хорошо согласуется с предположением о возникновении на поверхности пьезокерамики кристаллов диоксида свинца в форме ромбического α-PbO<sub>2</sub> (нижний фрагмент на рис. 1), имеющих визуальную черную окраску.

Экспериментальные исследования поверхности керамики до и после плазменного воздействия также были выполнены с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на оборудовании TESCAN MIRA (TESCAN, Чехия) и JSM 7001F (JEOL, Япония) в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 keV и токе пучка порядка 20 pA. Микроструктура поверхности необлученного и облученного образцов пьезокерамики ЦТСНВ-1 представлена на рис. 2, a и b соответственно.

Изображения на рис. 2 показывают, что на поверхности облученного образца сформировался ярко выраженный рельеф в виде „холмов“ с округлой вершиной и характерными размерами диаметра и высоты порядка 10–20  $\mu\text{m}$ . Такой рельеф может быть обусловлен расплавлением в приповерхностном слое свинца — легкоплавкого компонента твердого раствора ЦТС-керамики — с его последующим выходом на поверхность и испарением. Вынесенные на твердую поверхность струи расплава имеют слабый тепловой контакт и плохую адгезию с поверхностью, что при воздействии плазмы может способствовать вылету капель и запуску процесса капельной эрозии, наблюдавшегося ранее при длительном плазменном облучении вольфрама, титана, железа и других металлов в разрядах гелиевой плазмы [10]. Как показал элементный анализ состава поверхности „сильно облученного“ образца, выполненный с использованием РЭМ, в нем наблюдается снижение процентного содержания свинца более чем в 2 раза (рис. 2).

Более детальные РЭМ-изображения структуры „холмов“ на поверхности облученного керамического образца представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, на поверхности сформировался рельеф с микро- и наноструктурами, состоящий из „холмов“ или „пузырей“, находящихся на различных стадиях эволюции. На вершинах этих образований можно наблюдать структуры, напоминающие высокопористые области со структурой типа „цветная капуста“ с характерными размерами порядка 200 nm, аналогичные обнаруженным ранее при длительных плазменных нагрузках на поверхностях внутрикамерных областей реакторов, изготовленных из различных конструкционных материалов (вольфрам, сталь, титан и другие металлы) [8].

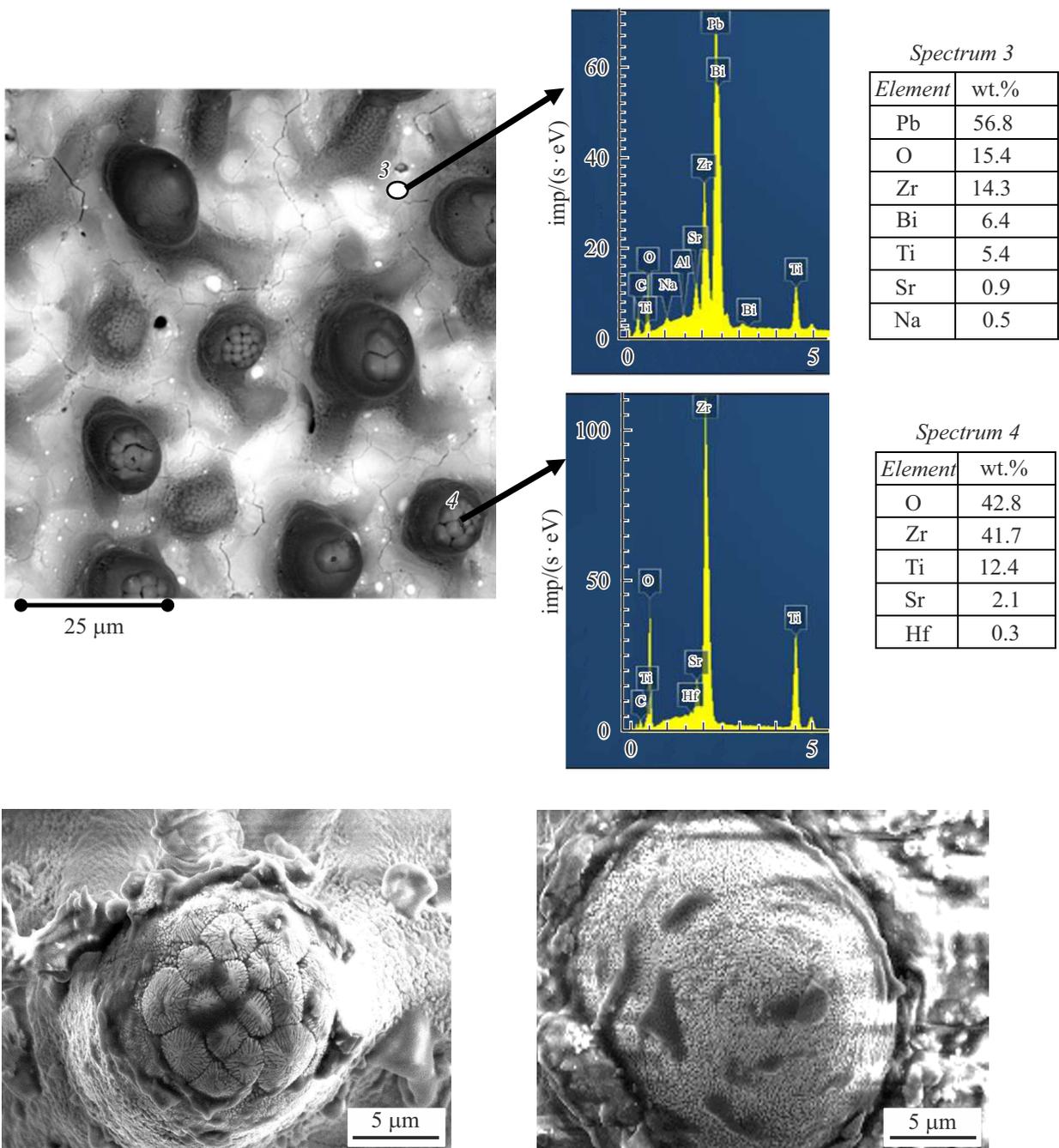
Образец после „сильного воздействия“ показал существенно неоднородный характер элементного состава на его поверхности: состав светлой области между „холмами“ (спектр 3 на рис. 3) соответствует составу необлученного образца (спектр 1 на рис. 2); на поверхности холмов наблюдается волокнистая структура, в составе которой полностью отсутствует свинец (спектр 4 на рис. 3).

Очевидно, что наблюдаемая модификация поверхности образца пьезокерамики зависит от его состава и должна сказаться на изменении его физических характеристик, в первую очередь связанных с тепловыми, упругими и электромеханическими свойствами, что, несомненно, требует дальнейших исследований. Однако на данном этапе основной целью экспериментов было изучить влияние предполагаемой модификации поверхности образцов на их объемные физические параметры, связанные с поляризацией: пьезомодуль  $d_{33}$  и коэффициент электромеханической связи  $k_t$ . Для измерения  $d_{33}$  использовался как статический метод регистрации изменения толщины образца в направлении электрической поляризации под действием приложенного напряжения (обратный пьезоэффект), так и импульсный [11],

реализованный на базе ультразвуковой эхо-импульсной установки и пьезоэлектрического преобразователя с линией задержки, работающего в МГц-диапазоне частот (прямой пьезоэффект). Измерения откликов необлученного образца и образцов, подвергнутых „слабому“ и „сильному“ воздействию, не выявили изменения в их поведении, что свидетельствует о сохранении объемной поляризации образцов.

Коэффициент электромеханической связи  $k_t$  является одной из важнейших характеристик пьезоэлектрических материалов, отражающей эффективность преобразования электрической энергии в механическую и обратно. Пьезокерамики состава ЦТС обладают высокой эффективностью преобразования. Для исследуемых в настоящей работе образцов ЦТСНВ-1 величина коэффициента электромеханической связи является одной из самых высоких среди всех известных для серийно выпускаемых пьезоэлектрических материалов и может достигать значений  $\sim 0.6$  [1]. Расчет коэффициента электромеханической связи толщинной моды колебаний  $k_t$  проводился по результатам экспериментального измерения спектров электромеханических резонансов образца, совершающего колебания перпендикулярно поверхности (толщинная мода), с помощью метода неэквидистантности частот высших нечетных гармоник [12]. Измеренные значения коэффициента электромеханической связи толщинной моды колебаний в необлученном образце составили  $k_t = 0.58$ , для образца, подвергнутого „слабому воздействию“, его величина снизилась до  $k_t = 0.27$ , однако в образце после „сильного воздействия“ коэффициент  $k_t$  не только не уменьшился, но и показал тенденцию к росту:  $k_t = 0.32$ . Наиболее вероятной причиной снижения коэффициента электромеханической связи являются модификация поверхностного слоя и связанные с ней дефекты (дислокации) в приповерхностной области образца. Об этом свидетельствует и изменение величины тангенса угла диэлектрических потерь, который также показывает резкое увеличение для образца, подвергнутого „слабому воздействию“: увеличивается в 3.7 раза с  $\text{tg } \delta = 0.0087$  для необлученного образца до  $\text{tg } \delta \approx 0.0318$  для облученного. Интересно, что в образце после „сильного воздействия“ наблюдается некоторое „восстановление“ тангенса угла диэлектрических потерь до  $\text{tg } \delta \approx 0.0027$ , что соответствует его уменьшению всего в 3 раза по сравнению со значением для необлученного образца. Последний результат позволяет надеяться, что при определенных условиях в пьезоэлектрических материалах под воздействием плазмы могут запускаться механизмы самовосстановления, однако для понимания природы этого явления нужны дополнительные экспериментальные исследования.

Основным результатом работы является экспериментальное подтверждение сохранения электрической поляризации и незначительное уменьшение основных электрофизических параметров пьезоэлектрической керамики ЦТСНВ-1 даже при весьма сильных воздействиях



**Рис. 3.** Микроструктура поверхности образца пьезокерамики после многократного облучения потоком водородной плазмы.

водородной плазменной струи с энергией 175 J, создающей на поверхности образцов давление до 0.15 МПа и температуру до 800 °С. Пьезокоэффициент  $d_{33}$  сохраняет свою величину в пределах  $450 \pm 50$  pm/V, коэффициент электромеханической связи  $k_t$  уменьшается примерно в 2 раза, показывая тенденцию к восстановлению при увеличении интенсивности плазменного воздействия. Похожий процесс наблюдается и для тангенса угла диэлектрических потерь, хотя его величина увеличивается примерно в 3 раза по сравнению со значением для необлученного образца.

Полученные результаты важны как для практического применения, так и для фундаментального понимания свойств сегнетоэлектрических материалов и происходящих в них процессов при различных внешних экстремальных воздействиях.

**Благодарности**

Электронно-микроскопические исследования выполнены на оборудовании федерального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“,

поддержанного Минобрнауки России, и на оборудовании ЦКП „Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов“ НИЦ „Курчатовский институт“ — ЦНИИ КМ „Прометей“.

### Финансирование работы

Работа финансировалась в рамках государственного задания Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] *Ультразвуковые пьезопреобразователи для неразрушающего контроля*, под ред. И.Н. Ермолова (Машиностроение, М., 1986).
- [2] Е.Е. Мухин, Е.П. Смирнова, Н.А. Бабинов, И.А. Ходунов, Р.С. Смирнов, М.С. Кулыгин, Письма в ЖТФ, **48** (23), 6 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.23.53943.19208 [E.E. Mukhin, E.P. Smirnova, N.A. Babinov, I.A. Khodunov, R.S. Smirnov, M.S. Kuligin, Tech. Phys. Lett., **48** (12), 4 (2022). DOI: 10.21883/TPL.2022.12.54935.19208].
- [3] А.В. Воронин, А.Е. Александров, Б.Я. Бер, П.Н. Брунков, А.А. Борматов, В.К. Гусев, Е.В. Демина, А.Н. Новохацкий, С.И. Павлов, М.Д. Прусакова, Г.Ю. Сотникова, М.А. Яговкина, ЖТФ, **86** (3), 51 (2016). [A.V. Voronin, A.E. Aleksandrov, B.Ya. Ber, P.N. Brunkov, A.A. Bormatov, V.K. Gusev, E.V. Demina, A.N. Novokhatskii, S.I. Pavlov, M.D. Prusakova, G.Yu. Sotnikova, M.A. Yagovkina, Tech. Phys., **61** (3), 370 (2016). DOI: 10.1134/S1063784216030269].
- [4] А.В. Воронин, В.Ю. Горяинов, А.А. Капралов, В.А. Токарев, Г.Ю. Сотникова, ЖТФ, **93** (5), 622 (2023). DOI: 10.21883/JTF.2023.05.55456.262-22 [A.V. Voronin, V.Yu. Goryainov, A.A. Kapralov, V.A. Tokarev, G.Yu. Sotnikova, Tech. Phys., **68** (5), 580 (2023). DOI: 10.21883/TP.2023.05.56063.262-22].
- [5] F. Liu, Y. Ren, S. Peng, K. Zhu, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **333**, 120 (2014). DOI: 10.1016/j.nimb.2014.04.004
- [6] Z. Shen, Z. Zheng, F. Luo, W. Hu, W. Zhang, L. Guo, Y. Ren, Fusion Eng. Des., **115**, 80 (2017). DOI: 10.1016/j.fusengdes.2017.01.001
- [7] F. Kong, M. Qu, S. Yan, A. Zhang, S. Peng, J. Xue, Y. Wang, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **406**, 643 (2017). DOI: 10.1016/j.nimb.2017.02.029
- [8] С.Д. Федорович, В.П. Будаев, М.С. Чилин, в сб.: *Материалы XXVI Конференции „Взаимодействие плазмы с поверхностью“* (НИЯУ МИФИ, М., 2023), с. 56.
- [9] А.В. Воронин, В.Ю. Горяинов, В.К. Гусев, ЖТФ, **90** (6), 1028 (2020). DOI: 10.21883/JTF.2020.06.49294.372-19 [A.V. Voronin, V.Yu. Goryainov, V.K. Gusev, Tech. Phys., **65** (6), 987 (2020). DOI: 10.1134/S1063784220060286].
- [10] Ю.В. Мартыненко, Физика плазмы, **43** (3), 260 (2017). DOI: 10.7868/S0367292117030088 [Yu.V. Martynenko, Plasma Phys. Rep., **43** (3), 324 (2017). DOI: 10.1134/S1063780X17030084].
- [11] В.А. Вьюн, В.Н. Юмашев, И.Б. Яковкин, ПТЭ, № 6, 192 (1986).
- [12] M. Onoe, H.F. Tiersten, A.H. Meitzler, J. Acoust. Soc. Am., **35**, 36 (1963). DOI: 10.1121/1.1918410