

11.1

Радиопоглощающие свойства сегнетопъезокерамических материалов

© П.А. Астафьев¹, А.А. Павелко¹, К.П. Андриюшин¹, А.Р. Борзых², Я.А. Рейзенкинд¹,
А.М. Лерер², Е.В. Глазунова¹, Л.А. Шилкина¹, Л.А. Резниченко¹

¹ Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

² Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: Astafev@sfedu.ru

Поступило в Редакцию 15 февраля 2024 г.

В окончательной редакции 6 мая 2024 г.

Принято к публикации 6 мая 2024 г.

Представлены результаты исследования в СВЧ-диапазоне радиопоглощающих свойств пьезокерамических материалов, разработанных в НИИ физики ЮФУ, основанных преимущественно на системе $\text{PbTiO}_3\text{--PbZrO}_3$, в сравнении с промышленными композиционными материалами на основе карбонильного железа и эпоксидной смолы и материалами промышленных диэлектрических резонаторов. Описана методика измерения и расчетов параметров образцов исследуемых материалов. Установлена взаимосвязь радиопоглощающих свойств исследуемых керамик в СВЧ-диапазоне с их фазовым составом. Оценена применимость разработанных пьезокерамических материалов в устройствах СВЧ-техники.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики, радиопоглощение, микрополосковая линия.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.16.58538.19892

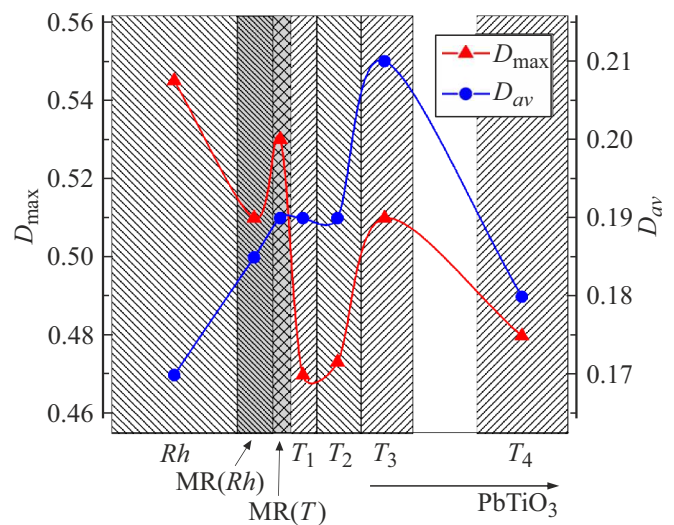
Основу практически всех освоенных мировой практикой сегнетопъезокерамических материалов (СПКМ) составляют твердые растворы (ТР) многокомпонентных систем вида $\text{PbTiO}_3\text{--PbZrO}_3\text{--}\sum_{i=0}^n (\text{PbB}'_{1-\alpha}\text{B}''_{\alpha}\text{O}_3)_n$ с базовым элементом свинцом, поляризационные свойства которого во многом определяют высокий уровень их пьезохарактеристик [1].

СПКМ находят широкое применение в МЭМС (микроэлектромеханических системах) [2,3], которые могут быть использованы в составе СВЧ-устройств [4]. Однако при отсутствии должного экранирования они способны оказывать негативное влияние на чистоту спектра СВЧ-сигналов. В то же время некоторые свойства СПКМ, такие как высокая диэлектрическая проницаемость в СВЧ-диапазоне и достаточно высокие пьезокоэффициенты, могут послужить преимуществом при разработке зеркальных антенн или резонаторов, перестраиваемых напряжением [5,6]. Вследствие указанного выше, исследованию потерь в устройствах СВЧ-диапазона, изготовленных с использованием пьезокерамики, уделяется особое внимание [7].

Цель настоящей работы состоит в установлении особенностей формирования уровня резонансного и нерезонансного СВЧ-поглощения в СПКМ с различным фазовым наполнением, разработанных в НИИ физики ЮФУ.

В качестве объектов исследования рассмотрены промышленные пьезокерамические материалы типа ПКР (пьезокерамика ростовская) различного назначения, представленные в табл. 1 [1,8]. СПКМ были изготовлены с использованием твердофазного синтеза с последующим спеканием по обычной керамической технологии [9]. Образцы всех исследуемых материалов были

выполнены в виде цилиндров диаметром 10.0 ± 0.1 мм и высотой 1.00 ± 0.03 мм. Радиофизические измерения выполнялись с помощью векторного анализатора цепей P9375A „Keysight“ (USA), имеющего рабочий диапазон частот 300 kHz–26.5 GHz, и измерительной ячейки, представляющей собой прямолинейный отрезок микрополосковой линии (МПЛ) на подложке из эпоксидного материала, армированного стекловолокном (FR4) с коаксиальными разъемами стандарта SMA 3.5 mm с обоих концов. Измерения выполнялись в двух конфигурациях: образцы помещались на прямолинейный



Зависимость параметров поглощения многокомпонентных ТР на основе PZT от содержания PbTiO_3 . MR — морфотропная область, Rh — ромбоэдрическая фаза, T — тетрагональная фаза.

Таблица 1. СПКМ различного назначения, разработанные в НИИ физики ЮФУ

Группа	Области применения	Материалы
1 (материалы, устойчивые к электрическим и механическим воздействиям)	В устройствах, работающих в силовых режимах (пьезотрансформаторах, пьезодвигателях, ультразвуковых излучателях, генераторах высокого напряжения)	ПКР-12, ПКР-22 ПКР-23, ПКР-6 ПКР-77, ПКР-78, ПКР-8, ПКР-86
2 (материалы с высокими значениями диэлектрической проницаемости)	В низкочастотных приемных устройствах (гидрофонах, микрофонах, сейсмоприемниках)	ПКР-66, ПКР-7, ПКР-7М
3 (материалы с повышенной чувствительностью к механическому напряжению)	В акселерометрах, ультразвуковых дефектоскопах, устройствах для неразрушающего контроля материалов методом акустической эмиссии, приборах для ультразвуковой медицинской диагностики	ПКР-37
4 (материалы со средними значениями диэлектрической проницаемости)	В преобразователях, работающих в режиме приема с высокой чувствительностью при работе как на нагрузку (удельная чувствительность), так и в режиме холостого хода (материалы с высокими значениями $d_{ij}/\sqrt{\epsilon_{33}^T/\epsilon_0}$ и g_{ij})	ПКР-88, ПКР-89
5 (материалы с высокой анизотропией пьезоэлектрических параметров)	В ультразвуковых дефектоскопах, приборах медицинской диагностики, акселерометрах, пьезокерамических датчиках с повышенной чувствительностью к гидростатическому давлению	ПКР-40
6 (материалы с высокой стабильностью резонансной частоты электромеханических колебаний)	В фильтровых устройствах	ПКР-13, ПКР-74
7, 8 (пироэлектрические материалы и материалы с низкой диэлектрической проницаемостью)	В высокочастотных акустоэлектрических преобразователях, датчиках пироэлектрических приемников тепловой энергии	ПКР-10, ПКР-11, ПКР-3

отрезок МПЛ, а также рядом с МПЛ на подложке. Вариант расположения образца рядом с МПЛ был идентичен таковому при реализации топологии генератора на диэлектрическом резонаторе с последовательной обратной связью [10] и использовался для определения резонансной природы максимумов потерь. Коэффициент рассеяния энергии электромагнитной волны образцом, включающий потери на излучение и омические потери в исследуемом образце, во всех измерительных конфигурациях для каждой измеряе-

мой частоты рассчитывался по методике [11,12]. В качестве основных параметров, характеризующих СВЧ-поглощение в исследуемых материалах, выбраны наиболее ярко выраженный максимум коэффициента рассеяния $((D_i)_{\max} = D_i(f_{\max}): \forall f \in [f_{ini}, f_{fin}], f \neq f_{\max}: D_i(f) \leq D_i(f_{\max}), f_{ini}$ и f_{fin} — нижняя и верхняя границы частотного диапазона, в котором проводились измерения) и его частота (f_{\max} , GHz), а также средний уровень рассеяния $((D_i)_{av})$ во всем измеряемом диапазоне частот (300 kHz–26.5 GHz), который

Таблица 2. Параметры СВЧ-поглощения СПКМ на основе PZT

Материал	Симметрия	D_{\max}	D_{av}
Область Rh			
Группа 8, ПКР-10	T	0.47	0.19
Группа 8, ПКР-11	Rh	0.54	0.17
Группа 8, ПКР-3	Rh	0.55	0.17
Морфотропная область вблизи Rh			
Группа 1, ПКР-23	$T + Rh$ (следы)	0.5	0.19
Группа 3, ПКР-37	$60T + 40Rh$	0.48	0.17
Группа 6, ПКР-74	$55T + 45Rh$	0.52	0.18
Морфотропная область вблизи T			
Группа 2, ПКР-7	T	0.53	0.19
Группа 2, ПКР-7М	$75T + 25Rh$	0.53	0.19
Группа 2, ПКР-66	$80T + 20Rh$	0.5	0.19
Группа 4, ПКР-88	$T + Rh$	0.5	0.19
Группа 4, ПКР-89	$80T + 20Rh$	0.46	0.19
Область T_1			
Группа 1, ПКР-77	$90T + 10Rh(PSC)$	0.5	0.18
Группа 1, ПКР-78	$90T + 10Rh$	0.49	0.19
Группа 1, ПКР-8	$85T + 15Rh$	0.45	0.19
Область T_2			
Группа 1, ПКР-12	T	0.49	0.19
Группа 1, ПКР-22	T	0.46	0.19
Группа 1, ПКР-6	$T + PSC$ (следы)	0.47	0.19
Группа 1, ПКР-86	$T + Rh + PSC$	0.51	0.19
Область T_3			
Группа 6, ПКР-13	T	0.51	0.21
Область T_4			
Группа 5, ПКР-40	T	0.48	0.18

рассчитывался по формуле

$$(D_i)_{av} = \frac{1}{f_{fin} - f_{ini}} \int_{f_{ini}}^{f_{fin}} D_i(f) df.$$

В случае обнаружения резонансных максимумов образцов, расположенных рядом с МПЛ, выполнялась аппроксимация наиболее низкочастотного максимума функцией Гаусса и проводилась оценка его нагруженной добротности по формуле $Q_i = \frac{f_{\max}}{\Delta f}$, где Δf — ширина максимума на половине уровня мощности [13]. Диэлектрическая проницаемость материалов и тангенс угла диэлектрических потерь на низких частотах (1 kHz) исследовались с применением LCR-метра E4980A „Agilent“ (USA). Рентгенографические исследования выполнялись методом порошковой дифракции на дифрактометре ДРОН-3 (CoK α -излучение), подключенном к ПК и снабженном специальным программным обеспечением. Расчет структур-

ных параметров проводился по стандартным методикам [14].

Большая часть исследуемых СПКМ принадлежит различным областям фазовых диаграмм (ФД) ТР многокомпонентных систем на основе PbTiO $_3$ –PbZrO $_3$ (PZT), представленных в работе [1]. В табл. 2 приведены параметры, характеризующие уровень поглощения исследуемых материалов, их принадлежность к отдельным областям ФД, а также фактический фазовый состав исследуемых образцов, полученный на основании рентгенографических данных (Rh — ромбоэдрическая, T — тетрагональная, PSC — псевдокубическая симметрия).

Рассчитав средние значения представленных параметров поглощения для каждой области ФД, получим зависимость параметров поглощения исследуемых ТР от содержания PbTiO $_3$ (см. рисунок).

Высокие максимальные значения коэффициента рассеяния в СВЧ-диапазоне при его сравнительно низком среднем уровне обусловлены резонансным поглощением энергии в образцах исследуемых материалов, которое возникает в связи с низким значением диэлектрической проницаемости, характерным для ТР системы PZT, находящихся в Rh -фазе. При приближении к морфотропной области со стороны Rh -фазы наблюдается снижение максимального уровня коэффициента рассеяния за счет снижения влияния резонансного отклика в образцах при смещении резонансных максимумов в высокочастотную область. Это связано с ростом диэлектрической проницаемости, который в свою очередь обусловлен увеличением подвижности доменных стенок в сегнетомягких материалах. Однако в морфотропной области со стороны T -фазы наблюдается локальный рост уровня потерь, который обусловлен структурными неустойчивостями в материалах, разрывами химических связей при формировании новой кристаллической фазы. При переходе в T -область и дальнейшем движении по ФД в сторону увеличения концентрации PbTiO $_3$ максимальный уровень потерь незначительно растет, при этом средний уровень потерь снижается. Это связано со снижением диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь в материалах, что в свою очередь обусловлено ростом их сегнетожесткости [1]. Следует отметить высокие максимальные и средние значения потерь в материале ПКР-13 из области ФД T_3 , что может быть связано с неоднородностью ТР в этой области из-за образования промежуточных полей перехода из одной T -фазы в другую и возникающими вследствие этого структурными неустойчивостями [15].

Наивысший уровень потерь среди всех исследуемых СПКМ обнаружен у материала ПКР-13. Указанный состав обладает потерями, сравнимыми с таковыми в промышленных поглотителях на основе 60% карбонильного железа, при этом полоса поглощения находится на более низких частотах.

На основе проведенных исследований сформулированы следующие выводы: наиболее высокий уровень

потерь достигается в СПКМ, принадлежащих морфотропной области ФД; наивысшим уровнем потерь среди всех исследованных СПКМ обладает материал ПКР-13, потери в котором сравнимы с таковыми в промышленном поглотителе, что позволяет рассматривать его в качестве материала для изготовления радиопоглощающих покрытий в диапазоне 3.0–8.0 GHz.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание в сфере научной деятельности 2023 г., проект № FENW-2023-0010/(Г30110/23-11-ИФ)).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, В.П. Сахненко, А.Н. Клевцов, С.И. Дудкина, Л.А. Шилкина, Н.В. Дергунова, А.Н. Рыбьянец, *Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна пьезоэлектрических материалов* (Изд-во РГУ, Ростов н/Д, 2001), т. 1, 2.
- [2] P. Muralt, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** (5), 1385 (2008). DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02421.x
- [3] G.L. Smith, J.S. Pulskamp, L.M. Sanchez, D.M. Potrepka, R.M. Proie, T.G. Ivanov, R.Q. Rudy, W.D. Nothwang, S.S. Bedair, C.D. Meyer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **95** (6), 1777 (2012). DOI: 10.1111/j.1551-2916.2012.05155.x
- [4] J.S. Pulskamp, R.G. Polcawich, R.Q. Rudy, S.S. Bedair, R.M. Proie, T. Ivanov, G.L. Smith, *MRS Bull.*, **37** (11), 1062 (2012). DOI: 10.1557/mrs.2012.269
- [5] Y. He, B. Bahr, M. Si, P. Ye, D. Weinstein, *Microsyst. Nanoeng.*, **6** (1), 8 (2020). DOI: 10.1038/s41378-019-0110-1
- [6] B. Munjal, H. Trivedi, P. Sarma, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **19** (11), 1281 (2008). DOI: 10.1177/1045389X07085515
- [7] M.A. Ahmad, F. Coccetti, R. Plana, *MRS Online Proceedings Library*, **1075**, 10750301 (2008). DOI: 10.1557/PROC-1075-J03-01
- [8] A.Ya. Dantsiger, O.N. Razumovskaja, L.A. Reznichenko, L.D. Grineva, S.I. Dudkina, S.V. Gavriljatchenko, N.V. Bergunova, in *Proc. 1994 IEEE Int. Symp. on applications of ferroelectrics* (IEEE, 1994), p. 175–177. DOI: 10.1109/ISAF.1994.522330
- [9] К. Окадзаки, *Технология керамических диэлектриков* (Энергия, М., 1976).
- [10] S.-W. Chen, L.-C. Chang, J.Y. Chin, in *1986 IEEE MTT-S Int. Microwave Symp. Digest* (IEEE, 1986), p. 593–596. DOI: 10.1109/MWSYM.1986.1132255
- [11] D. Micheli, C. Apollo, R. Pastore, M. Marchetti, *Compos. Sci. Technol.*, **70** (2), 400 (2010). DOI: 10.1016/j.compscitech.2009.11.015
- [12] Z. Wang, G.-L. Zhao, *J. Mater. Chem. C*, **2** (44), 9406 (2014). DOI: 10.1039/C4TC01540A
- [13] D. Kajfez, P. Guillon, *Dielectric resonators* (Artech House, Norwood, 1986).
- [14] A. Guinier. *Théorie et technique de la radiocristallographie*, 2nd ed. (Dunod, Paris, 1956).
- [15] I. Andryushina, L. Reznichenko, L. Shilkina, K. Andryushin, S. Dudkina, *Ceram. Int.*, **39** (2), 1285 (2013). DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.07.060