

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

*Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования*  
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

*На правах рукописи*

**ШВЕЦОВА Наталья Александровна**

**АНИЗОТРОПИЯ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И  
НЕЛИНЕЙНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕКСТУРИРОВАННЫХ И  
ПОРИСТЫХ СЕГНЕТОПЬЕЗОКЕРАМИКАХ НА ОСНОВЕ  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НИОБАТА КАЛИЯ-НАТРИЯ И  
ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА**

*Специальность*

**1.3.8.** – Физика конденсированного состояния

*Диссертация*

на соискание ученой степени

**кандидата физико-математических наук**

*Научный руководитель:*

доктор физико-математических наук

**РЫБЯНЕЦ Андрей Николаевич**

Ростов-на-Дону – 2024

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 Керамические и композиционные сегнетоэлектрики: обзор научно-исследовательской и патентной литературы .....	15
1.1 Способы изготовления пьезокерамических материалов .....	15
1.2 Методы характеристики керамических и композиционных сегнетоэлектрических материалов .....	29
2 Бесвинцовая сегнетопьезокерамика: экспериментальное исследование особенностей микроструктуры и комплексных электромеханических характеристик .....	53
2.1 Рентгеноструктурные исследования бесвинцовой пьезокерамики КННТ .....	58
2.2 Микроструктурные исследования бесвинцовой пьезокерамики КННТ .....	61
2.3 Комплексные электромеханические характеристики бесвинцовой пьезокерамики КННТ .....	68
3 Пористая пьезокерамика: микроструктурные особенности и электромеханические свойства .....	78
3.1 Микроструктурные особенности пористой пьезокерамики системы ЦТС .....	82
3.2 Зависимости комплексных электромеханических характеристик пьезокерамики системы ЦТС от пористости .....	84
3.3 Зависимости комплексных электромеханических характеристик пьезокерамики системы ЦТС от частоты .....	90
4 Процессы переключения и сегнетоэлектрический гистерезис в пьезокерамиках состава $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Ti_{0.47}Zr_{0.53}O_3 + 1 \text{ масс. \% } Nb_2O_5$ .....	112
4.1 Доменно-ориентационные и релаксационные процессы в пьезокерамиках состава $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Ti_{0.47}Zr_{0.53}O_3 + 1 \text{ масс. \% } Nb_2O_5$ в области слабых электрических полей .....	126

4.1.1 Полевые и временные зависимости комплексных параметров пьезокерамики системы ЦТС для толщинной моды колебаний экспериментальных образцов .....	127
4.1.2 Полевые и временные зависимости комплексных параметров пьезокерамики системы ЦТС для радиальной моды колебаний экспериментальных образцов .....	135
4.2 Процессы переключения и электромеханический гистерезис в пьезокерамике состава $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Ti_{0.47}Zr_{0.53}O_3 + 1 \text{ масс. \% } Nb_2O_5$ в области сильных электрических полей .....	142
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	151
Список литературы .....	154
Приложение А. Список публикаций автора .....	170
Приложение Б. Перечень обозначений и сокращений .....	179

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Разработка и изучение новых классов функциональных материалов – область физики конденсированного состояния, привлекающая в настоящее время повышенное внимание, а поиск новых высокоэффективных материалов является важной целью исследований для дальнейших практических применений и разработок. Знание фундаментальных связей между составом, структурой и электрофизическими свойствами позволяет получать материалы с улучшенными свойствами для применений в качестве активных элементов исполнительных механизмов, гидрофонов, ультразвуковых преобразователей, а также устройств диагностики и неразрушающего контроля, в медицинской аппаратуре и оборудовании для нефтедобывающей промышленности, в пьезоэлектрических обратноосмотических, ультра- и микрофильтрационных мембранах с улучшенной производительностью и других устройств.

Коммерциализация ряда новых активных диэлектрических материалов, включая монокристаллы и сегнетопьезокерамики (СПК) на основе релаксоров, пьезоактивные 1–3 композиты и пористые керамики, привела к развитию современных концепций микроструктурного конструирования материалов, ультразвуковых преобразователей и других устройств. Расчет и практическое применение пьезоэлектрических материалов в качестве исполнительных механизмов, вибраторов, резонаторов и преобразователей требует наличия базы данных электрофизических свойств и законов масштабирования, позволяющих разработчику устройств прогнозировать поведение конкретных материалов в реальных условиях эксплуатации. Сравнение параметров различных функциональных материалов и устройств, необходимое для потребителей, осложняется тем фактом, что на практике большинство активных диэлектрических материалов проявляет нелинейность, дисперсию и характеризуется потерями.

Таким образом, требуется знание нелинейных физических свойств активного диэлектрического материала и его пьезоэлектрических, диэлектрических и механических потерь [1], а при выборе методов характеристики необходимо учитывать то, как будет эксплуатироваться устройство на основе данного материала, а также в каких условиях он будет находиться.

В связи с этим *актуальной* задачей для исследователей, изучающих новые функциональные материалы, и разработчиков пьезоэлектрических и ультразвуковых устройств является создание задела на будущее – оптимизация и усовершенствование существующих материалов для удовлетворения растущих потребностей в различных областях их применения.

Цирконат-титанат свинца ( $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  или ЦТС) является наиболее совершенным и экономически эффективным классом СПК материалов, известных на сегодняшний день. Отличительная особенность, которая привела СПК ЦТС к нынешнему успеху на рынке, связана с ее высокими пьезоэлектрическими и электромеханическими свойствами, а также большой гибкостью с точки зрения изменения состава (различное соотношение молярных концентраций Zr/Ti, модификаторы) и микроструктуры [2, 3]. Используемая для производства СПК технология твердофазного синтеза относительно проста, а химические вещества, используемые в процессе, имеют приемлемую стоимость. Однако основную часть объема химических веществ, используемых в производственном процессе получения СПК ЦТС, составляет оксид свинца. Свинец и его соединения относятся к токсичным и, следовательно, опасным не только с точки зрения прямого загрязнения окружающей среды отходами, образующимися в процессе производства порошков и механической обработки деталей, но и потому, что изделия на основе ЦТС не подлежат вторичной переработке.

В течение последних двух десятилетий проведено множество исследований по поиску бессвинцовых СПК материалов, которые могли бы

обладать такими же характеристиками, как и свинецсодержащие СПК композиции. К примеру, семейства титаната натрия-висмута, титаната калия-висмута и ниобата калия-натрия могут быть использованы для высокотемпературных применений, а также в качестве исполнительных устройств и ультразвуковых преобразователей, демонстрируют высокую стабильность свойств и, следовательно, являются кандидатами для замены СПК на основе ЦТС в пьезоэлектрических устройствах [4].

Несмотря на отсутствие значительного прорыва в разработке конкурентоспособных бессвинцовых СПК материалов, достигнутый за последние годы прогресс является многообещающим. Основными трудностями в этой области являются усложнение технологического процесса, меньшие возможности вариации и модифицирования составов и, как результат, худшие по сравнению с СПК на основе ЦТС пьезоэлектрические свойства, что обуславливает доминирование СПК системы ЦТС на современном рынке пьезоматериалов [2].

СПК широко используется при изготовлении ультразвуковых устройств и преобразователей [3] благодаря своим важным электромеханическим свойствам. Однако в некоторых применениях использование СПК ограничено из-за плохой формуемости, высокой твердости и хрупкости. Для устранения и компенсации этих ограничений ведутся активные исследования пьезоэлектрических композитов [5, 6]. Композитные материалы демонстрируют улучшенные и адаптируемые свойства в сравнении с СПК материалами. Преимуществами композитов [4 - 6] являются высокие коэффициенты электромеханической связи, низкий акустический импеданс, хорошее согласование с водой или биологическими тканями, а также сочетание широкой полосы пропускания с высокой электромеханической активностью.

Разработка новых СПК материалов находится в стадии интенсивного развития в связи с появлением новых областей применения [3], что свидетельствует об *актуальности* продолжающихся в этом направлении

научных исследований. Прогресс в развитии фундаментальных основ материаловедения требует адекватных технологических инструментов, что в конечном итоге позволит создавать новые материалы с контролируемыми свойствами, необходимыми для массового промышленного производства.

Таким образом, тематика диссертационной работы, посвященной комплексному исследованию электромеханических свойств и нелинейных процессов в текстурированных и пористых СПК на основе твердых растворов ниобата калия-натрия и цирконата-титаната свинца, представляется *своевременной и актуальной*.

**Объекты исследования:** Объектами исследования определены плотные и пористые сегнетопъезокерамики на основе твердых растворов (ТР) ЦТС состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.53}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$ , полученные методом обычного спекания и выжигания порообразователя, а также бессвинцовые сегнетопъезокерамики (СПК) на основе ТР ниобата калия-натрия (КННТ) состава  $(\text{Na}_{0.48}\text{K}_{0.52})(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3 + 0.8 \text{ масс. \% CdO} + 0.5 \text{ масс. \% MgO}$ , полученные методом горячего прессования. Данный выбор объектов исследования обусловлен особенностями их физических и электромеханических свойств, а также возможностью широкой реализации полученных результатов в практических применениях.

**Цель диссертационной работы** – установить стохастические связи между микро- и мезоструктурными особенностями и комплексными электромеханическими характеристиками текстурированных и пористых СПК на основе бессвинцовых композиций КННТ и ЦТС, выявить физические механизмы, определяющие характер полевых и временных зависимостей комплексных электромеханических характеристик СПК на основе ЦТС под действием слабых постоянных электрических полей, определить особенности электромеханического гистерезиса и процессов переключения плотных и пористых СПК на основе ЦТС.

**Задачи исследования** определены в соответствии с целью научной работы:

- изготовить СПК образцы на основе КННТ и ЦТС с различной степенью кристаллической текстуры и пористости;

- изучить кристаллическую, микро- и доменную структуры плотных и пористых СПК на основе КННТ и ЦТС методами электронной и атомно-силовой микроскопии;

- провести измерения комплексных характеристик различных срезов СПК на основе КННТ и определить влияние кристаллической текстуры на анизотропию диэлектрических, упругих и электромеханических свойств горячепрессованной керамики;

- провести измерения комплексных диэлектрических, упругих и электромеханических параметров плотных и пористых СПК на основе КННТ и ЦТС, а также их частотных зависимостей методом анализа пьезорезонансных спектров;

- установить физические механизмы, ответственные за аномальную упругую и электромеханическую дисперсию в плотных и пористых СПК на основе КННТ и ЦТС;

- установить физические механизмы, определяющие зависимость действительных и мнимых частей диэлектрических, упругих и электромеханических параметров СПК на основе ЦТС от пористости;

- выявить стохастические связи кристаллической структуры, особенностей микро- и мезоструктуры с электромеханическими свойствами плотных и пористых СПК на основе КННТ и ЦТС;

- установить физические механизмы, определяющие характер полевых и временных зависимостей комплексных диэлектрических, упругих и электромеханических параметров СПК на основе ЦТС под действием слабых постоянных электрических полей;

- провести измерения петель сегнетоэлектрического гистерезиса и деформации плотных и пористых СПК на основе ЦТС в широком диапазоне частот и электрических полей;

- провести сравнительный анализ и определить особенности электромеханического гистерезиса и процессов переключения плотных и пористых СПК на основе ЦТС.

**Научная новизна** результатов и выводов диссертации заключается в том, что автором *впервые*:

- изготовлены экспериментальные образцы плотных и пористых СПК на основе КННТ и ЦТС для измерения полных наборов комплексных параметров;

- изучена кристаллическая, микро- и доменная структуры плотных и пористых СПК на основе КННТ и ЦТС с применением методов атомно-силовой и электронной микроскопии;

- выявлена кристаллическая текстура в образцах бессвинцовой пьезокерамики КННТ с преимущественной ориентацией пластинчатых кристаллитов, ось [101] которой параллельна оси давления при горячем прессовании;

- определены полные наборы комплексных диэлектрических, упругих и электромеханических параметров СПК на основе бессвинцовых композиций КННТ, а также их частотные зависимости в диапазоне от 100 кГц до 70 МГц методом анализа пьезорезонансных спектров;

- выявлены зависимости комплексных диэлектрических, упругих и электромеханических характеристик СПК системы ЦТС от пористости в интервале от 0% до 50%;

- получены частотные зависимости комплексных параметров плотной и пористой СПК системы ЦТС в диапазоне от 100 кГц до 20 МГц методом анализа пьезорезонансных спектров;

- обнаружены области аномальной дисперсии и определены физические механизмы, ответственные за аномальную дисперсию упругих и электромеханических свойств пористой СПК на основе ЦТС и горячепрессованной СПК на основе КННТ;

- установлены стохастические связи между микро- и мезоструктурными особенностями и комплексными электромеханическими характеристиками текстурированных и пористых СПК на основе КННТ и ЦТС;

- разработан метод исследования временных и полевых зависимостей комплексных параметров СПК при воздействии слабых электрических полей, основанный на анализе частотных зависимостей комплексного сопротивления экспериментальных образцов при пьезоэлектрическом резонансе;

- выполнены прецизионные измерения и получены временные и полевые зависимости комплексных диэлектрических, упругих, пьезоэлектрических и электромеханических характеристик СПК на основе ЦТС;

- определены физические механизмы, ответственные за релаксационные и переходные процессы, наблюдаемые в СПК на основе ЦТС при воздействии слабых постоянных электрических полей;

- выявлены особенности электромеханического гистерезиса и процессов переключения плотных и пористых СПК на основе ЦТС.

**Практическая значимость** результатов, полученных в ходе диссертационного исследования, определяется а) разработкой способов получения и изготовления СПК и пьезоэлементов на их основе, б) определением полных наборов комплексных параметров пористых и бессвинцовых горячепрессованных СПК и их частотных зависимостей в широком частотном диапазоне и в) применением разработанных материалов в функциональных и ультразвуковых устройствах, а также в пьезоэлектрических преобразователях.

Полученные экспериментальные результаты и выявленные стохастические связи между микро- и мезоструктурными особенностями и комплексными электромеханическими характеристиками текстурированных и пористых СПК на основе КННТ и ЦТС использованы при разработке, создании и применении новых типов функциональных материалов, преобразователей и устройств. Новые материалы, разработанные в процессе выполнения научного исследования, способы их получения и устройства, созданные на основе этих материалов, защищены патентами РФ.

Результаты научного исследования успешно использованы при выполнении научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по договорам и контрактам с российскими и зарубежными предприятиями, федеральных ведомственных программ, а также целевых грантов (РНФ, РФФИ, ПСАЛ) и государственного ассигнования в сфере научной деятельности № FENW-2023-0015/Г30110/23-08-ИФ Министерства науки и высшего образования РФ. Ряд результатов научно-практической работы был использован для выполнения НИР для Фонда содействия инновациям (ФАСИЕ). Некоторые результаты, полученные при выполнении научной работы, используются в научно-исследовательском и учебном процессах ЮФУ.

#### **Основные научные положения, выносимые на защиту:**

1. Рентгено- и микроструктурные исследования, а также измерения электромеханических параметров для различных срезов образцов бессвинцовой сегнетопъезокерамики состава  $(\text{Na}_{0.48}\text{K}_{0.52})(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3 + 0.8 \text{ масс. \% CdO} + 0.5 \text{ масс. \% MgO}$  позволили выявить наличие кристаллической текстуры, сформированной в процессе горячего прессования, а именно преимущественную ориентацию пластинчатых кристаллитов, ось текстуры [101] которых параллельна оси давления при горячем прессовании.

2. Аномальная упругая и электромеханическая дисперсия, а также анизотропия упругих и электромеханических свойств горячепрессованной сегнетопъезокерамики состава  $(\text{Na}_{0.48}\text{K}_{0.52})(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3 + 0.8 \text{ масс. \% CdO} + 0.5 \text{ масс. \% MgO}$ , обнаруженные в результате измерений комплексных параметров образцов различных срезов и их частотных зависимостей, определяются характерными особенностями кристаллической текстуры и доменной структуры кристаллитов, влияние которых усиливается с ростом частоты.

3. Комплексные диэлектрические, упругие и электромеханические характеристики пористой сегнетопъезокерамики состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$  определяются микроструктурными особенностями жесткого пьезокерамического каркаса, а именно наличием мезоструктурных квазистержневых элементов, сформированных группами кристаллитов, ориентированных в определенных направлениях.

4. Аномальная дисперсия упругих и электромеханических характеристик пористой сегнетопъезокерамики состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$  обусловлена изменением соотношения масштаба пространственной неоднородности трехмерного пьезокерамического каркаса и длины волны резонансных колебаний пьезоэлемента, приводящим к росту вклада мезоструктурных квазистержневых элементов в ее комплексные характеристики с увеличением частоты.

5. Пористая сегнетопъезокерамика состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$ , несмотря на значительно меньшие значения остаточной поляризации и поляризации насыщения, демонстрирует высокие значения механической деформации при переключении поляризации, сравнимые с деформацией плотной сегнетопъезокерамики одинакового состава, что связано с равенством величин обратного пьезомодуля  $d_{33}$  и большей упругой податливостью  $S_{33}^D$  пористой сегнетопъезокерамики, обусловленными мезоструктурными особенностями пьезокерамического каркаса.

**Надежность и достоверность полученных результатов** обеспечиваются использованием при выполнении экспериментов апробированных методов изготовления объектов исследования, контроля их доменной и микроструктуры, современных программных средств и измерительной аппаратуры, а также согласием полученных результатов с современными теоретическими представлениями об особенностях микроструктуры, электромеханических свойств и нелинейных процессов в текстурированных и пористых СПК.

**Апробация основных результатов работы.** Полученные в ходе выполнения научной работы результаты представлялись и обсуждались на международных мероприятиях: «Физика бесвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем (Анализ современного состояния и перспективы развития)» (LFPM-2013 - LFPM-2023); «Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications» (PHENMA 2014 - PHENMA 2017, PHENMA 2021-2022, PHENMA 2023); «Order, Disorder and Properties of Oxides» (ODPO-17, ODPO-18); Symposium for Therapeutic Ultrasound (ISTU 2016); «Релаксационные явления в твердых телах» (RPS-24, RPS-25); INTERMATIC-2017; Simposium on Ferroelectricity (RCBJSF-2014, RCBJSF-2018); Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT-2014); «Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия сегнетоэлектричества (СЭ-100); Seminar on Ferroelastics Physics (ISFP-9); Materials Science and Nanotechnology (MSN-2023), а также всероссийских научных мероприятиях – «Современные нанотехнологии» (IWMN - 2022) и Физика сегнетоэлектриков (ВКС-XX - ВКС-XXIII).

**Публикации.** Всего по теме диссертационной работы опубликовано 42 научных работы, 34 из которых опубликованы в рейтинговых изданиях, индексируемых в Scopus и Web of Science. Список авторских публикаций включает 27 научных статей, 11 глав в коллективных монографиях, а также 4 патента на изобретения. В конце диссертации приведен список авторских публикаций (отмечены литерой А) по теме настоящей диссертации.

**Личный вклад автора.** Автором лично выполнены предметный поиск и анализ научно-исследовательской и патентной литературы по тематике диссертации, получены все основные экспериментальные результаты научной работы и обоснованы выводы, отраженные в основных научных положениях, выносимых на защиту, разработаны измерительные стенды и методики измерения. Автором изготовлены экспериментальные образцы СПК, проведен анализ их микро- и доменной структур, выполнены измерения комплексных электромеханических параметров СПК различных структур и составов. Совместно с научным руководителем проведен анализ результатов, полученных в ходе выполнения научной работы, сформулированы задачи, соответствующие ее целям, проработаны научные положения и обсужден ряд вопросов, касающихся основной тематики диссертации.

Соавторами научных публикаций выступали коллеги: Турыгин А.П., Шур В.Я., (СМПО исследования доменной и микроструктур), Мараховский М.А., Брыль О.Е. (электронно-микроскопические исследования), Куприна Ю.А., Бунина О.А. (рентгеноструктурные исследования), Наседкин А.В., Хохлова В.А., Сапожников О.А., Щербинин С.А. (конечно-разностное и конечно-элементное моделирование), Макарьев Д.И., Луговая М.А., Швецов И.А., Петрова Е.И., Резниченко А.Н. (электрофизические измерения, изготовление пьезокерамических составов и образцов для экспериментов).

**Структура и объем научной работы.** Диссертационная работа общим объемом в 181 страницу содержит 11 таблиц, 69 рисунков и список использованных источников из 150 наименований, а также список публикаций автора по теме научного исследования.

# 1 КЕРАМИЧЕСКИЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ: ОБЗОР НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ И ПАТЕНТНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Разработка сегнетоэлектрических материалов все еще находится в стадии интенсивного изучения, поскольку возникают новые и сложные проблемы, связанные с их широким применением. Прогресс в понимании фундаментальных основ материаловедения требует адекватных технологических инструментов, что позволит создавать новые материалы с контролируемыми свойствами, необходимыми для их массового промышленного производства. Помимо растущего числа новых составов интерес к сегнетоэлектрикам системы  $\text{BaTiO}_3$  или ЦТС абсолютно не падает. Необходимость найти новые бессвинцовые материалы с такими же высокими характеристиками, как у керамики ЦТС, подталкивает к широкому использованию композиций на основе бария. Тем не менее, материалы на основе свинца остаются наиболее эффективными при достаточно низких производственных затратах. Современные тенденции, связанные с многофункциональными материалами, направлены на интеграцию и повышение технологичности при синтезе порошков, а также на контроль значений дисперсии и плотности, чтобы уплотнение состава происходило в наиболее подходящих условиях [7, 8].

## 1.1 Способы изготовления пьезокерамических материалов

Общая обработка поликристаллических керамических функциональных материалов включает следующие этапы [9, 10]: (1) синтез порошков; (2) измельчение, обычно с добавлением пластификаторов или связующих компонентов; (3) сушку; (4) формование (с одновременным нанесением металлических электродов для многослойных структур); (5) обжиг (спекание); (6) заключительную обработку (включая нарезку,

притирку, полировку, нанесение электродов, герметизацию и поляризацию) и (7) оценку качества образцов. Важнейшими этапами, определяющими микроструктуру и конечные свойства керамики, являются синтез, при котором требуется получение однофазных порошков с мелким и однородным распределением частиц по размерам, и спекание, при котором решающее значение имеет уменьшение пористости [9, 11].

Обычный метод приготовления состава — это метод смешивания оксидов, при котором желаемый химический состав создается путем обжига порошков необработанных оксидов (прокаливание), а затем измельчения состава в мелкий порошок. Ключевыми факторами, которые необходимо контролировать в сырьевом порошке, чтобы реализовать воспроизводимость пьезоэлектрических характеристик, являются форма частиц, распределение частиц по размерам и однородность состава. В настоящее время существует бесчисленное множество способов получения синтетических оксидных и неоксидных порошков с требуемыми высококачественными характеристиками с точки зрения размера, формы и чистоты. Порошковые прекурсоры для изготовления функциональных материалов могут быть синтезированы путем твердых, жидких или парообразных реакций [12].

Методами твердофазных реакций получают многочисленные композиции функциональных материалов и благодаря своей простоте и низкой стоимости они довольно часто используются при их производстве. Для получения целевого продукта реакцией твердое вещество – твердое вещество в исходную смесь обычно включают твердые вещества (карбонаты, нитраты, оксалаты и т.д.) с последующей термической обработкой (800 – 900°C) смеси при атмосферном давлении. Рассмотрим получение наиболее распространенных составов.

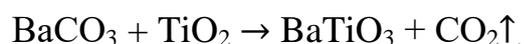
#### *Титанат бария*

Титанат бария ( $\text{BaTiO}_3$ ) [13] представляет собой сегнетоэлектрический материал для множества областей применения, например, микрофоны, излучатели, емкостные сопротивления для печатных плат, многослойные

конденсаторы, гидролокаторы (сонары), саморегулирующиеся системы электронагрева и термисторы, датчики для тепловизионных камер, электролюминесцентные приборные панели и пр.  $\text{BaTiO}_3$  имеет низкий коэффициент электромеханической связи (0.35) и температуру Кюри  $T_C$  ( $120^\circ\text{C}$ ). Большое влияние на сегнетосвойства титаната бария оказывает его зеренная структура (в частности, размеры зерен). В связи с этим необходимо уделять особое внимание процессу синтеза однофазной керамики титаната бария с контролируемой микроструктурой (размер зерна  $>$  критического размера).

Для получения однофазного  $\text{BaTiO}_3$  требуются температуры выше  $900^\circ\text{C}$  – порошки часто агрегируют. Это влияет на рост зерна при спекании. Чтобы избежать или свести к минимуму эту проблему, важно выбрать соответствующий метод помола и контролировать химические примеси, вносимые в порошки в процессе помола ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и др.). Кроме того, трудно смешивать и поддерживать химическую однородность конечного продукта, особенно когда один из реагентов присутствует в незначительной пропорции.

$\text{BaTiO}_3$  получают из эквимольных количеств исходных порошков карбоната бария ( $\text{BaCO}_3$ ) и двуокиси титана ( $\text{TiO}_2$ ):



Порошок  $\text{BaCO}_3$  рекомендуется вместо  $\text{BaO}$ , потому что  $\text{BaO}$  высокой чистоты дорог и химически менее реакционноспособен.

#### *Свинецсодержащие перовскиты*

Титанат свинца ( $\text{PbTiO}_3$ ) представляет собой сегнетоэлектрический материал с температурой фазового перехода  $490^\circ\text{C}$ .

Цирконат-титанат свинца ( $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  или ЦТС) – это керамика, изготовленная из твердых растворов (ТР)  $\text{PbTiO}_3$  и  $\text{PbZrO}_3$ , обладающая высоким коэффициентом электромеханической связи ( $k_p = 0.70$ ) [14], более

высокими значениями  $T_C$ , чем  $\text{BaTiO}_3$ , что позволяет использовать ее при более высоких температурах эксплуатации и обработки. Составы ЦТС легко поляризуются и обладают широким диапазоном диэлектрической проницаемости, их относительно легко спекать. И, что самое главное, составы ЦТС образуют твердые растворы с большим количеством различных компонентов.

Материалы ЦТС почти всегда используются с легирующей добавкой, модификатором или другими химическими компонентами, чтобы адаптировать их основные свойства к конкретным приложениям. Донорное легирование ( $\text{Nb}^{5+}$  вместо  $\text{Zr}^{4+}$  или  $\text{La}^{3+}$  вместо  $\text{Pb}^{2+}$ ) увеличивает удельное электрическое сопротивление материалов как минимум на три порядка. Эти добавки (и вакансии) усиливают переориентацию доменов. Керамика, произведенная с этими добавками, характеризуется высокими диэлектрическими характеристиками, максимальными коэффициентами связи, прямоугольными петлями гистерезиса, низким коэрцитивным полем, высокой остаточной поляризацией и высокой механической податливостью.

Акцепторное легирование ( $\text{Fe}^{3+}$  вместо  $\text{Zr}^{4+}$  или  $\text{Ti}^{4+}$ ) компенсируется кислородными вакансиями и обычно имеет ограниченную растворимость в решетке. Переориентация доменов ограничена. Таким образом, керамика с акцепторными добавками характеризуется слабо развитыми петлями гистерезиса, меньшей диэлектрической проницаемостью, низкими диэлектрическими потерями, низкой податливостью и более высоким коэрцитивным полем.

Чтобы получить  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ , необходимо в соответствующей пропорции взвесить порошки  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ , тщательно смешать, используя барабан с мелющими шарами, и синтезировать керамическую композицию в течение 1 – 2 часов при температуре  $\approx 900^\circ\text{C}$ , а затем измельчить состав в мелкий порошок. Недостатки метода - в процессе измельчения практически невозможно получить частицы размером менее 1 мкм, вдобавок к этому, неизбежно происходит загрязнение порошка

вследствие его активного взаимодействия с мелющими шарами. С другой стороны, так как для измельчения порошков ЦТС в шаровой мельнице обычно использовались стальные (Fe) шары, случайное загрязнение Fe послужило толчком к открытию твердого состава ЦТС.

Для получения более мелкозернистого исходного порошка керамики ЦТС была разработана двухстадийная твердотельная реакция (реактивное прокаливание). Метод основан на предварительной реакции  $ZrO_2$  и  $TiO_2$  при высокой температуре ( $1400^\circ C$ ) с образованием рутиловой структуры, что приводит к увеличению молярного объема фазы предшественника. Затем добавляется  $PbO$  для образования перовскита [15].

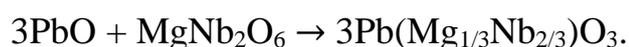
#### *Релаксорные сегнетоэлектрики*

Некоторые сегнетоэлектрические керамики демонстрируют значительно больший электрострикционный эффект, в основном, чуть выше их  $T_C$  [16]. Этот эффект используется в релаксорных сегнетоэлектриках, которые демонстрируют чрезвычайно высокие диэлектрические проницаемости и диффузную  $T_C$  в умеренном диапазоне температур. Среди таких материалов тщательно исследована релаксорная керамика на основе ниобата магния-свинца  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (PMN). Она успешно применяется в качестве электрострикционных приводов с высокой нагрузкой (0.1%) и конденсаторов с высокой диэлектрической проницаемостью ( $> 25000$ ).

Процесс прокаливания, применяемый для  $PbO$ ,  $MgO$ ,  $Nb_2O_5$  и  $TiO_2$ , используется и для  $Pb[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}Ti_x]O_3$ . Однако этот простой процесс приводит к образованию небольшого количества второй фазы (пирохлора) в дополнение к желаемой фазе перовскита. Для подавления фазы пирохлора эффективен избыток  $PbO$  в несколько мольных процентах, легированный на заключительной стадии спекания [17].

При твердофазном синтезе порошков PMN образование пирохлора на основе ниобата свинца является критической проблемой. Среди нескольких методов приготовления порошка, разработанных для уменьшения содержания нежелательной пирохлорной фазы, более успешным оказался так

называемый метод колумбитового прекурсора [18]. В этом методе MgO и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> сначала реагируют с образованием структуры колумбита (MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) с большим объемным расширением. Затем он реагирует с PbO и, в конечном итоге, с TiO<sub>2</sub>. В [19] описан этот уникальный метод и продемонстрировано, что идеальную фазу перовскита можно получить из реакции колумбита MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и PbO:



Метаниобат свинца (PbNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) получается путем добавления избытка PbO к номинальной формуле, так как требуемая температура прокаливания составляет 1050°C, а температура спекания выше 1250°C, чтобы избежать образования низкотемпературной ромбоэдрической фазы.

Для поликристаллических материалов PN получение одной орторомбической фазы является сложной задачей. Как правило, эти материалы образуются из смеси ромбоэдрических и орторомбических фаз. Тем не менее, соответствующая термическая обработка с последующим быстрым охлаждением может привести к получению материала PN с одной орторомбической фазой.

#### *Щелочные ниобаты*

Щелочные ниобаты являются одним из активно исследуемых семейств материалов как наиболее возможной альтернативой пьезоэлектрическим свинецсодержащим материалам. Ниобат калия (KNbO<sub>3</sub>) (KN) демонстрирует аналогичную BaTiO<sub>3</sub> последовательность фазовых переходов. Это переходы из кубической параэлектрической в тетрагональную фазу при 435°C, из тетрагональной в орторомбическую фазу при 225°C и из орторомбической в ромбоэдрическую фазу при -10°C. Все тетрагональные, орторомбические и ромбоэдрические фазы являются сегнетоэлектрическими. Керамика из ниобата калия обладает слабыми пьезоэлектрическими свойствами.

Керамика  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  (KNN) [20], полученная традиционным спеканием, обладает относительно хорошими пьезоэлектрическими свойствами. Дальнейшее улучшение свойств осуществляется за счет постоянного совершенствования технологий подготовки порошков, методов легирования, формообразования и спекания.

#### *Висмутсодержащие материалы*

Соединения на основе висмута (Bi) имеют такие же или более высокие уровни смещения ионов, чем свинецсодержащие соединения, что приводит к большим сегнетоэлектрическим поляризациям [21]. Кроме того, они имеют значительно более высокие температуры перехода в параэлектрическую фазу. Это приводит к снижению температурной зависимости свойств в условиях эксплуатации при комнатной температуре [22].

$(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$  (BNT или БНТ) является наиболее важным среди висмутсодержащих сегнетоэлектрических перовскитов. Керамика BNT демонстрирует большую остаточную поляризацию, температуру Кюри  $T_C = 320^\circ C$  и точку фазового перехода от сегнетоэлектрика к антисегнетоэлектрику  $200^\circ C$ . Однако данных о пьезоэлектрических свойствах керамики BNT мало, поскольку эту керамику трудно поляризовать из-за ее большого коэрцитивного поля ( $E_C = 73$  кВ/мм). Поэтому изучаются ТР на основе БНТ, которые легко поляризуются. В частности, в [23] описывается большой пьезоэлектрический эффект в ТР на основе БНТ с морфотропной границей раздела фаз (МФГ). Морфотропная фазовая граница, разделяющая сегнетоэлектрическую тетрагональную и ромбоэдрическую фазы, существует в  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3 - BaTiO_3$  и родственной ей трехкомпонентной системе  $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ .

Из-за высоких температур, необходимых для образования зародышей и роста новой фазы, полученные порошки обычно после смешивания требуют стадии измельчения. В настоящее время доступно несколько методов измельчения порошков, которые позволяют измельчать составы до получения мелких частиц (десятки нанометров) за короткие промежутки

времени и таким образом избегать нежелательного загрязнения на стадии измельчения [24]. Используется различное оборудование, в том числе вибрационные мельницы, планетарные мельницы или атриторные мельницы, жидкостные ударные мельницы. Важными параметрами являются тип мельницы, материалы, используемые для размольного сосуда (барабана) и среды, скорость и время измельчения, соотношение веса шаров и порошка, среда измельчения, технологические добавки, контроль температуры и приложение электрического или магнитного поля во время смешивания.

В последнее время методы измельчения используются также и для синтеза сложных оксидов. Высокая энергия, высвобождаемая при воздействии твердых измельчающих сред, может быть использована для стимулирования реакции твердое вещество – твердое вещество между веществами с образованием новых твердых фаз. В [25, 26] сообщалось о синтезе сложных оксидов перовскита методом высокоэнергетического шарового измельчения, также известного как «механохимический синтез».

Другим современным методом твердофазных реакций является синтез с использованием микроволновой печи. Микроволновый нагрев связан со способностью веществ поглощать микроволновую энергию и преобразовывать ее в тепло для получения энергии, необходимой для реакции. Привлекательными особенностями этой технологии служит очень короткое время, необходимое для завершения реакции (иногда время химической реакции может быть сокращено с часов до минут со всеми сопутствующими преимуществами); уменьшение побочных реакций; увеличение выхода и улучшение воспроизводимости. Исследования по синтезу материалов с использованием микроволнового нагрева были рассмотрены Мингосом [27], Рао [28] и Адамом [29].

Поскольку метод смешивания оксидов приводит к трудностям в достижении микроскопической однородности состава, в последнее время для изготовления керамических материалов стали использовать влажные химические методы (соосаждение, алкоксид).

### *Соосаждение*

Синтез растворов включает тщательное смешивание жидких компонентов (неорганических, органических и спиртовых растворов) на молекулярном уровне с целью получения гомогенного раствора на атомарном уровне, из которого при осаждении образуется твердое вещество. Методы получения растворов включают среди прочего осаждение и совместное осаждение (соосаждение), гидротермальный синтез, золь-гель, эмульсионный процесс, синтез расплавленной соли и пиролиз распылением. В каждом из этих методов образование зародышей и рост твердой фазы происходят в результате реакции в жидкой фазе. Благодаря высокому уровню атомной и/или молекулярной однородности, достигаемой в растворе, эти методы позволяют получать твердые продукты с высокой химической однородностью, высокой чистотой, контролируемой морфологией и размером частиц ( $<1$  мкм), что позволяет формировать желаемые фазы и спекать керамику при гораздо меньших температурах без стехиометрических потерь [2].

Метод соосаждения используется для достижения повышенной однородности. При добавлении осадителя (осаждающего компонента) в жидкий раствор смешанных солей металлов образуется гомогенный осадок. Термическое растворение превращает осадок в однородные порошки. Например,  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  с соотношением Ba/Ti один к одному в атомном масштабе можно осадить из водного раствора  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{TiCl}_4$  капанием в щавелевую кислоту. Термическое растворение этого осадка позволяет получить мелкозернистые порошки  $\text{BaTiO}_3$  стехиометрического состава с хорошими характеристиками после спекания.

Для прозрачной сегнетокерамики системы ЦТСЛ в качестве исходных материалов используют  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$  [2]. Сначала водные растворы каждого нитрата смешивают в нужной пропорции, затем добавляют половину объема этанола. Щавелевую кислоту, разбавленную этанолом, медленно по каплям добавляют в раствор

азотной кислоты, что приводит к осаждению оксалата ЦТСЛ. Термическое растворение проводят при 800°C.

При использовании метода соосаждения в конечном итоге требуется термическое растворение осадка для получения желаемого порошка. Однако в особых случаях порошок оксида может быть получен непосредственно в процессе осаждения. Например, метод прямого осаждения  $\text{BaTiO}_3$ : путем капания  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  (здесь R – пропил) в водный раствор  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  можно напрямую получить мелкодисперсные высокочистые стехиометрические порошки титаната бария со средним размером частиц 10 нм.

#### *Алкоксидный метод*

Алкоксидный метод позволяет получать очень мелкие порошки весьма высокой чистоты. Алкоксиды металлов  $\text{M}(\text{OR})_n$  (здесь M – атом металла, R – алкил) смешивают со спиртом в соответствующей пропорции и добавляют воду. В результате гидролитической реакции образуется спирт и оксид металла или гидрат металла. Иногда этот процесс называют золь-гель методом. Поскольку алкоксиды металлов испаряются, их легко очистить перегонкой. Также можно поддерживать высокую чистоту во время гидролизной реакции, потому что нет необходимости в ионном легировании.

Для получения порошков титаната бария  $\text{Ba}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$  и  $\text{Ti}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_4$  разбавляют изопропиловым спиртом (или бензолом). Подбирая соответствующие условия гидролиза (pH), можно получить очень мелкие стехиометрические порошки титаната бария с хорошей кристалличностью и размером частиц 10 – 100Å с размером агломератов в 1 мкм. Кроме того, гидролитический процесс дает возможность получить состав с чистотой более 99.98%, что приводит к значительному увеличению диэлектрической проницаемости у спеченной керамики по сравнению с образцами, изготовленными путем смешивания оксидов [30].

Для изготовления порошка ЦТС получить алкоксид Pb относительно сложно по сравнению с алкоксидами Ti и Zr. Таким образом, для удобства можно применить двухстадийный метод приготовления порошка:  $(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_2$

получить алкоксидным методом, а PbO добавить позже для использования в твердофазной реакции. Частичный золь-гель метод в сочетании с недорогими готовыми наноразмерными порошками является перспективным направлением для снижения производственных затрат. Имеется и другой способ получения прекурсора ЦТС – использовать алкоксид свинца, *n*-бутоксид циркония  $Zr(O(CH_2)_3CH_3)_4$  и изопропоксид титана  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$  для добавления в ацетилацетонат свинца  $Pb(CH_3COCHCOCH_3)$ .

### *Парофазные методы*

Парофазные методы приводят к образованию зародышей кристаллической фазы из газовой фазы и включают: реакцию «пар – пар», реакцию «пар – жидкость» и реакцию «пар – твердое вещество». Методы в паровой фазе предполагают испарение или сублимацию исходных веществ и разложение или реакцию при высоких температурах с последующей конденсацией при быстром охлаждении. Такие экспериментальные условия приводят к интенсивному образованию зародышей и контролируемому росту, а полученные частицы являются очень мелкими и деагломерированными. Однако метод не подходит для многокомпонентных систем, поэтому его не так часто используют для получения функциональных материалов. Парофазные методы, в основном, используются для получения материалов с высокими температурами спекания [2].

### *Прямой синтез из раствора*

В методах прямого синтеза из раствора осаждение компонентов вследствие испарения растворителя происходит внутри капель, что обеспечивает контроль стехиометрии на этом уровне. Помимо отличного стехиометрического контроля метод прямого синтеза позволяет получать более мелкие частицы, обеспечивающие лучшую спекаемость порошка. При распылительном пиролизе аэрозоль растворов прекурсоров пиролизуется непосредственно внутри реакционной камеры [31].

### *Распылительная сушка (диспергирование растворов)*

Начальная сушка и низкотемпературное разложение являются решающими стадиями морфологии частиц, так как в результате образуется смесь из более крупных сферических частиц размером до 10 мкм. Фактически, быстрое испарение растворителя во время конденсации вызывает осаждение растворенного вещества на поверхности вследствие распределения концентрации. К примеру, при температуре реакции выше 800°C на поверхности частиц ЦТС образуются наноразмерные удлиненные частицы карбоната свинца. Распылительная сушка считается перспективным методом получения высококачественных порошков для синтеза многокомпонентных систем. По сравнению с другими влажными методами процесс сухого распыления довольно прост. Он позволяет провести хорошее теоретическое моделирование экспериментальных параметров для оптимизации процесса [32].

### *Криохимический метод*

Криохимический метод хорошо подходит для изготовления высокопористой керамики (вплоть до 95% пористости) со средним значением размера зерен 6 мкм. Метод включает в себя два этапа: вначале в криогенной среде или сжиженном газе производится распыление солевых растворов, предварительно подвергшихся заморозке. Затем с помощью метода сублимации (термическая обработка) из криогранул удаляется лишняя влага, что способствует разложению солевых растворов.

### *Технология реплик*

Метод реплик представляет собой простой и хорошо зарекомендовавший себя метод изготовления открытых с размером пор от 200 мкм до 3 мм ячеистых структур при уровне пористости от 40% до 95%. Он заключается в пропитывании ячеистой структуры наподобие губки суспензией с подходящей керамической реологией. После чего методом термической обработки производится удаление органической структуры, что приводит в итоге к получению макропористой керамики, воспроизводящей

исходный шаблон. В качестве шаблонов для этого метода можно использовать многие синтетические и натуральные губки. Однако основное ограничение связано с минимально достижимым размером ячеек ( $\approx 200$  мкм) из-за сложности пропитки полимерных губок со слишком узкими ячейками [33]. Применяя метод реплик, можно получить керамику с высоким уровнем пористости, однако последующее термическое удаление полимерной пены-шаблона является критичным процессом вследствие хрупкости образующихся сотовых структур ЦТС, что в результате делает этот метод малопривлекательным для производства пористых пьезоэлектриков.

#### *Метод прямого вспенивания*

Этот подход предполагает быстрый способ производства макропористой керамики путем прямого введения пузырьков воздуха в керамическую суспензию, что позволяет избежать дальнейших длительных стадий пиролиза перед спеканием. Стабилизация и схватывание влажных пен являются важными этапами методов прямого вспенивания. Общее количество открытых или закрытых пор в готовой пенокерамике может достигать значений от 45 до 95% и пропорционально количеству газа, включенного в суспензию в процессе вспенивания. Тем не менее, стабильность влажной пены перед схватыванием сильно влияет на окончательный размер пор. Фактически большие поры возникают в результате дестабилизации термодинамически неустойчивых влажных пен. С другой стороны, использование подходящих поверхностно-активных веществ в качестве модификаторов поверхностных частиц для стабилизации влажной пены [33] расширило доступный диапазон поровых размеров с 10 мкм до 1.2 мм.

#### *Спекание*

Далее за этапом прессования порошка следует процесс спекания. Как правило, спекание функциональных оксидных составов проводится в окислительной атмосфере или на воздухе. Цикл спекания следует оптимизировать для достижения максимального уплотнения формованных

блоков, избегая при этом аномального роста зерен и потери летучих элементов (Pb, Bi).

После формования (прессования) в желаемую форму блок обжигают при такой температуре, чтобы он сохранил заданную форму и не расплавился. В процессе обжига (или по-другому, спекания) кристаллы керамики сцепливаются между собой, что придает керамике хорошую механическую прочность и практически неизменную исходную форму (усадка может составлять 15 – 30%). В процессе спекания керамика приобретает плотность за счет устранения пор.

При изготовлении керамических функциональных материалов можно выделить два основных процесса спекания: обычное спекание, используемое для уплотнения керамики BaTiO<sub>3</sub> (1350°C в течение 3 часов на воздухе), ЦТС (1250°C в течение 5 часов в кислороде) и полимеров (970°C в течение 2 часов на воздухе) и горячее прессование или горячее изостатическое прессование, используемое для обработки прозрачной керамики ЦТСЛ (1250°C в течение 16 часов при приложенном давлении 14 МПа).

Известно, что физические свойства спеченного блока зависят не только от свойств каждой мелкой кристаллической частицы, но также от зеренных границ и пор. В процессе спекания зерна не только растут, существенно изменяется и их форма. Хорошо известно, что характеристики исходного порошка влияют на условия производства и характеристики конечного продукта. Как правило, чем меньше размер частиц исходного порошка, то есть больше их удельная поверхность, тем быстрее проходит процесс спекания.

Также следует учитывать допинг (примеси). Основная роль легирующих добавок заключается в снижении температуры спекания, но иногда наблюдаются дополнительные эффекты, такие как подавление или усиление роста зерен. Избыток PbO или Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в перовскитах на основе Pb (ЦТС) препятствует росту зерен, а легирование диспрозием ( $D_y$ ) (0.8 ат. %) (ЦТС)

очень эффективно для уменьшения размера зерен до размеров, менее 1 мкм в  $\text{BaTiO}_3$  [34, 35].

Жесткие пьезоэлектрики с достаточно высокими диэлектрическими и пьезоэлектрическими характеристиками используются в областях, где требуется большая мощность. Однако температура спекания жесткой керамики ЦТС обычно высока, около  $1200^\circ\text{C}$ . В [36] исследовалось влияние  $\text{CuO}$  и  $\text{ZnO}$  на температуру спекания жесткого пьезоэлектрика APC 841, который представляет собой ЦТС, модифицированный  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Добавление  $\text{CuO}$  снижает температуру спекания за счет образования жидкой фазы. Однако пьезоэлектрические свойства керамики с добавкой  $\text{CuO}$ , спеченной при  $950^\circ\text{C}$ , оказались ниже желаемых значений. Добавление же  $\text{ZnO}$  привело к значительному улучшению пьезоэлектрических свойств. Это улучшение было связано с образованием однородной микроструктуры с крупными зернами.

Для каждой технологии конкретное ее применение определяет детали интеграции функционального материала в устройство. Поэтому исследования в области материаловедения продолжаются и расширяются за счет получения новых составов и способов производства порошков с контролируемой морфологией и управляемым распределением размеров до наномасштабов [7].

## 1.2 Методы характеристики керамических и композиционных сегнетоэлектрических материалов

Применение пьезоэлектрических материалов в качестве исполнительных механизмов, вибраторов, резонаторов и преобразователей требует наличия базы данных свойств и законов масштабирования, позволяющих разработчику определять его поведение в условиях эксплуатации.

Измерения для сравнения свойств материала с другими пьезоэлектрическими материалами и устройствами усложняется тем фактом, что эти материалы демонстрируют множество зависимостей, которые затрудняют прямое сравнение, необходимое для потребителей, использующих эти материалы. Таким образом, для правильного использования устройств, изготовленных на основе пьезоэлектрических материалов, требуется хорошее понимание их дисперсии, нелинейности свойств, а также пьезоэлектрических, диэлектрических и механических потерь [1], а при выборе методов характеристики материалов полезно учитывать то, как он будет использоваться, и в каких условиях будет находиться.

Свойство пьезоэлектричества тесно связано с явлением сегнетоэлектричества, описывающем спонтанную поляризацию, возникающую в кристалле. Посредством воздействия на кристалл внешним электрическим полем спонтанную поляризацию можно переключить. Способность сегнетоэлектриков изменять спонтанную поляризацию при внешнем воздействии полем со случайной ориентации на предпочтительное направление используется в различных поликристаллических сегнетоэлектрических материалах (керамика и полимеры) для получения поликристаллического пьезоэлектрического материала с предпочтительным направлением поляризации. Этот процесс описывается термином «поляризация». До поляризации отдельные домены керамики пьезоэлектричны, но случайная ориентация противодействует друг другу, и в результате макроскопический материал проявляет небольшое или слабое пьезоэлектричество. Частичное выравнивание доменов во время поляризации создает результирующую спонтанную поляризацию в направлении поляризации [1], и материал демонстрирует симметрию  $C_{\infty}$  (или  $6mm$ ) относительно этого направления.

Сегнетоэлектрическая керамика с полюсами в их нормальном рабочем диапазоне демонстрирует практически линейные зависимости между напряжением  $\mathbf{T}$  (три компоненты растяжения-сжатия  $T_1, T_2, T_3$  и три компоненты сдвига  $T_4, T_5, T_6$ ) и деформацией  $\mathbf{S}$ , которые являются тензорными величинами, с одной стороны, и между диэлектрическим смещением  $\mathbf{D}$  и электрическим полем  $\mathbf{E}$  (векторные величины), с другой. Для рассмотрения этой зависимости используют уравнения пьезоэффекта. Существует несколько форм записи этих уравнений [37]:

$$(d\text{-форма}) \quad \begin{cases} S = S^E T + dE \\ D = \varepsilon^T E + dT \end{cases} \quad (1.1)$$

Здесь  $\varepsilon^T$  – диэлектрическая проницаемость (при нулевом механическом напряжении  $\mathbf{T}$ ),  $S^E$  – упругая податливость (при нулевом электрическом поле  $\mathbf{E}$ ), а  $d$  – пьезомодуль. Выражая из (1.1) в явном виде  $\mathbf{D}$  и  $\mathbf{T}$  можно получить следующую форму записи уравнения пьезоэффекта:

$$(e\text{-форма}) \quad \begin{cases} T = C^E S - eE \\ D = \varepsilon^S E + eS \end{cases} \quad (1.2)$$

Пьезомодуль  $e = d/S^E$  выражает здесь механическое напряжение, а коэффициент  $\varepsilon^S$  – диэлектрическая проницаемость зажатого пьезоэлектрика, то есть при внешнем воздействии полем  $\mathbf{E}$  деформация у пьезоэлектрика не возникает ( $\mathbf{S} = 0$ ). Выразим далее, используя (1.1), в явном виде  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{S}$ :

$$(g\text{-форма}) \quad \begin{cases} S = S^D T + gD \\ E = \beta^T D - gT \end{cases} \quad (1.3)$$

В данном соотношении  $g$  – пьезомодуль, выражающий напряженность поля  $\mathbf{E}$ , возникающую в результате воздействия механического напряжения, а  $\beta$  – диэлектрическая непроницаемость.

Здесь также, как и выше супериндексы  $T$  и  $D$  при коэффициенте упругой податливости и диэлектрической непроницаемости означают постоянное значение, равное нулю. Получим, наконец, из (1.1) четвертую форму уравнений пьезоэффекта путем выражения в явном виде  $T$  и  $E$ :

$$(h\text{-форма}) \quad \begin{cases} T = C^D S - hD \\ E = \beta^S D - hS \end{cases} \quad (1.4)$$

Симметрия элементов матрицы зависит от кристаллической симметрии материала. Для большинства симметрий кристаллов некоторые элементы матрицы равны нулю, а некоторые элементы имеют то же значение, что и другие элементы матрицы. В матрице  $9 \times 9$  тензорных элементов для наиболее часто применяемых материалов, относящихся к кристаллографической группе симметрии  $6mm$  (в частности, ЦТС), имеется десять независимых элементов, отличных от нуля. Это коэффициенты диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon_{11}^T, \varepsilon_{33}^T$ ) и упругости ( $S_{11}^E, S_{12}^E, S_{13}^E, S_{33}^E, S_{55}^E$ ) и пьезомодули ( $d_{31}, d_{33}, d_{15}$ ). То есть преобразованная матричная форма вышеуказанных четырех определяющих соотношений может быть записана как:

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \\ D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11}^E & s_{12}^E & s_{13}^E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} \\ s_{12}^E & s_{11}^E & s_{13}^E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} \\ s_{13}^E & s_{13}^E & s_{33}^E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & 0 & 0 & s_{55}^E & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{55}^E & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2(s_{11}^E - s_{12}^E) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & \varepsilon_{11}^T & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{11}^T & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{33}^T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \\ E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}$$

Приведенная матрица выражает связь между переменными значениями механического напряжения ( $T$ ), диэлектрического смещения ( $D$ ), электрического поля ( $E$ ) и деформации ( $S$ ). Для материалов с малыми потерями при малых электрических полях и напряжении в ограниченном диапазоне частот этих постоянных достаточно для того, чтобы предвидеть его поведение после воздействия полем, напряжением или деформацией. Однако на практике большинство материалов проявляют дисперсию, нелинейность и измеримые потери, и их свойства зависят от температуры. Кроме того, свойства могут иметь временную зависимость из-за эффекта старения [38].

Наиболее используемым методом определения материальных констант для пьезоэлектрических материалов является резонансный метод, описанный в стандарте IEEE по пьезоэлектричеству [38]. Но самым первым методом, позволяющим определять параметры пьезокерамики, был стандарт IRE, опубликованный Институтом радиоинженеров еще в 1961 году. Разработчики стандарта адаптировали методы измерений, определения и соотношения, разработанные ранее в общем виде для пьезорезонаторов, для характеристики новых пьезокерамик.

Пьезоэлектрический образец определенной геометрии возбуждается сигналом переменного тока, а анализатор импеданса используется для определения комплексного импеданса ( $Z = R + iX$ , здесь  $X$  обозначен реактанс, а  $R$  сопротивление) и обратного ему адмиттанса ( $Y = G + iB$ , здесь  $B$  обозначена реактивная проводимость, а  $G$  проводимость) как функции частоты.

Частотные спектры содержат резонансы, возникающие в результате ультразвуковых стоячих волн в материале. Из спектров можно определить несколько конкретных частот:  $f_p$  – параллельную резонансную частоту – это частота, при которой сопротивление  $R$  максимально; последовательную резонансную частоту  $f_s$ , которая соответствует максимальной проводимости  $G$ , частоты антирезонанса  $f_a$  и резонанса  $f_r$  (при  $B = 0$  и  $X = 0$ ) и частоты

минимума  $f_n$  и максимума  $f_m$  импеданса в окрестности резонанса. Коэффициент механической добротности и электромеханической связи резонатора вычисляются по разнице между двумя частотами [39]. Все частоты связаны между собой соотношением:

$$(f_n - f_m) > (f_p - f_s) > (f_a - f_r) \quad (1.5)$$

Основные пьезокерамические характеристики, учитываемые при разработке стандарта 1961 года, предполагали наличие у образцов кристаллографической симметрии 6mm (что позволяет для большего количества пьезоэлектрических кристаллов упростить выражение (1.5)), низкого коэффициента добротности, высоких коэффициентов диэлектрических потерь и электромеханической связи:

$$(f_n - f_m) \approx (f_p - f_s) \approx (f_a - f_r) \quad (1.6)$$

Конечно же, стандарт перерабатывался и усовершенствовался неоднократно и последней на сегодня его версией стал стандарт от 1987 года, который также базируется на приближении (1.6), выпущенный «Институтом инженеров электротехники и электроники (IEEE)» и «Американским национальным институтом стандартов (ANSI)» [38]. В течение нескольких лет после 1987 года были выпущены европейские стандарты по пьезоэлектричеству, но проблему с ограничениями, накладываемыми на пьезокерамические материалы, они так и не решили [40].

Несмотря на некоторые проблемы, IEEE стандарт остался самым популярным и используемым. Он хорошо себя зарекомендовал при работе с составами на основе ЦТС, так как этому материалу присущи низкий коэффициент механической добротности при высоком коэффициенте электромеханической связи. А вот для пористой керамики, керамоматричных

компози́тов или поли́меров применение стандарта неминуемо приведет к серьезным просчетам, возникающим из-за того, что не учитывается комплексная составляющая параметров материалов. А расчетов, основанных только на коэффициентах механической добротности ( $Q_M$ ) и тангенса диэлектрических потерь в качестве единственных параметров, явно недостаточно для учета потерь в материалах. И даже при всех своих ограничениях и недоработках стандарт необходим для характеристики современных пьезоматериалов.

Пять наиболее распространенных режимов колебания, используемых для анализа пьезоэлектрической керамики, показаны на рисунках 1.1 – 1.5 вместе с рекомендуемыми геометрическими соотношениями сторон для образцов, используемых для определения каждого режима. Стрелка, отмеченная на каждом образце, указывает направление поляризации пьезоэлектрической керамики. Соотношения сторон обеспечивают возбуждение образца в режиме, где справедливо одномерное приближение и связь между модами пренебрежимо мала. В некоторых материалах (как правило, материалах с низкой механической добротностью  $Q_M$ ) эти пропорции могут быть смягчены, тогда как в других материалах (с высокой добротностью  $Q_M$  и высоким коэффициентом электромеханической связи  $k$ ) они могут быть более жесткими.

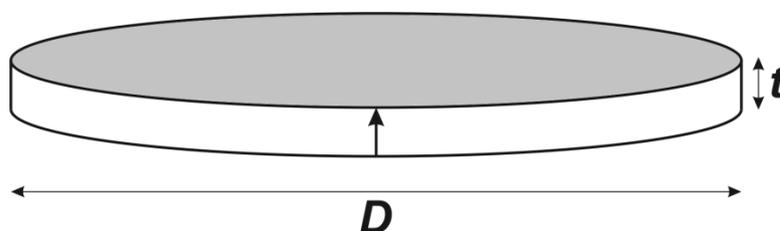


Рисунок 1.1 – Радиальная мода колебаний тонкого диска ( $20t < D$ )

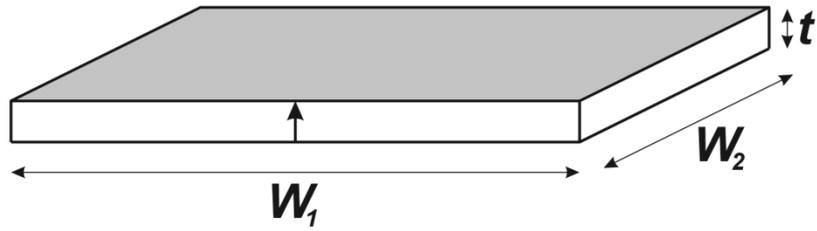


Рисунок 1.2 – Толщинная мода колебаний тонкой пластины ( $10t < W_1, W_2$ )

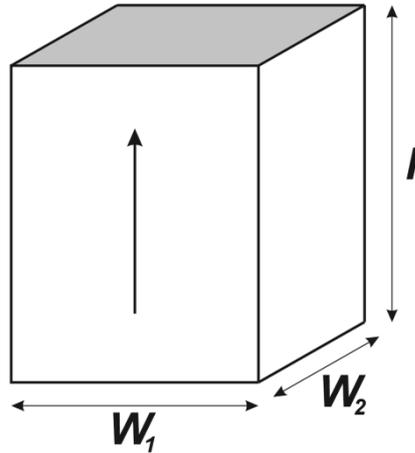


Рисунок 1.3 – Продольная мода колебаний длинного стержня ( $l > 5W_1, 5W_2$ )

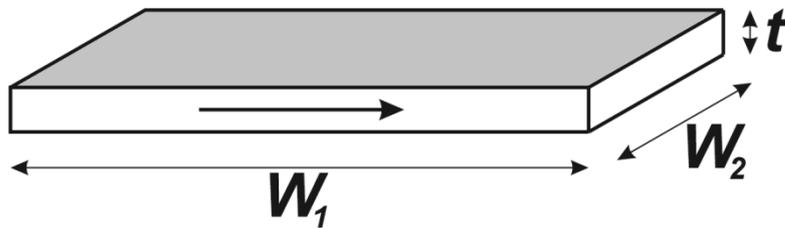


Рисунок 1.4 – Сдвиговые колебания пластины по толщине ( $10t < W_1, W_2$ )

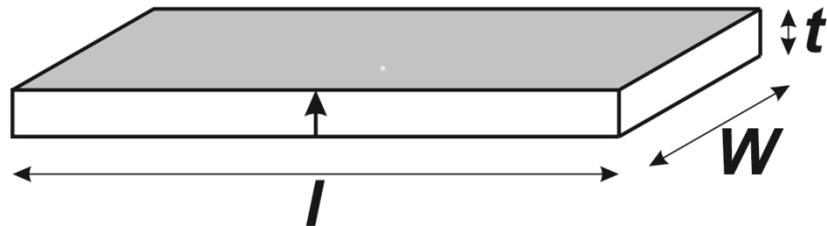


Рисунок 1.5 – Продольные колебания тонкой пластины, поляризованной по толщине ( $l > 10t, l > 3W, W > 3t$ )

Уравнения импеданса, управляющие различными резонансными спектрами, были выведены из феноменологической теории пьезоэлектричества [41] для случая действительных материальных констант в предположении, что материалы не имеют потерь. Эти уравнения выражают импеданс как функцию соответствующих материальных констант и конкретных частот, определенных выше. Холланд [42] показал, что потери в пьезоэлектрическом материале можно учесть, представив константы материала в виде комплексных коэффициентов. Шеррит [43] повторно получил выражения для импеданса для различных геометрий резонанса, используя комплексные константы материала.

Было предложено множество методов измерения материальных констант в виде комплексных коэффициентов [44 – 47]. Например, для толщинной моды колебаний пьезопластины линейные пьезоэлектрические уравнения (1.4) будут иметь вид:

$$\begin{cases} T_{33} = C_{33}^D S_3 - h_{33} D_3 \\ E_3 = \frac{1}{\epsilon_{33}^S} D_3 - h_{33} S_3 \end{cases} \quad (1.7)$$

Учитывая, что константы материала являются комплексными, эти уравнения можно использовать для получения выражения для импеданса толщинных мод колебаний:

$$Z = \frac{1}{i\omega A \epsilon_{33}^S} \left( 1 - \frac{k_t^2 \tan(\omega/4f_p)}{\omega/4f_p} \right) \quad (1.8)$$

где постоянная электромеханической связи  $k_t$  и частота параллельного резонанса  $f_p$  определяются выражением:

$$k_t^2 = \frac{\epsilon_{33}^S h_{33}^2}{C_{33}^D}, \quad 2f_p = \frac{1}{l} \sqrt{\frac{C_{33}^D}{\rho}} \quad (1.9)$$

Постоянные материала в области основного резонанса можно найти путем подгонки выражения (1.9) к резонансным кривым материала. Это делается с помощью метода Смитса [47], в котором используются значения импеданса на трех частотах, одна из которых выбирается вблизи частоты, на которой сопротивление является максимальным, а два других выбираются выше и ниже резонанса. Две дополнительных точки для первоначальной оценки коэффициента упругости находятся из соотношения между механической добротностью и шириной полосы резонанса и используются для расчета коэффициента электромеханической связи и диэлектрической проницаемости. Используя этот коэффициент и третью точку, вычисляется новая упругая константа, и процесс повторяется до сходимости.

Недостатком метода Смитса является то, что значения импеданса могут варьироваться до нескольких порядков в районе резонанса, поэтому необходимо принять меры, чтобы измерительный прибор не был перегружен, а значения импеданса были определены с высокой точностью. Значения констант материала будут в некоторой степени зависеть от точек, выбранных для анализа спектра, но эту зависимость можно скорректировать повторением анализа с выбором других точек и с последующим усреднением результатов.

Алемани и др. [48] рассмотрели метод итераций для достижения сходимости при вычислении значений констант материала. Неитеративный метод определения материальных констант был представлен Шерритом и др. [49]. Этот метод требует данных о частоте в районе резонанса и вне резонанса. Хотя недостаток, связанный с методом Смитса, устранен, метод Шеррита оказывается менее точен в случае, когда дисперсия констант материала значительна. Методику Смитса можно использовать для нахождения материальных констант для толщинной и продольной мод колебаний, сдвиговых колебаний пластины по толщине, а также продольных колебаний пластины, поляризованной по толщине. Комплексные константы

материала для радиальной моды колебаний могут быть найдены с использованием метода, предложенного Шерритом и др. [43].

В настоящее время доступно коммерческое программное обеспечение для анализа резонансных кривых [50], в котором путем анализа радиальной и толщинной мод колебаний в области рассматриваемого резонанса может быть рассчитан полный набор материальных констант.

Характеризация сильно неоднородных материалов ставит серьезные проблемы, связанные с вязкоупругими эффектами и нелинейностями, присущими их природе. Связь электрических, механических и тепловых эффектов и наличие вектора поляризации в определяющих и динамических уравнениях вместе с переключением доменов вызывают нелинейность отклика плотных сегнетоэлектрических материалов. Эти эффекты сильно усиливаются в неоднородных материалах из-за несплошностей на внутренних границах.

#### *Метод пьезоэлектрического резонансного анализа (PRAP)*

Метод пьезоэлектрического резонансного анализа с использованием программы PRAP позволяет анализировать наблюдаемые резонансные спектры импеданса, проводимости или емкости и фазы пьезоэлектрического резонатора в зависимости от частоты для определения диэлектрических, пьезоэлектрических и электромеханических свойств этого резонатора. Используя образцы одного и того же материала с разной геометрией, приводимые в движение в разных резонансных режимах, можно построить всю пьезоэлектрическую матрицу этого материала. PRAP имеет дополнительные модули сбора данных, которые напрямую взаимодействуют с различными приборами и анализаторами импеданса для получения резонансных спектров в режиме реального времени. Существует также множество модулей, которые анализируют пьезоэлектрические резонаторы различной геометрии.

В программе PRAP матрицы  $6 \times 1$   $T$  и  $S$  и матрицы  $3 \times 1$   $E$  и  $D$  представляют собой напряжение, деформацию, электрическое поле и электрическое смещение образца соответственно. Матрицы  $6 \times 6$   $S^E$  и  $S^D$  – упругую податливость при постоянном поле и электрическом смещении, а  $S^E$  и  $S^D$  – упругую жесткость при постоянном поле и электрическом смещении соответственно. Матрицы  $3 \times 3$   $\epsilon^T$  и  $\epsilon^S$  выражают «свободную» диэлектрическую проницаемость (постоянное напряжение) и «зажатую» (постоянной деформации) [50], а матрицы  $\beta^S$  и  $\beta^T$  выражают соответственно «зажатую» и «свободную» обратные диэлектрические проницаемости. Матрицы  $3 \times 6$   $d$ ,  $g$ ,  $e$  и  $h$  представляют собой пьезоэлектрические константы.

Прежде чем PRAP сможет определить материальные константы, необходимо получить резонансный спектр исследуемого материала. Это можно сделать и независимо от PRAP, а затем импортировать резонансный спектр из текстового файла ASCII. Используя дополнительные модули сбора данных PRAP, а можно быстро и легко получить резонансные спектры непосредственно из программного обеспечения.

После импорта или получения резонансного спектра необходимо выбрать правильный режим резонансного анализа и представление набора данных. Анализ может быть выполнен различными способами: в некоторых режимах используются точки, явно выбранные пользователем в резонансном спектре, в то время как в других используется нелинейная регрессия, выполняемая в диапазоне частот. Наконец, результаты анализа могут быть взяты либо для каждого спектра отдельно, либо могут быть объединены в составной файл PRAP. Это позволяет измерять материальные константы пьезокерамических образцов, определять полную пьезоэлектрическую матрицу и изучать статистическое распределение результатов [50].

На практике пьезоэлектрический резонатор имеет потери, которые приводят как к реактивной, так и резистивной части в измеряемом импедансе. Увеличение механических потерь приводит к уширению наблюдаемых резонансных пиков.

Традиционные средства борьбы с потерями включали рассмотрение механической «добротности» резонанса, которая зависела от ширины наблюдаемого пика в сопротивлении или электрические потери учитывались с помощью  $\tan\delta$ . Рассматривая же пьезоэлектрическую матрицу как состоящую из комплексных элементов и используя формулировку для идеального резонатора, можно вывести те же уравнения для импеданса (1.1) – (1.4), но теперь в комплексном виде.

*Теория метода электромеханической характеристики сегнетоэлектрических материалов (STEP)*

Программный STEP метод электромеханической характеристики пьезоматериалов предусматривает [51] сбор и обработку данных о значениях электрической поляризации (электрического смещения) ( $\mathbf{P}$ ), электрического поля ( $\mathbf{E}$ ), механического напряжения ( $\mathbf{T}$ ) и деформации ( $\mathbf{S}$ ) путем моделирования и преобразования электрического и механического отклика электрострикционных материалов, сегнетопьезоэлектриков и антисегнетоэлектриков в ответ на внешние воздействия переменным током с течением времени. Известно, что электрическая поляризация связана с электрическим смещением следующим соотношением:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (1.10).$$

Здесь  $\varepsilon_0$  — это диэлектрическая проницаемость свободного пространства.

Во всех наборах данных STEP один параметр  $\mathbf{S}$ ,  $\mathbf{T}$ ,  $\mathbf{E}$  или  $\mathbf{D}$  изменяется, в то время как другой параметр, противоположный изменяемому электрическому или механическому параметру, является фиксированным.

В основе аналитического механизма STEP лежит модифицированная форма алгоритма Левенберга - Марквардта, который одновременно подбирает модели для связанных наборов данных. Это позволяет определять наилучшее соответствие модели нескольким кривым данных (гистерезиса).

Такой подход отличается от традиционных методов, в которых нижняя и верхняя части кривой гистерезиса подбираются поочередно.

Важной особенностью STEP является дополнительно подключаемый базовый модуль сбора данных. Он позволяет измерять и регистрировать любой электромеханический отклик с помощью большого количества встроенных драйверов измерительных приборов. Эти драйверы позволяют как прямое, так и косвенное управление любой из переменных деформации, напряжения, электрического поля или электрического смещения, а также измерение любых двух из этих переменных. Измерения могут быть как квазистатическими, так и динамическими, в зависимости от используемого оборудования.

Примеры петель диэлектрического гистерезиса и деформации, полученные при анализе пьезокерамического образца с помощью метода STEP, показаны на рисунке 1.6.

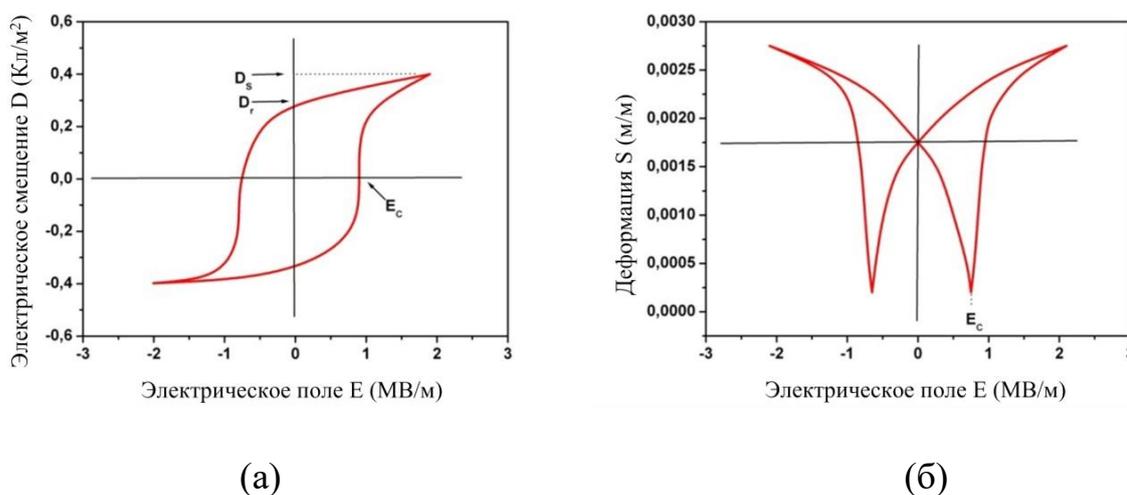


Рисунок 1.6 – Петли диэлектрического гистерезиса (а) и деформации (б), полученные при анализе пьезокерамического образца с помощью метода STEP

Модуль пьезоэлектрического анализа STEP использует модели пьезоэлектричества, описанные Рэлеем. Во всех моделях предполагается, что фиксированный параметр ( $S$ ,  $T$ ,  $E$  или  $D$ ) из набора данных при измерении

равен нулю. Определяемые программой линейные коэффициенты зависят от типов данных (по осям  $x$  и  $y$ ), к которым применяются встроенные модели, а также от направления приложенных к образцу напряжения, деформации, электрического поля и электрического смещения. При работе в STEP следует иметь в виду, что максимальное поле, подаваемое на образец, должно быть ниже его коэрцитивного поля для исключения пробоя образца. В случае идеального материала уравнения (1.1) – (1.4) — это все, что требуется для моделирования поведения материала.

Во многих материалах присутствует гистерезис, а уравнения (1.1) – (1.4) его не учитывают. Гистерезис можно определить по незамкнутой кривой (сигарообразной формы), которая имеет средний линейный наклон в диапазоне измерений. Чтобы учесть гистерезис, в программе STEP используется закон Рэля [52, 53]. Суть данного подхода заключается в обобщении линейных отношений (1.1) – (1.4), позволяющего включить поправку первого порядка для учета изменения наклона и гистерезиса в зависимости от поля.

Модуль сегнетоэлектрического анализа STEP использует обобщенные модели, применяемые к сегнетоэлектрическим материалам. Модели, доступные для данного набора данных, зависят от переменной, нанесенной на ось  $x$ . Некоторые модели имеют модифицированную форму для учета гистерезиса. В большинстве случаев гистерезис учитывается путем подгонки исходной формы модели к среднему значению из набора данных для верхней и нижней кривых или подгонки полинома, как разница значений из набора данных для верхней и нижней кривой. Кривые отображают поведение гистерезиса и среднее электрическое смещение под воздействием поля.

$$D_{hysteresis} = (D_{top} - D_{bottom})/2$$

$$D_{average} = (D_{top} + D_{bottom})/2$$
(1.11)

В программном модуле используется модифицированная модель Пикетта и Форсайта [54], в которой верхняя и нижняя ветви кривой гистерезиса моделируются путем смещения исходной модели относительно значения коэрцитивного поля  $E_C$ . Коэрцитивное поле сдвигает верхнюю кривую влево, а нижнюю - вправо.

$$\begin{aligned} Top(D_i) &= c(E_i + E_C) + D_0 + \frac{\varepsilon_0(\varepsilon - 1)(E_i + E_C)}{\sqrt{1 + a(E_i + E_C)^2}} \\ Bottom(D_i) &= c(E_i - E_C) + D_0 + \frac{\varepsilon_0(\varepsilon - 1)(E_i - E_C)}{\sqrt{1 + a(E_i - E_C)^2}} \end{aligned} \quad (1.12)$$

Модуль  $D = f(E)$

Еще одна модель, используемая в STEP – модель сопоставления электрического смещения  $D$  с электрическим полем  $E$ , предложенная Ченом с соавт. [55]. Согласно этой модели, функция поляризации  $P$  представляется как функция от электрического поля. В большинстве активных материалов диэлектрическая проницаемость материала намного больше, чем диэлектрическая проницаемость свободного пространства  $\varepsilon_0$  и предположение  $D = P$  является вполне точным приближением. Данные, получаемые с помощью STEP, обычно представляют собой данные об электрическом смещении и поэтому в модели используется электрическое смещение, а не поляризация (то есть  $D = f(E)$ ). Уравнения для верхней и нижней кривой графика гистерезиса, которые представили Ченом с соавт. в [55], заменив  $P$  на  $D$ , имеют вид:

$$\begin{aligned} D &= D_S \tanh(K(E - E_C)) + cE \\ D &= D_S \tanh(K(E + E_C)) + cE \end{aligned} \quad (1.13)$$

где  $K = \mu/kT$ ,  $D_S$  – электрическое смещение насыщения,  $E_C$  – коэрцитивное поле,  $\mu$ ,  $k$ ,  $T$  – элементарный дипольный момент, постоянная Больцмана и температура соответственно. Константа  $c$  представляет собой эмпирическую константу, используемую для учета отсутствия насыщения при электрическом смещении.

$$\text{Модуль } S = f(D)$$

Во многих сегнетоэлектриках деформация  $S$  связана с изменением электрического смещения  $D$ . Эта деформация является результатом электрострикции, что предполагает отсутствие гистерезиса  $S = QD^2$ . В модуле в качестве гистерезисной альтернативы используются соотношения:

$$\begin{aligned} S_{AVG} &= QD^2 \\ S_{HYST} &= a_1D + a_3D^3 + a_5D^5 \end{aligned} \quad (1.14)$$

$$\text{Модуль } S = f(E)$$

Для выражения деформации как функции от электрического поля используется приведенное выше уравнение для деформации (1.12) и модель Чена с соавт. [55]. Полагая, что  $S_1$  и  $S_2$  кривые деформаций, направленные от  $E_{max+}$  к  $E_{max-}$  и от  $E_{max-}$  к  $E_{max+}$ , заменяющие верхнюю и нижнюю кривые в модели Чена с соавт. [55], подставляя их в (1.12), находим:

$$\begin{aligned} S_1 &= QD_S^2 \tanh^2[K(E - E_C)] + 2QcED_S \tanh[K(E - E_C)] + Qc^2E^2 \\ S_2 &= QD_S^2 \tanh^2[K(E + E_C)] + 2QcED_S \tanh[K(E + E_C)] + Qc^2E^2 \end{aligned} \quad (1.15)$$

Эти уравнения моделируют петли «бабочки», показанные на рисунке выше (рис. 1.6б). Все модели сегнетоэлектрического модуля STEP обобщаются для учета смещения от источника деформации, электрического поля и электрического смещения ( $S_0$ ,  $E_0$  и  $D_0$ ).

Помимо описанных выше модулей сегнетоэлектрического и пьезоэлектрического анализа, программа STEP содержит модули электрострикционного, антисегнетоэлектрического анализа и пошагового переходного процесса.

#### *Метод силовой микроскопии пьезоотклика*

Силовая микроскопия пьезоотклика (СМПО) была впервые продемонстрирована Гютнером и Дрансфельдом в 1992 году при исследовании сегнетоэлектрической полимерной пленки, где они локально поляризовали домены с помощью иглы - наконечника, а затем визуализировали образовавшуюся доменную структуру. С тех пор СМПО стал стандартом для визуализации структур сегнетоэлектрических доменов, о чем свидетельствует впечатляющий рост числа ежегодно публикуемых статей, связанных с СМПО [56].

Известно, что формирование доменной структуры обычно происходит при приложении электрического поля, которое локально превышает коэрцитивное поле [57], изменении поворотов во время роста кристалла [58], облучении электронным пучком [59] или сфокусированным ультрафиолетовым лазерным лучом [60]. Для того чтобы качественно оценить образующиеся домены и таким образом улучшить процесс поляризации, необходимо визуализировать структуры этих доменов. Для этой цели применяются несколько методов, среди которых доминирующими стали доменно-селективное травление и метод силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика СМПО [61, 62]. Травление в сочетании со стандартным оптическим микроскопом является быстрым способом получения изображения доменной структуры и может быть выполнено в любой лаборатории без необходимости использования какого-либо специального оборудования. Но для более высокого разрешения изображений травленных структур подходит электронная микроскопия СМПО.

Недавно с помощью просвечивающей электронной микроскопии [63] было выполнено картографирование доменной границы в тонких пленках даже с атомарным разрешением. Кроме того, СМПО — это универсальный, простой в обращении, неинвазивный метод визуализации доменных структур любого типа сегнетоэлектрических материалов без необходимости сложной предварительной подготовки образцов.

В обычном СМПО картирование доменов выполняется путем сканирования поверхности образца зондом в контактном режиме при одновременном мониторинге локальной пьезоэлектрической деформации, создаваемой небольшим переменным (зондирующим) электрическим смещением. Роль зонда двояка: он используется как исполнительный механизм, который позволяет прикладывать электрическое поле через наноразмерный контакт с образцом, и как датчик, который измеряет электромеханическую реакцию образца, отслеживая механическое перемещение консоли (кантилевера) - прогиб, кручение или изгиб. Амплитуда отклика является мерой эффективного пьезоэлектрического коэффициента  $d_{zz}$ , который при определенных условиях может быть связан с величиной поляризации, в то время как направление поляризации может быть определено по фазовому СМПО сигналу [64].

СМПО использует работающий в контактном режиме стандартный сканирующий силовой микроскоп (ССМ) с дополнительным переменным напряжением, подаваемым на токопроводящий наконечник с радиусом кривизны вершины, обычно находящимся в диапазоне 20 - 30 нм. Вызванные подаваемым напряжением деформации образца приводят к периодическим колебаниям его поверхности, которые передаются на наконечник. Результирующие колебания кантилевера считываются с помощью чувствительного встроенного усилителя. СМПО обычно применяется для исследования структур сегнетоэлектрических доменов. Поскольку сегнетоэлектричество влечет за собой пьезоэлектричество, структуру доменов можно визуализировать по ее пьезомеханической деформации под

действием электрического поля. В случае применения СМПО электрическое поле прикладывается локально к образцу с помощью иглы - наконечника.

Экспериментальная установка для проведения СМПО измерений приведена на рисунке 1.7. В левой части схемы показана стандартная установка ССМ, а в правой - дополнительные компоненты для работы СМПО.

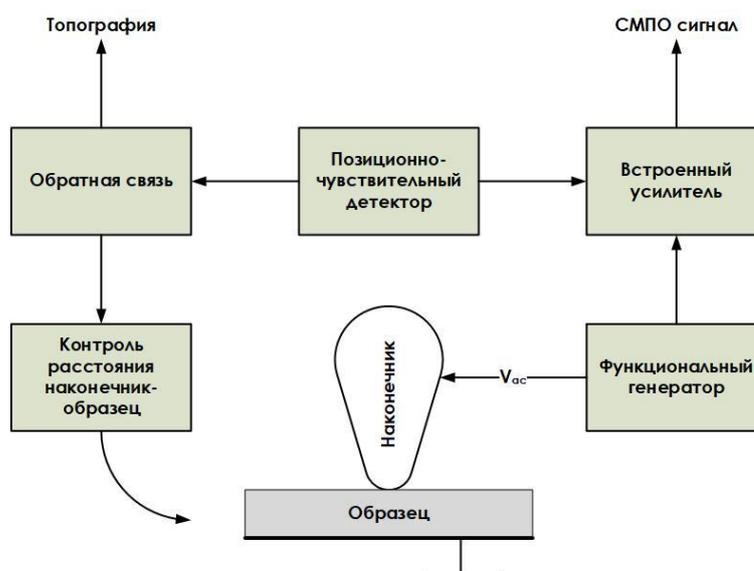


Рисунок 1.7 – Схема контактной сканирующей силовой микроскопии (слева), модернизированной для работы силовой микроскопии с пьезооткликом (справа)

Переменное напряжение  $V_{ac}$  (амплитуда  $V$  и частота  $f$ ) подается на наконечник с помощью функционального генератора, а результирующие колебания кантилевера (микромеханического зонда) считываются с помощью встроенного усилителя. При заземлении наконечника переменное напряжение может быть также подано на нижний электрод.

Существует множество проводящих зондов, подходящих для работы ССМ. Можно использовать любой стандартный кремниевый зонд, легированный по  $n$ -типу (рисунок 1.8).

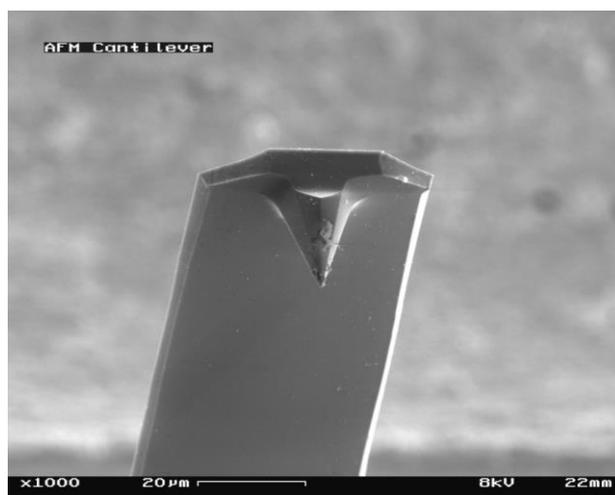


Рисунок 1.8 – Микромеханический зонд сканирующего силового микроскопа. Увеличение 1000х

Проводимость самого материала достаточна, однако на его поверхности будет расти оксидная пленка толщиной в несколько нанометров [65]. Вследствие этого при распространении электрического поля часть его будет затухать в слое оксида и происходит ухудшение латерального разрешения. Поэтому для наконечников с малыми радиусами ( $\approx 20$  нм) применяются зонды со специальным проводящим покрытием (например, Au, CrAu, PtIr, Ti, TiN). Однако эти наконечники подвержены относительно быстрому разрушению, так как работа ССМ в контактном режиме способствует истиранию их покрытия. Известно, что зонды с алмазным покрытием более устойчивы за счет относительно большого ( $\approx 60$  нм) радиуса наконечника [66].

Жесткость кантилевера для работы СМПО не важна – наконечник смещается по поверхности образца независимо от его нагрузки. На сегодняшний день нет убедительных экспериментальных данных о влиянии нагрузки на наконечник и, следовательно, о влиянии жесткости и заданного значения ССМ на сигнал СМПО. Гораздо большее значение, чем жесткость кантилевера, имеет его (напрямую связанная) резонансная частота  $f_{free}$  и, в частности, контактная резонансная частота  $f_{cont}$  (момент, когда игла

соприкасается с поверхностью образца), величина, также зависящая от жесткости образца. Как правило, допускается соотношение  $3 - 5 f_{free} \approx f_{cont}$  [67, 68]. Для стандартной работы СМПО частота  $f$  переменного напряжения  $V_{ac}$  устанавливается равной  $f \approx 10 - 100$  кГц, а амплитуда, как правило,  $V \approx 1 - 10$  В.

При проведении СМПО важно помнить: так как сигнал СМПО напрямую связан с напряжением  $V$ , то подаваемые на наконечник с малым радиусом даже небольшие напряжения могут привести к высокому локальному электрическому полю, которое может изменить структуру доменов за счет локальной поляризации. Для толстых объемных образцов можно использовать амплитуду  $V = 10$  В, тогда как для тонких образцов наиболее подходящей является  $V < 1$  В.

В СМПО наконечник деформируется вслед за локальной деформацией поверхности образца, которая происходит под действием приложенного непосредственно на острие наконечника переменного напряжения. Деформация может возникнуть в любом месте поверхности образца, что приводит к прогибу, изгибу или кручению кантилевера (рисунок 1.9). Прогиб является следствием деформации вне плоскости (изменение толщины), тогда как изгиб и кручение связаны с деформациями в плоскости (поперечным смещением).

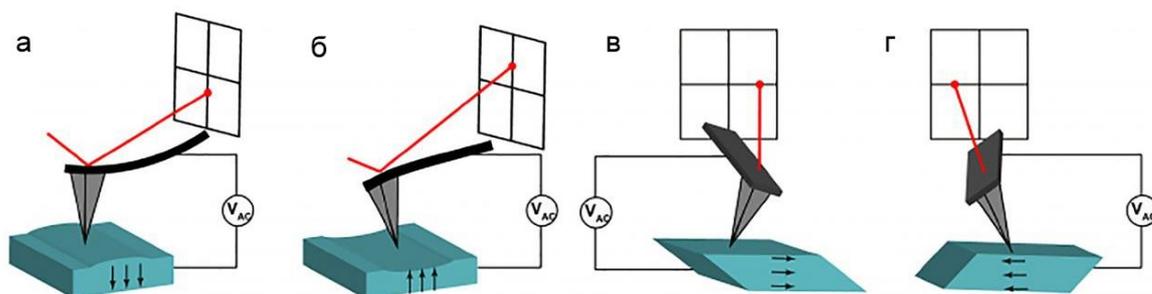


Рисунок 1.9 – Деформации поверхности образца, происходящие под действием приложенного на наконечник переменного напряжения:

(а) – прогиб, (б) – изгиб, (в) и (г) – кручение

Независимо от конкретного режима СМПО, формирование изображения всегда осуществляется по одному и тому же основному принципу. Отклик образца измеряется наконечником и записывается с помощью метода блокировки, преобразующего колебания наконечника в напряжение. Затем выходное напряжение используется для создания 2D-карт путем построчного сканирования образца иглой [64]. В СМПО стало стандартом представлять изображения, сделанные до и после электрической поляризации, чтобы показать существование переключаемых областей поляризации.

Метод СМПО, обнаруживающий структуры сегнетоэлектрических доменов с высоким латеральным (горизонтальным) разрешением около 10 нм, оказался чрезвычайно чувствительным методом, поскольку позволяет измерять локальные поверхностные смещения в субпикометровом режиме [68]. Несмотря на эти многообещающие свойства СМПО, до сих пор еще не представлено в литературе никакой количественной информации, например, о ширине доменной стенки.

В то время как тщательная калибровка сигнала и разделение вертикальных (изгиб/прогиб) и горизонтальных (кручение) возбуждений кантилевера позволяют составить 3D-карту поляризации, СМПО нельзя рассматривать как количественный инструмент для измерения локальных пьезоэлектрических коэффициентов. Это ограничение обусловлено целым рядом причин: неравномерным распределением поля, вкладом нелокальных электростатических эффектов и множества пьезоэлектрических тензорных элементов в смещении электромагнитного поля в данной точке, механическими ограничениями из-за непосредственного окружения, неизвестным контактным сопротивлением и т.д. Кроме того, фоновые воздействия, присущие системе, могут оказывать значительное влияние на СМПО сигнал. Однако в определенной степени можно получить количественную информацию.

Количественная оценка пьезоконстант методом СМПО может быть выполнена в ограниченном числе случаев, например, для измерений  $d_{33}$  в тонкопленочных конденсаторах ЦТС, в стандартных образцах периодически поляризованных стехиометрических кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  или (001) ориентированных монокристаллических образцах  $\text{PbTiO}_3$  с небольшим соотношением толщины к площади.

Растущий спектр тестируемых материалов выявил ограничения при использовании СМПО, поэтому стало ясно, что необходим тщательный анализ механизма формирования СМПО изображений наряду с исчерпывающей информацией о структуре, физике и химии материалов, полученных с помощью дополнительных методов.

## 2 БЕССВИНЦОВАЯ СЕГНЕТОПЬЕЗОКЕРАМИКА: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ МИКРОСТРУКТУРЫ И КОМПЛЕКСНЫХ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Семейство пьезокерамик ЦТС — это хорошо известная группа керамических материалов, представленных большим числом композиций, адаптированных для конкретных применений. Композиции ТР цирконата-титаната свинца были открыты в 1954 г. Г. Шираном и запатентованы для применения в преобразователях в 1955 г. Б. Яффе [69, 70]. Благодаря своим превосходным пьезоэлектрическим и электромеханическим свойствам пьезоэлектрическая керамика на основе свинца широко используется для различных электронных устройств, многие из которых, такие как зуммеры, воспламенители, трансформаторы, ультразвуковые преобразователи, датчики детонации, производятся миллионами единиц, то есть несколькими тоннами материала каждый день [71, 72].

Используемая для производства пьезокерамики технология смешивания оксидов относительно проста, а химические вещества, используемые в процессе, имеют умеренную стоимость. Однако основную часть объема химических веществ, используемых в производственном процессе, составляет оксид свинца. Свинец и его соединения относятся к токсичным и, следовательно, опасным не только в виде прямого загрязнения окружающей среды отходами, образующимися в процессе производства порошков и механической обработки деталей, но и потому, что изделия, содержащие пьезоэлементы на основе ЦТС, не подлежат вторичной переработке.

В связи с этим современная стратегия производства пьезокерамики заключается в разработке нового семейства пьезокерамических материалов для замены ЦТС на основе композиций, не содержащих свинец, и совершенствовании существующей технологии производства составов ЦТС с

целью получения более высокой чувствительности материалов и более высокой эффективности производственного процесса, тем самым снижая токсическое воздействие на окружающую среду.

Первой коммерциализированной бессвинцовой пьезокерамикой является  $\text{BaTiO}_3$ , открытая во время Второй мировой войны. Коэффициент электромеханической связи  $k_p$  и пьезоэлектрический коэффициент  $d_{33}$  для керамики  $\text{BaTiO}_3$  составляют 35.4% и 191 пКл/Н соответственно [69]. Караки и др. [73] сообщили, что, регулируя средний размер зерен примерно до 1.6 мкм с помощью двухстадийного метода спекания,  $k_p$  и  $d_{33}$  для  $\text{BaTiO}_3$  можно увеличить до 42% и 460 пКл/Н. Однако его температура Кюри низка ( $\sim 130^\circ\text{C}$ ), что приводит к узкому диапазону рабочих температур.

Считается [74, 75], что наиболее многообещающей альтернативой пьезоэлектрической керамике на основе свинца могут стать бессвинцовые составы на основе ниобатов калия-натрия  $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$  (KNN или NKN), титаната натрия висмута  $(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3$  (BNT) или титаната калия висмута  $(\text{Bi,K})\text{TiO}_3$  (BKT) [76], хотя и они не лишены недостатков. Однако сложность получения чистой и плотной пьезокерамики на основе KNN стимулирует использование новых композиций.

Ниобат калия-натрия, химическая формула которого  $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ , представляет собой твердый раствор сегнетоэлектрического  $\text{KNbO}_3$  и антисегнетоэлектрического  $\text{NaNbO}_3$ , имеет высокую температуру Кюри ( $T_C = 420^\circ\text{C}$ ), отличные сегнетоэлектрические свойства ( $P_r = 33 \mu\text{Кл/см}^2$ ) и высокий коэффициент электромеханической связи [77]. Пьезоэлектрический модуль  $d_{33}$  для обожженных на воздухе образцов составляет 80 пКл/Н, а плотность  $\rho$  около  $4.25 \text{ г/см}^3$  [70]. Одним из основных препятствий для разработки ниобатов калия-натрия в качестве коммерческого пьезокерамического материала традиционным способом является сложность обработки и уплотнения, а также трудности поддержания стехиометрии вследствие высокой летучести оксида калия.

В качестве перспективы керамике ЦТС большое внимание уделяется бесвинцовой пьезокерамике  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ . При понижении температуры  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$  претерпевает последовательные фазовые переходы: кубический в тетрагональный (С-Т) при температуре перехода  $T_C \sim 420^\circ\text{C}$ , тетрагональный в орторомбический (Т-О) при температуре перехода  $T_{T-O} \sim 210^\circ\text{C}$  и орторомбический в ромбоэдрический (О-Р) при температуре перехода  $T_{O-R} \sim 120^\circ\text{C}$  [78]. Пьезоэлектрические свойства керамики на основе  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$  могут быть адаптированы путем управления кристаллической структурой. Для достижения высоких пьезоэлектрических свойств при изготовлении состава желательно формирование полиморфного фазового перехода (разделяющего орторомбическую и тетрагональную фазы) или морфотропного фазового перехода (разделяющего ромбоэдрическую и тетрагональную фазы) при комнатной температуре [79].

В 2004 г. Саито с соавторами сообщили, что пьезоэлектрические свойства  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$  могут быть улучшены путем понижения  $T_{T-O}$  до комнатной температуры. Состав  $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ ,  $T_{T-O}$  которого находится вблизи комнатной температуры, проявляет отличные пьезоэлектрические свойства с температурой Кюри  $T_C \sim 250^\circ\text{C}$  и пьезоэлектрическим коэффициентом  $d_{33} \sim 300$  пКл/Н [80].

В [81] представлены подробные данные о структуре и электрических свойствах твердых растворов бесвинцовых керамик составов  $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.145$ ),  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) и  $(\text{Na}_{1-x}\text{Pb}_x)(\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ), полученных твердофазными реакциями с последующим горячим прессованием, а также определены последовательности фазовых переходов и области устойчивости образующихся фаз. Сообщено, что выгодное сочетание свойств (низкая диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ , достаточно большие  $k_p, k_{15}, d_{31}, g_{31}$ , широкий диапазон  $Q_M$ , рекордно высокая скорость звука) делает эти материалы потенциально привлекательными для СВЧ-акустоэлектрических приложений.

Для оптимизации условий обработки и получения воспроизводимых свойств KNN керамику легируют подходящими материалами. Мацубара и др. [82] и Сео с соавт. [83] обнаружили, что добавление CuO значительно улучшает спекаемость керамики на основе KNN. CuO часто используется из-за его низкой температуры плавления и образования жидкой фазы. Парк и соавт. [84] отметили, что добавление оксида меди в KNN позволяет снизить температуру его спекания ниже 1000°C, что предотвращает испарение оксида натрия. А это, в свою очередь, позволяет облегчить процесс поляризации и получить керамику с лучшими пьезоэлектрическими свойствами. При добавлении небольшого количества CuO также можно получить более плотную микроструктуру с увеличенным размером зерен, коэрцитивным полем  $E_C$  и температурой Кюри  $T_C$ .

Среди различных материалов на основе KNN широко изучалась керамика, совместно модифицированная Li и Ta, и сообщалось о хороших пьезоэлектрических свойствах для нескольких составов, например,  $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}(Nb_{0.80}Ta_{0.20})O_3$  и  $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}Li_{0.04}(Nb_{0.90}Ta_{0.10})O_3$ . Исследования, проведенные на текстурированной керамике  $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$  [80], показали высокие значения пьезоэлектрического коэффициента  $d_{33} = 416$  пКл/Н, электродеформации  $S_{max} \sim 0.15\%$  при 2 кВ/мм (величина обратного пьезоэлектрического коэффициента  $d_{33}^* = 750$  пм/В) и  $T_C = 253^\circ\text{C}$ . Пьезоэлектрический коэффициент  $d_{33}$  был сравним с ЦТС, но температура перехода орторомбической (О) фазы в тетрагональную (Т) близка к комнатной температуре, что в результате приводит к снижению пьезоактивности с повышением температуры [85, 86].

Недавние исследования показали, что  $CeO_2$  и  $MnO_2$  также эффективно улучшают пьезоэлектрические свойства керамики KNN [87]. Так, модифицируя керамику  $(K_{0.475}Na_{0.475}Li_{0.05})(Nb_{0.92}Ta_{0.05}Sb_{0.03})O_3$  добавлением 0.4 масс.%  $CeO_2$  и 0.4 масс.%  $MnO_2$ , ее пьезоэлектрические и диэлектрические свойства становятся оптимальными и принимают значения:

$d_{33} = 200$  пКл/Н, относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_r = 1150$ ,  $\tan\delta = 1.9$ ,  $k_p = 0.43$  и механическая добротность  $Q_M = 80$ .

Интересные результаты опубликованы в [88], поясняющие особенности сосуществования в бессвинцовых сегнетоэлектрических твердых растворах тетрагональной и ромбической фаз на примере составов  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$  и  $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Nb}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_3 - x(\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{ZrO}_3$ . Полученные экспериментальные результаты вызывают интерес для дальнейшего более глубокого изучения особенностей пьезоэлектрических и других физических свойств в гетерофазных сегнетоэлектрических твердых растворах.

В [89] сообщалось о возможном вкладе заряженных доменных стенок в низкочастотную (10 – 106 Гц) диэлектрическую проницаемость в сегнетоэлектрической керамике  $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ , легированной Sr. Показано, что эффективный диэлектрический отклик повышается с увеличением плотности доменных стенок. Эффект был приписан релаксации Максвелла-Вагнера-Силларса.

Пьезоэлектрическая керамика преобразует электрическую энергию в механическую и наоборот. Таким образом, при проектировании пьезоэлектрических устройств необходимы не только диэлектрические и пьезоэлектрические параметры, но и коэффициенты упругости. Однако в большинстве работ, посвященных диэлектрическим и пьезоэлектрическим параметрам, коэффициенты упругости для бессвинцовой пьезоэлектрической керамики приводились редко и до сих пор детально не изучены [90].

В литературе также отсутствуют данные о таких важных для высокочастотных приложений бессвинцовой керамики характеристиках, как частотные и временные зависимости комплексных электромеханических параметров, дисперсия, электромеханические и упругие потери, а также техника измерения соответствующих параметров пьезокерамики на основе ниобата калия-натрия.

В данном разделе диссертационной работы представлены результаты рентгеноструктурного анализа, исследования микро- и доменной структуры бесвинцовой сегнетопъезокерамики на основе твердых растворов ниобата калия-натрия, а также приведены полученные в ходе измерений полные наборы комплексных параметров (диэлектрические, электромеханические, упругие) исследованной СПК и их частотные зависимости в диапазоне от 100 кГц до 70 МГц [A1, A12 – A14].

В качестве объекта исследования выбрана бесвинцовая пьезокерамика системы  $K_xNa_{1-x}Nb_yTa_{1-y}O_3$ , модифицированная CdO и MgO, состава  $(Na_{0.48}K_{0.52})(Nb_{0.9}Ta_{0.1})O_3 + 0.8 \text{ масс. \% CdO} + 0.5 \text{ масс. \% MgO}$  (КННТ). Экспериментальные образцы сегнетопъезокерамики изготавливались методом горячего прессования. Плотность горячепрессованной керамики, измеренная методом гидростатического взвешивания, составляла  $\rho = 4.450 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , что близко к теоретической плотности керамики (пористость 1%).

## 2.1 Рентгеноструктурные исследования бесвинцовой пьезокерамики КННТ

Фазовый состав образцов и данные для анализа XRD-профилей были получены порошковым методом с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV с отфильтрованным Cu-K $\alpha$  излучением на стандартной приставке (Powder Sample Holder) в режиме  $\theta - 2\theta$  сканирования в диапазоне углов  $2\theta = (10 \dots 80)$  град. В результате уточнения параметров решетки экспериментальных образцов КННТ полнопрофильным методом Ритвельда при помощи программы FullProf с использованием соответствующей стехиометрической модели установлено, что образцы обладают орторомбической пространственной решеткой с параметрами  $a = 5.700 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.631 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.95 \text{ \AA}$ .

Пересчет параметров орторомбической ячейки на параметр примитивной ячейки дает  $a_p = 4.0227 \text{ \AA}$ . Точность определения параметров решетки не хуже  $0.004 \text{ \AA}$ .

Методом рентгеновской дифракции были определены структура кристаллов и особенности формирования кристаллических блоков, получены X-Ray профили керамических образцов и контрольные профили порошков бесвинцовой пьезокерамики КННТ (рисунок 2.1).

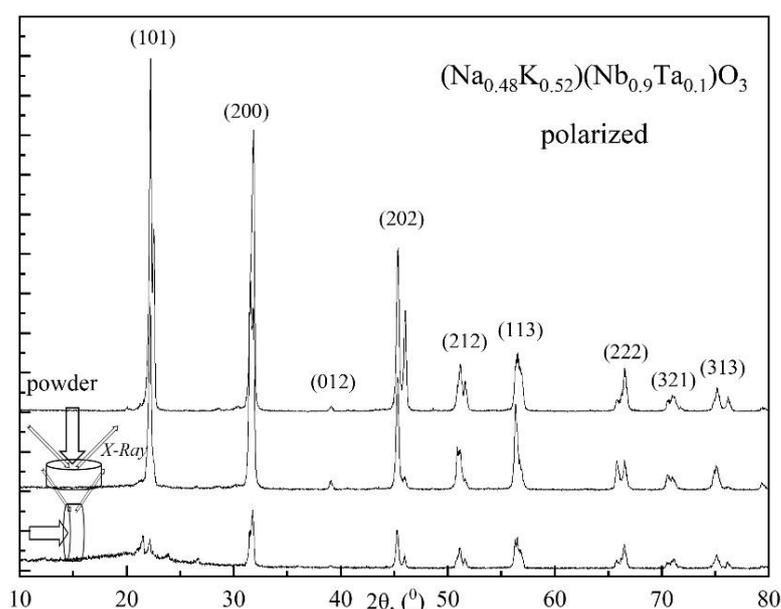


Рисунок 2.1 – Профили, полученные со скола и поверхности поляризованного керамического образца перпендикулярного среза и перетертой керамики КННТ

Сравнение XRD-профилей, в которых рентгеновская дифракция снималась с поверхностей образцов, параллельных и перпендикулярных оси горячего прессования, а также контрольных профилей порошков, полученных из перетертых керамических образцов КННТ, показало наличие кристаллической текстуры для перпендикулярного среза, ось [101] которой параллельна оси давления при горячем прессовании.

Степень ориентации кристаллитов (текстуры) количественно определялась из соотношения интенсивностей линий на дифрактограмме и оценивалась параметром  $\eta$ :

$$\eta = \frac{p - p_0}{1 - p_0},$$

где  $p = \sum I_{00L} / \sum I_{HKL}$ , а  $p_0$  – значение  $p$  для нетекстурированного образца. Было установлено, что в поляризованном образце степень текстуры  $\eta$  составляет 30%, а в неполяризованном 15%, при этом параметры решетки для всех образцов, полученных в различных срезах, совпадают в пределах точности измерения.

Для всех образцов во всех направлениях съемки также было установлено, что области когерентного рассеяния (ОКР) гораздо больше  $1000 \text{ \AA}$ , что свидетельствует о хорошо сформированной структуре во всех направлениях внутри образца.

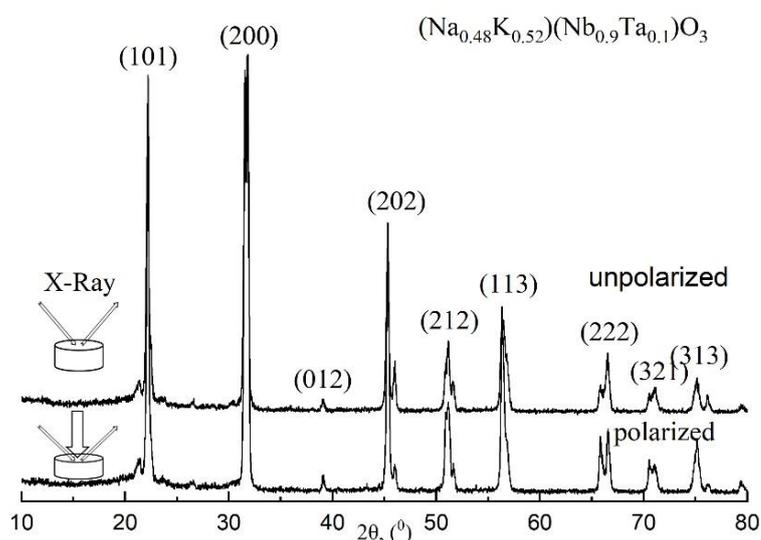


Рисунок 2.2 – Рентгенограммы неполяризованной и поляризованной пьезокерамики КННТ, снятые с поверхностей дисковых образцов

Сравнение рентгенограмм поляризованного и неполяризованного образцов, профили которых получены с поверхностей дисков (рисунок 2.2), позволяют сделать вывод, что в случае поляризованного образца степень текстуры выше, причем существенно (например, (202)).

А дифракционные профили, полученные сколов поляризованного и неполяризованного экспериментальных образцов (рисунок 2.3), совпадают.

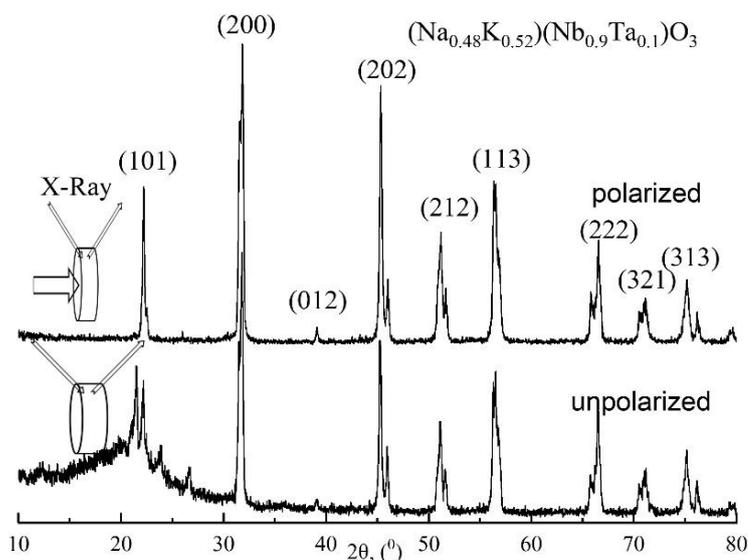


Рисунок 2.3 – Рентгенограммы поляризованной и неполяризованной пьезокерамики КННТ, снятые со сколов дисковых образцов

## 2.2 Микроструктурные исследования бесвинцовой пьезокерамики КННТ

С целью выяснения причин появления текстуры с помощью электронного сканирующего микроскопа JEOL JSM-6390LA были выполнены микроструктурные исследования на сколах различных поверхностей образцов пьезокерамики – без полировки, напыления и травления. Качественно характер текстуры оценивался с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Микроскопические измерения, позволяющие изучить фазовый состав образцов пьезокерамики, а также провести оценку сегнетоэлектрической доменной и зеренной структур проводились в силовом режиме с использованием метода СМПО – силовой микроскопии пьезоотклика в дополнении со сканирующей электронной микроскопией СЭМ.

Для СМПО исследований образцы керамики КННТ отрезались от диска толщиной 1 мм, после чего один из торцов вырезанных образцов шлифовался и полировался. Направление поляризации образца совпадало с плоскостью полировки. Все образцы полировались с помощью алмазного порошка с постепенным уменьшением размера частиц до 0.25 мкм. Окончательная механохимическая полировка проводилась коллоидным раствором оксида кремния (SF1 Polishing Suspension, Logitech, Великобритания) с размером частиц менее 100 нм.

Визуализация рельефа поверхности экспериментальных образцов была выполнена с применением электронного микроскопа Merlin (Carl Zeiss, Германия). Для эксперимента использовались детекторы SE2 Carl Zeiss и In-lens с ускоряющим напряжением 3 – 5 кВ и рабочим расстоянием от 2.3 мм до 5.2 мм. Доменная структура сегнетоэлектрической керамики визуализировалась при помощи зондового сканирующего микроскопа Asylum MFP-3D (Asylum Research, США) в режиме СМПО с использованием зондов HA\_NC W2C (ScanSens) (радиус закругления 10 нм) с W<sub>2</sub>C покрытием.

Приведенные микрофотографии сколов различных поверхностей образцов КННТ (рисунок 2.4) показывают, что пластинчатые кристаллиты пьезокерамики преимущественно ориентированы развитыми гранями в плоскости образца, перпендикулярной оси давления при горячем прессовании, являющимся причиной формирования кристаллической текстуры в керамике КННТ.

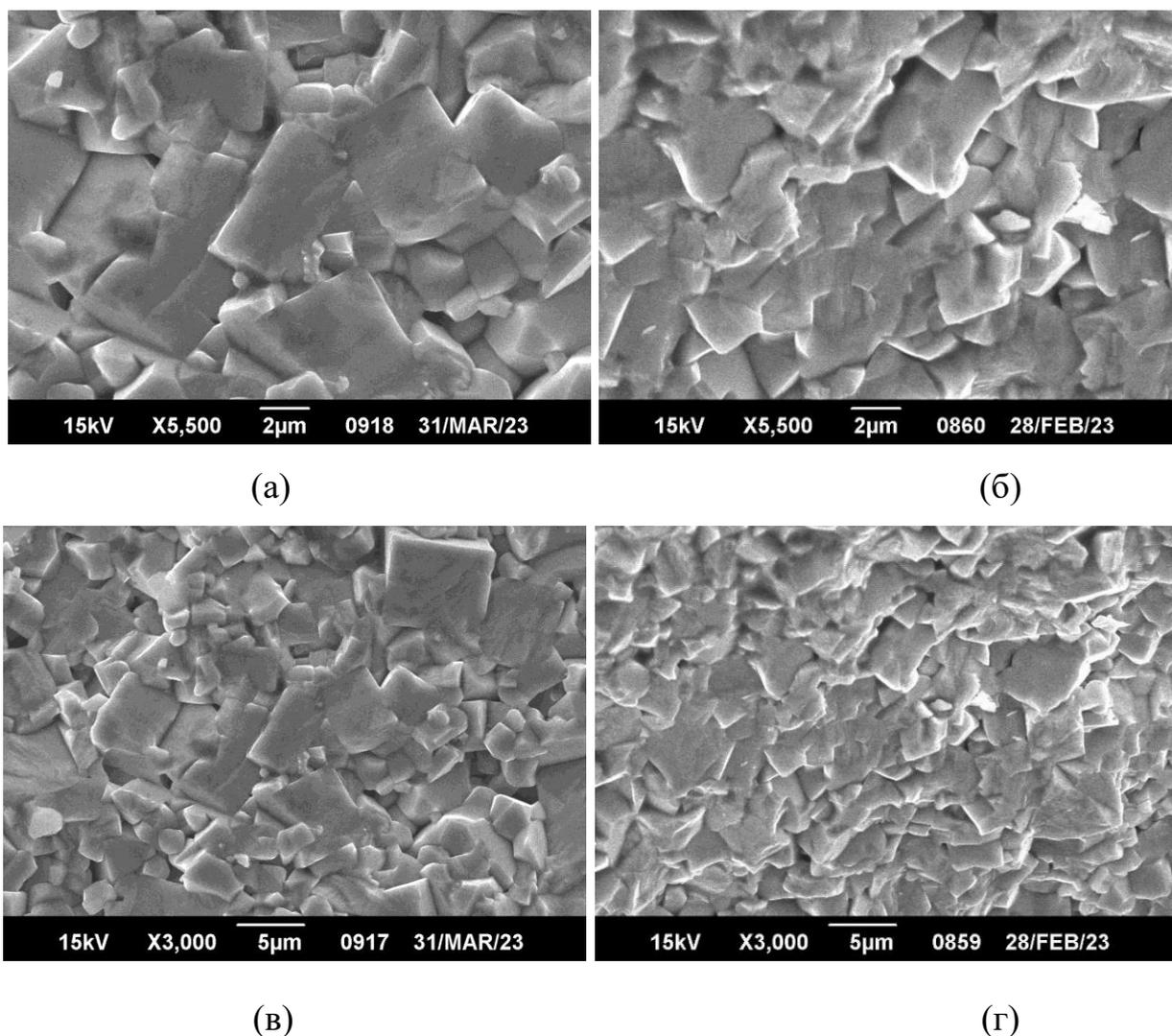


Рисунок 2.4 – СЭМ изображения кристаллитов на сколах вдоль поверхности (а, в) и по толщине (б, г) образца пьезокерамики КННТ

Из микрофотографий зеренной структуры горячепрессованной бессвинцовой пьезокерамики КННТ (см. рисунки 2.4 и 2.5) видно, что для нее характерна плотная хаотичная упаковка пластинчатых кристаллитов размерами от 3 мкм до 9 мкм и низкая пористость  $\approx 1\%$ , что способствует низкому затуханию ультразвуковых волн высокочастотного диапазона и определяет анизотропию электромеханических свойств бессвинцовой керамики КННТ перпендикулярного среза. На полированной поверхности образца КННТ (см. рисунок 2.5) также видна периодическая доменная структура кристаллитов, более детально визуализированная методом СМПО.

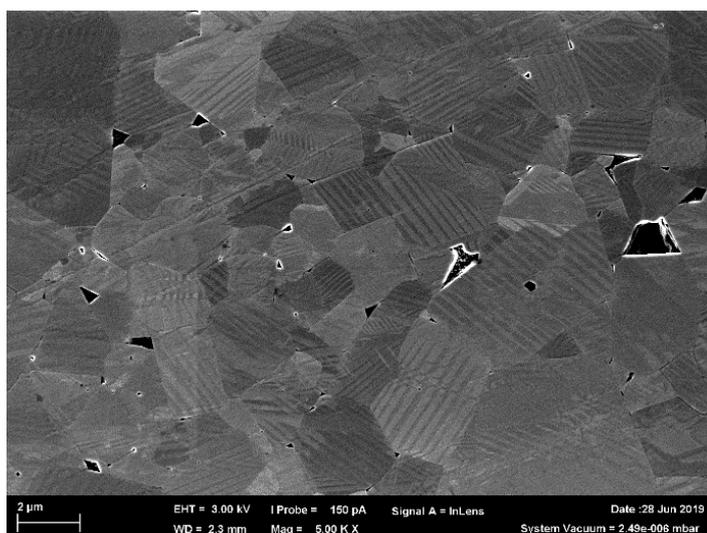


Рисунок 2.5 – Микрофотография полированной поверхности, иллюстрирующая зеренную и доменную структуру пьезокерамики КННТ

Типичная сегнетоэлектрическая доменная структура и топография поляризованных зерен пьезокерамики КННТ (образец поляризован в плоскости сканирования) показывает, что кристаллиты поляризованных образцов КННТ обладают сложной доменной структурой (рисунки 2.6 и 2.7), имеющей различные доменные узоры (в частности, периодические ламели).

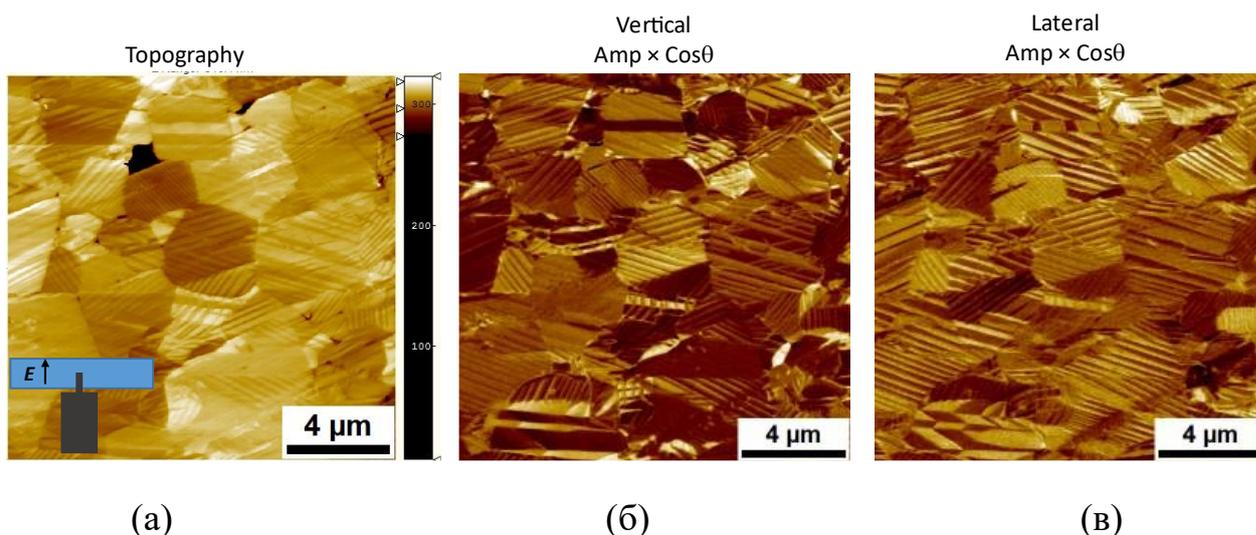


Рисунок 2.6 – СМПО изображения структуры доменов в пьезокерамике КННТ (образец поляризован вертикально): (а) – топограмма, (б) – вертикальная  $\text{Amp} \times \cos\theta$ , (в) – латеральная  $\text{Amp} \times \cos\theta$



Таблица 2.1 – Комплексные (действительные и мнимые) константы, измеренные на стандартных модах колебаний для экспериментальных образцов КННТ пьезокерамики, ориентированных перпендикулярно оси давления при горячем прессовании

Параметр	Действительная часть	Мнимая часть
Радиальная мода (RE)		
$f_p$ , Гц	$3.127 \cdot 10^5$	- 0.009
$S_{11}^E$ , м <sup>2</sup> /Н	$8.52 \cdot 10^{-12}$	- $0.063 \cdot 10^{-12}$
$S_{12}^E$ , м <sup>2</sup> /Н	- $2.355 \cdot 10^{-12}$	$0.028 \cdot 10^{-12}$
$ d_{31} $ , Кл/Н	$41.747 \cdot 10^{-12}$	$0.821 \cdot 10^{-12}$
$\varepsilon_{33}^T$ , Ф/м	$2.979 \cdot 10^{-9}$	- $0.096 \cdot 10^{-9}$
$k_p$	0.436	- 0.0003
$\sigma^P$	0.276	- 0.001
$e_{31}$ , Кл/м <sup>2</sup>	6.772	- 0.094
$S_{66}^E$ , м <sup>2</sup> /Н	$21.75 \cdot 10^{-12}$	- $0.18 \cdot 10^{-12}$
$C_{66}^E$ , Н/м <sup>2</sup>	$45.98 \cdot 10^9$	- $0.39 \cdot 10^9$
Толщинная мода (TE)		
$f_p$ , Гц	$4.087 \cdot 10^6$	- $0.023 \cdot 10^6$
$k_t$	0.461	- 0.017
$C_{33}^D$ , Н/м <sup>2</sup>	$190.3 \cdot 10^9$	- $2.2 \cdot 10^9$
$C_{33}^E$ , Н/м <sup>2</sup>	$149.8 \cdot 10^9$	- $4.7 \cdot 10^9$
$e_{33}$ , Кл/м <sup>2</sup>	9.284	- 0.508
$h_{33}$ , В/м	$43.58 \cdot 10^8$	- $0.37 \cdot 10^8$
$\varepsilon_{33}^S$ , Ф/м	$2.131 \cdot 10^{-9}$	- $0.098 \cdot 10^{-9}$
$d_{33}$ , Кл/Н (квази)	$140 \cdot 10^{-12}$	-

Таблица 2.2 – Комплексные (действительные и мнимые) константы, измеренные на стандартных модах колебаний для экспериментальных образцов КННТ пьезокерамики, ориентированных параллельно оси давления при горячем прессовании

Параметр	Действительная часть	Мнимая часть
Радиальная мода (RE)		
$f_p$ , Гц	$3.074 \cdot 10^5$	- 0.022
$S_{11}^E$ , м <sup>2</sup> /Н	$8.645 \cdot 10^{-12}$	- $0.087 \cdot 10^{-12}$
$S_{12}^E$ , м <sup>2</sup> /Н	- $2.319 \cdot 10^{-12}$	$0.006 \cdot 10^{-12}$
$ d_{31} $ , Кл/Н	$38.528 \cdot 10^{-12}$	$1.159 \cdot 10^{-12}$
$\varepsilon_{33}^T$ , Ф/м	$2.625 \cdot 10^{-9}$	- $0.152 \cdot 10^{-9}$
$k_p$	0.423	- 0.002
$\sigma^P$	0.268	- 0.002
$e_{31}$ , Кл/м <sup>2</sup>	6.092	- 0.105
$S_{66}^E$ , м <sup>2</sup> /Н	$21.93 \cdot 10^{-12}$	- $0.19 \cdot 10^{-12}$
$C_{66}^E$ , Н/м <sup>2</sup>	$45.60 \cdot 10^9$	- $0.39 \cdot 10^9$
Толщинная мода (TE)		
$f_p$ , Гц	$3.832 \cdot 10^6$	- $0.022 \cdot 10^6$
$k_t$	0.459	- 0.018
$C_{33}^D$ , Н/м <sup>2</sup>	$175.8 \cdot 10^9$	- $2.0 \cdot 10^9$
$C_{33}^E$ , Н/м <sup>2</sup>	$138.8 \cdot 10^9$	- $4.5 \cdot 10^9$
$e_{33}$ , Кл/м <sup>2</sup>	8.924	- 1.260
$h_{33}$ , В/м	$40.97 \cdot 10^8$	- $2.97 \cdot 10^8$
$\varepsilon_{33}^S$ , Ф/м	$2.144 \cdot 10^{-9}$	- $0.463 \cdot 10^{-9}$
$d_{33}$ , Кл/Н (квази)	$115 \cdot 10^{-12}$	-

Измерения комплексных электромеханических характеристик позволили установить, что образцы КННТ, вырезанные перпендикулярно оси давления при горячем прессовании, обладают более высокими значениями диэлектрических, упругих и пьезоэлектрических параметров в сравнении с образцами КННТ параллельного среза ( $\epsilon_{33}^T = 3.0 \cdot 10^{-9}$  Ф/м и  $2.6 \cdot 10^{-9}$  Ф/м;  $C_{33}^D = 190 \cdot 10^9$  Н/м<sup>2</sup> и  $175 \cdot 10^9$  Н/м<sup>2</sup>;  $|d_{31}| = 42 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н и  $38 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н;  $d_{33} = 140 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н и  $115 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н, соответственно), что подтверждает анизотропию свойств и наличие кристаллической текстуры в бессвинцовой горячепрессованной пьезокерамике КННТ.

Результаты исследования образцов КННТ различных срезов подтвердили, что процесс горячего прессования бессвинцовой пьезокерамики состава  $(\text{Na}_{0.48}\text{K}_{0.52})(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3 + 0.8$  масс. %  $\text{CdO} + 0.5$  масс. %  $\text{MgO}$  приводит к формированию кристаллической текстуры, а именно преимущественной ориентации пластинчатых кристаллитов, ось текстуры [101] которых параллельна оси давления при горячем прессовании.

### 2.3 Комплексные электромеханические характеристики бессвинцовой пьезокерамики КННТ

Измерения полного набора комплексных параметров текстурированной СПК КННТ для среза, перпендикулярного оси горячего прессования, проводились с использованием программы PRAP [50] – коммерческого программного обеспечения для анализа резонансных кривых, в котором путем анализа всех различных мод колебаний в районе рассматриваемого резонанса может быть рассчитан полный набор материальных констант, и анализатора импеданса Agilent 4294A (Agilent Technologies, США). Для этого были изготовлены образцы КННТ стандартных форм и размеров (стержень, сдвиговая пластина, диск), соответствующих классу симметрии 6mm, необходимые для получения полного набора комплексных данных [92].

Исследования частотных зависимостей комплексных параметров образцов КННТ проводились разработанным нами ранее [93] методом PRAP-анализа пьезорезонансных спектров (основного и высших резонансов) толщинной моды колебаний дисковых пьезокерамических элементов (рисунки 2.8 – 2.10) в диапазоне от 100 кГц до 70 МГц [A2, A3, A15 – A18].

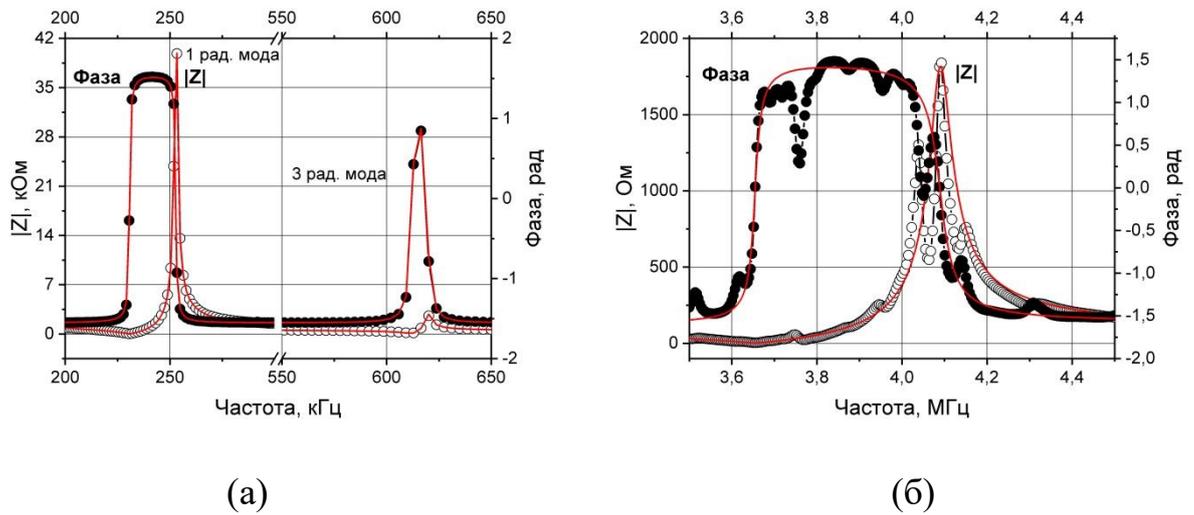


Рисунок 2.8 – Импедансные спектры пьезокерамического диска КННТ ( $d = 15$  мм,  $t = 0.8$  мм), поляризованного по толщине, измеренные на (а) радиальной и (б) толщинной модах колебаний

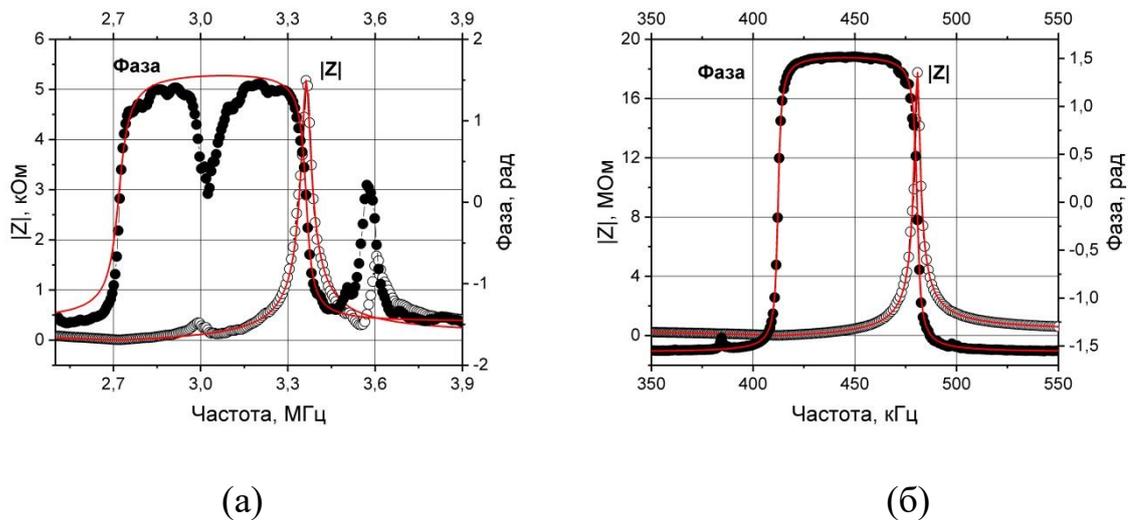


Рисунок 2.9 – Импедансные спектры: (а) – сдвиговая мода колебаний, поляризованной по толщине пластины КННТ ( $7 \times 6 \times 0.6$  мм<sup>3</sup>), (б) – продольная мода колебаний, поляризованного по длине стержня КННТ ( $1.5 \times 1.5 \times 6$  мм<sup>3</sup>)

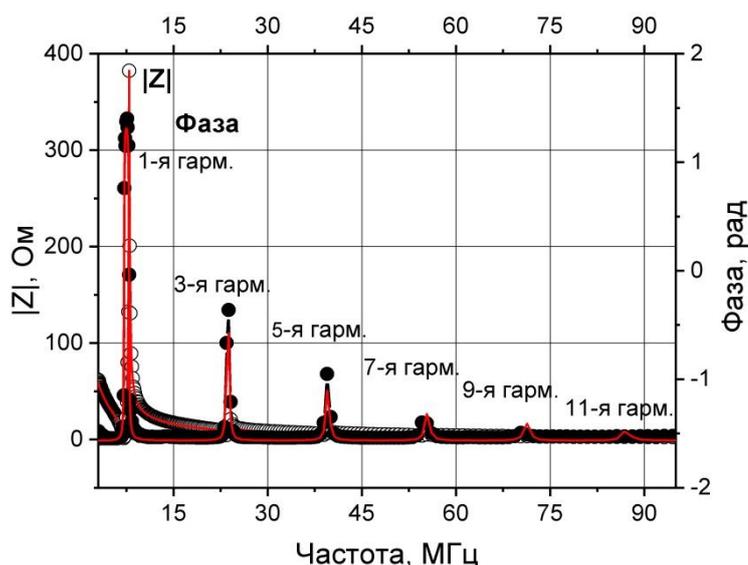


Рисунок 2.10 – Пьезорезонансный импедансный спектр экспериментального дискового образца КННТ перпендикулярного среза ( $\varnothing$  15 мм,  $t = 0.4$  мм)

В таблицах 2.3 и 2.4 представлены измеренные на образцах бессвинцовой пьезокерамики КННТ перпендикулярного среза полные наборы комплексных констант и приведенные матрицы (пьезоэлектрическая симметрия  $6mm$ ) для четырех форм записи уравнений пьезоэффекта (1.1) – (1.4), из которых видно, что исследуемая текстурированная пьезокерамика КННТ обладает высокими значениями пьезо- и электромеханических параметров ( $d_{ij}$ ,  $k_{ij}$ ), высокими значениями модулей упругости  $C_{ij}$  и низкими значениями плотности  $\rho$  и акустического импеданса  $Z_A$  по сравнению с керамикой, не обладающей кристаллической текстурой.

Зная толщину пьезоэлемента ( $t$ ), номер гармоники ( $n$ ) и плотность образца ( $\rho$ ), мы можем определить его коэффициент электромеханической связи ( $k_t$ ) и упругий модуль ( $C_{33}^D$ ):

$$k_t^2 = \frac{\pi f_s}{2f_p \operatorname{tg}\left(\frac{\pi f_s}{2f_p}\right)} \quad (2.1)$$

$$C_{33}^D = 4\rho f_p^2 \frac{t^2}{n^2} \quad (2.2)$$

Таблица 2.3 – Комплексные (действительные и мнимые) константы образцов КННТ перпендикулярного среза, измеренные на стандартных модах колебаний

Константа	Действительная часть	Мнимая часть	Константа	Действительная часть	Мнимая часть
Физические параметры			Толщинная мода		
$\rho$ (кг/м <sup>3</sup> )	$4.45 \cdot 10^3$	–	$f_p$ (Гц)	$7.849 \cdot 10^6$	-
$Z_A$ (MRayl)	22	–	$k_t$	0.4897	- 0.00245
Радиальная мода			$C_{33}^D$ (Н/м <sup>2</sup> )	$202.8 \cdot 10^9$	$- 2.221 \cdot 10^9$
$f_{p1}$ (Гц)	$2.5399 \cdot 10^5$	–	$C_{33}^E$ (Н/м <sup>2</sup> )	$154.1 \cdot 10^9$	$- 2.175 \cdot 10^9$
$S_{11}^E$ (м <sup>2</sup> /Н)	$8.336 \cdot 10^{-12}$	$- 0.048 \cdot 10^{-12}$	$e_{33}$ (Кл/м <sup>2</sup> )	9.402	- 0.016
$S_{12}^E$ (м <sup>2</sup> /Н)	$- 2.176 \cdot 10^{-12}$	$0.025 \cdot 10^{-12}$	$h_{33}$ (В/м)	$51.71 \cdot 10^8$	$- 0.137 \cdot 10^8$
$ d_{31} $ (Кл/Н)	$43.84 \cdot 10^{-12}$	$0.63 \cdot 10^{-12}$	$\varepsilon_{33}^S$ (Ф/м)	$1.818 \cdot 10^{-9}$	$- 0.008 \cdot 10^{-9}$
$\varepsilon_{33}^T$ (Ф/м)	$2.925 \cdot 10^{-9}$	$- 0.058 \cdot 10^{-9}$	Сдвиговая мода по толщине		
$k_p$	0.4619	- 0.00114	$f_p$ (Гц)	$3.131 \cdot 10^6$	–
$\sigma^p$	0.2611	- 0.00143	$k_{15}$	0.6279	- 0.0576
$S_{66}^E$ (м <sup>2</sup> /Н)	$21.02 \cdot 10^{-12}$	$- 0.146 \cdot 10^{-12}$	$C_{55}^D$ (Н/м <sup>2</sup> )	$62.82 \cdot 10^9$	$- 0.702 \cdot 10^9$
$C_{66}^E$ (Н/м <sup>2</sup> )	$47.56 \cdot 10^9$	$- 0.331 \cdot 10^9$	$C_{55}^E$ (Н/м <sup>2</sup> )	$38.21 \cdot 10^9$	$- 4.972 \cdot 10^9$
Продольная мода по длине			$S_{55}^D$ (м <sup>2</sup> /Н)	$15.92 \cdot 10^{-12}$	$- 0.178 \cdot 10^{-12}$
$f_p$ (Гц)	$4.806 \cdot 10^5$	–	$S_{55}^E$ (м <sup>2</sup> /Н)	$25.74 \cdot 10^{-12}$	$- 3.349 \cdot 10^{-12}$
$k_{33}$	0.5533	- 0.000129	$e_{15}$ (Кл/м <sup>2</sup> )	10.59	- 1.951
$S_{33}^D$ (м <sup>2</sup> /Н)	$6.644 \cdot 10^{-12}$	$- 0.036 \cdot 10^{-12}$	$h_{15}$ (В/м)	$23.19 \cdot 10^8$	$- 0.241 \cdot 10^8$
$S_{33}^E$ (м <sup>2</sup> /Н)	$9.575 \cdot 10^{-12}$	$- 0.054 \cdot 10^{-12}$	$d_{15}$ (Кл/Н)	$266.0 \cdot 10^{-12}$	$- 0.857 \cdot 10^{-12}$
$d_{33}$ (Кл/Н)	$99.8 \cdot 10^{-12}$	$- 0.819 \cdot 10^{-12}$	$g_{15}$ (В·м/Н)	0.03692	- 0.00003
$g_{33}$ (В·м/Н)	0.0294	- 0.0001	$\varepsilon_{11}^T$ (Ф/м)	$7.208 \cdot 10^{-9}$	$- 2.315 \cdot 10^{-9}$
$\varepsilon_{33}^S$ (Ф/м)	$3.398 \cdot 10^{-9}$	$- 0.035 \cdot 10^{-9}$	$\varepsilon_{11}^S$ (Ф/м)	$4.557 \cdot 10^{-9}$	$- 0.888 \cdot 10^{-9}$

Для определения значений параллельной  $f_p$  резонансной частоты, при которой сопротивление  $R$  максимально и последовательной резонансной частоты  $f_s$ , которая соответствует максимальной проводимости  $G$ , мы применяли резонансный метод, описанный в разделе 1.3 диссертации.

Таблица 2.4 – Приведенные матрицы (пьезоэлектрическая симметрия 6mm) комплексных констант образцов КННТ перпендикулярного среза для четырех форм записи уравнений пьезоэффекта

Константа	Действительная часть	Мнимая часть	Константа	Действительная часть	Мнимая часть
$S = S^D T + gD$ и $E = \beta^T D - gT$			$S = S^E T + dE$ и $D = \varepsilon^T E + dT$		
$S_{11}^D$ (м <sup>2</sup> /Н)	$7.68 \cdot 10^{-12}$	$-0.04 \cdot 10^{-12}$	$S_{11}^E$ (м <sup>2</sup> /Н)	$8.34 \cdot 10^{-12}$	$-0.05 \cdot 10^{-12}$
$S_{12}^D$ (м <sup>2</sup> /Н)	$-2.83 \cdot 10^{-12}$	$0.03 \cdot 10^{-12}$	$S_{12}^E$ (м <sup>2</sup> /Н)	$-2.18 \cdot 10^{-12}$	$0.02 \cdot 10^{-12}$
$S_{13}^D$ (м <sup>2</sup> /Н)	$-1.6 \cdot 10^{-12}$	$0.03 \cdot 10^{-12}$	$S_{13}^E$ (м <sup>2</sup> /Н)	$-3.09 \cdot 10^{-12}$	–
$S_{33}^D$ (м <sup>2</sup> /Н)	$6.17 \cdot 10^{-12}$	$-0.07 \cdot 10^{-12}$	$S_{33}^E$ (м <sup>2</sup> /Н)	$9.58 \cdot 10^{-12}$	$-0.05 \cdot 10^{-12}$
$S_{55}^D$ (м <sup>2</sup> /Н)	$15.9 \cdot 10^{-12}$	$-0.18 \cdot 10^{-12}$	$S_{66}^E$ (м <sup>2</sup> /Н)	$21.0 \cdot 10^{-12}$	$-0.15 \cdot 10^{-12}$
$S_{66}^D$ (м <sup>2</sup> /Н)	$21.0 \cdot 10^{-12}$	$-0.15 \cdot 10^{-12}$	$S_{55}^E$ (м <sup>2</sup> /Н)	$25.7 \cdot 10^{-12}$	$-3.35 \cdot 10^{-12}$
$g_{15}$ (В·м/Н)	0.0369	-0.00003	$d_{15}$ (Кл/Н)	$266.0 \cdot 10^{-12}$	$-0.86 \cdot 10^{-12}$
$g_{31}$ (В·м/Н)	-0.015	0.00008	$d_{31}$ (Кл/Н)	$-43.8 \cdot 10^{-12}$	$0.63 \cdot 10^{-12}$
$g_{33}$ (В·м/Н)	0.0341	-0.0004	$d_{33}$ (Кл/Н)	$99.8 \cdot 10^{-12}$	$-0.82 \cdot 10^{-12}$
$\beta_{11}^T$ (м/Ф)	$12.6 \cdot 10^9$	$-0.04 \cdot 10^9$	$\varepsilon_{11}^T$ (Ф/м)	$7.21 \cdot 10^{-9}$	$-2.31 \cdot 10^{-9}$
$\beta_{33}^T$ (м/Ф)	$34.2 \cdot 10^9$	$-0.007 \cdot 10^9$	$\varepsilon_{33}^T$ (Ф/м)	$2.93 \cdot 10^{-9}$	$-0.06 \cdot 10^{-9}$
$T = C^E - eE$ и $D = \varepsilon^S E + eS$			$T = C^D S - hD$ и $E = \beta^S D - hS$		
$C_{11}^E$ (Н/м <sup>2</sup> )	$16.8 \cdot 10^9$	$-1.93 \cdot 10^9$	$C_{11}^D$ (Н/м <sup>2</sup> )	$172.0 \cdot 10^9$	$-1.61 \cdot 10^9$
$C_{12}^E$ (Н/м <sup>2</sup> )	$72.5 \cdot 10^9$	$-1.27 \cdot 10^9$	$C_{12}^D$ (Н/м <sup>2</sup> )	$76.8 \cdot 10^9$	$-0.95 \cdot 10^9$
$C_{13}^E$ (Н/м <sup>2</sup> )	$77.5 \cdot 10^9$	$-1.86 \cdot 10^9$	$C_{13}^D$ (Н/м <sup>2</sup> )	$64.3 \cdot 10^9$	$-2.14 \cdot 10^9$
$C_{33}^E$ (Н/м <sup>2</sup> )	$154.0 \cdot 10^9$	$-2.32 \cdot 10^9$	$C_{33}^D$ (Н/м <sup>2</sup> )	$195.0 \cdot 10^9$	$-3.6 \cdot 10^9$
$C_{55}^E$ (Н/м <sup>2</sup> )	$38.2 \cdot 10^9$	$-4.97 \cdot 10^9$	$C_{55}^D$ (Н/м <sup>2</sup> )	$62.8 \cdot 10^9$	$-0.702 \cdot 10^9$
$C_{66}^E$ (Н/м <sup>2</sup> )	$47.6 \cdot 10^9$	$-0.331 \cdot 10^9$	$C_{66}^D$ (Н/м <sup>2</sup> )	$47.6 \cdot 10^9$	$-0.331 \cdot 10^9$
$e_{15}$ (Кл/м <sup>2</sup> )	10.6	-1.95	$h_{15}$ (В/м)	$23.2 \cdot 10^8$	$-0.24 \cdot 10^8$
$e_{31}$ (Кл/м <sup>2</sup> )	-2.79	0.134	$h_{31}$ (В/м)	$-15.4 \cdot 10^8$	$0.396 \cdot 10^8$
$e_{33}$ (Кл/м <sup>2</sup> )	8.62	-0.0401	$h_{33}$ (В/м)	$47.3 \cdot 10^8$	$-1.26 \cdot 10^8$
$\varepsilon_{11}^S$ (Ф/м)	$4.56 \cdot 10^{-9}$	$-0.888 \cdot 10^{-9}$	$\beta_{11}^S$ (м/Ф)	$21.1 \cdot 10^9$	$-0.041 \cdot 10^9$
$\varepsilon_{33}^S$ (Ф/м)	$1.82 \cdot 10^{-9}$	$-0.04 \cdot 10^{-9}$	$\beta_{33}^S$ (м/Ф)	$54.9 \cdot 10^9$	$-0.012 \cdot 10^9$

В результате PRAP-анализа пьезорезонансных спектров основного и высших резонансов толщинной моды колебаний дисковых пьезокерамических элементов, изготовленных из пьезокерамики КННТ (см. рисунок 2.10), получены частотные зависимости коэффициента электромеханической связи  $k_t$  и упругого модуля  $C_{33}^D$  (действительные и мнимые части), которые приведены на рисунках 2.11 и 2.12.

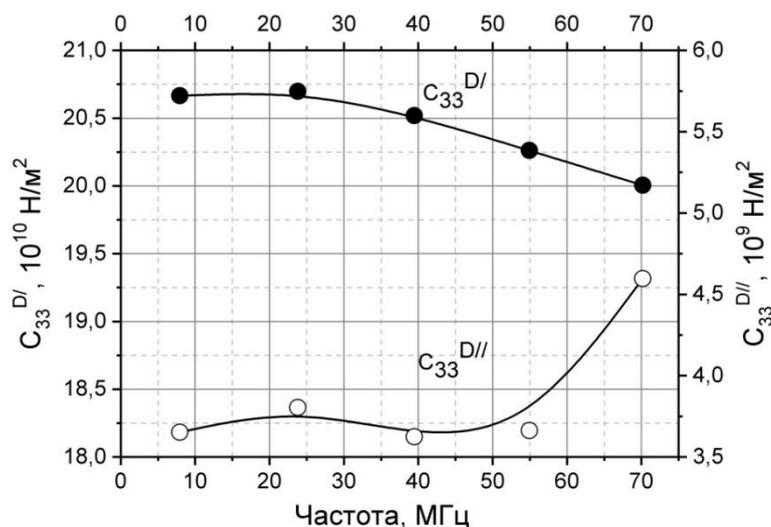


Рисунок 2.11 – Частотные зависимости комплексного модуля упругости  $C_{33}^D$  пьезокерамического диска КННТ перпендикулярного среза

Действительная часть упругого модуля  $C_{33}^{D'}$  в исследуемом диапазоне (см. рисунок 2.11) с ростом частоты убывает. В то же время его мнимая часть  $C_{33}^{D''}$  с частотой быстро растет, что обусловлено затуханием резонансных колебаний на зернах пьезокерамики и внутренним трением [А3].

Наблюдаемые на рисунках 2.11 и 2.12 частотные зависимости действительной части упругого модуля  $C_{33}^{D'}$  и коэффициента электромеханической связи  $k_t'$  толщинной моды колебаний (уменьшение  $C_{33}^{D'}$  и увеличение  $k_t'$  с ростом частоты) для перпендикулярного среза образца КННТ имеют аномальный характер в отличие от нормальной дисперсии, наблюдаемой для параллельного среза пьезокерамики КННТ, а также керамик на основе титаната висмута и ниобата натрия-лития.

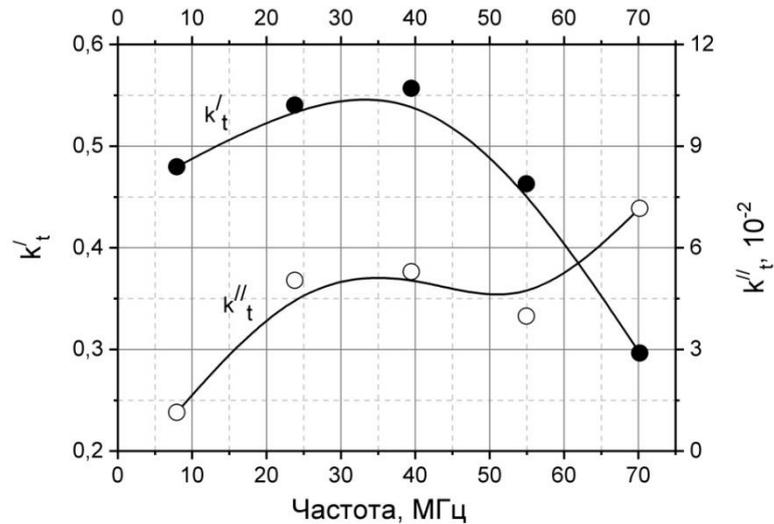


Рисунок 2.12 – Частотные зависимости комплексного коэффициента электромеханической связи  $k_t$  пьезокерамического диска КННТ перпендикулярного среза

Как было отмечено в [A4, A19], коэффициент затухания  $\alpha(\omega)$  связан с дисперсией фазовой скорости ультразвука  $\Delta V$  соотношениями Крамерса-Кронига. Таким образом, учитывая комплексную составляющую модулей упругости, увеличение с частотой затухания  $(\omega) = \frac{C_{33}^{D''} \omega_0}{2C_{33}^{D'}}$  должно сопровождаться и ростом скорости звука, определяемой действительной частью модуля упругости  $V_t^D = \sqrt{C_{33}^{D'}/\rho}$  (нормальная дисперсия). Нормальная дисперсия модуля упругости  $C_{33}^{D'}$  наблюдалась нами для ряда пьезокерамик на основе ТР системы ЦТС, а также для бессвинцовых керамик на основе висмута и ниобата натрия-лития [94, A1, A12 – A14, A20, A21].

С увеличением частоты скорость звука  $V_t^D = \sqrt{C_{33}^{D'}/\rho}$  и коэффициент электромеханической связи  $k_t$  толщинной моды колебаний пьезокерамического диска приближаются к значениям  $V_{33}^D = \sqrt{1/\rho S_{33}^{D'}}$  и  $k_{33}$ , характерным для пьезокерамической пластины (скорость  $V_{33}^D$  существенно ниже, а значение  $k_{33}$  значительно больше соответствующих значений  $V_t^D$  и

$k_t$ ), что и приводит к наблюдаемому уменьшению модуля упругости  $C_{33}^{D'}$  и росту  $k_t'$  с частотой (см. рисунки 2.11 и 2.12).

Аномалия упругих и электромеханических свойств керамики КННТ определяется как особенностями ее микроструктуры – наличием кристаллической текстуры, так и отмеченными выше особенностями доменной структуры пластинчатых кристаллитов. Подобные аномальные частотные зависимости упругих параметров мы наблюдали и в пористой керамике системы ЦТС [А5, А6, А21 – А23], которая также определялась особенностью ее микроструктуры: наличием мезоструктурных квазистержневых элементов, сформированных группами кристаллитов, ориентированных в определенных направлениях. В случае КННТ керамики эту роль выполняет кристаллическая текстура, а именно преимущественная ориентация пластинчатых кристаллитов, ось текстуры [101] которых параллельна оси давления при горячем прессовании, влияние которой с ростом частоты усиливается.

Увеличение  $k_t'$  в области частот до 40 МГц (см. рисунок 2.14), связанное с возрастающим влиянием кристаллической текстуры керамики КННТ, сменяется резким падением при дальнейшем увеличении частоты. Такое поведение вытекает из соотношения для  $k_t$ , измеряемого на высших гармониках,  $k_{eff.n}^2 = 8k_t^2 / ((2n + 1)\pi^2)$  – с увеличением номера гармоники  $n$  эффективное значение  $k_t$  быстро уменьшается [95].

Зависимости, полученные в результате проведенных исследований, хорошо коррелируют с результатами СМПО и СЭМ исследований доменной и микроструктуры СПК КННТ.

В результате экспериментального исследования получены полные наборы комплексных диэлектрических, упругих и электромеханических параметров горячепрессованной бессвинцовой пьезокерамики КННТ состава  $(\text{Na}_{0.48}\text{K}_{0.52})(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3 + 0.8 \text{ масс. \% CdO} + 0.5 \text{ масс. \% MgO}$ , а также их частотные зависимости в диапазоне от 100 кГц до 70 МГц.

Определено, что образцы КННТ, вырезанные перпендикулярно оси давления при горячем прессовании, обладают более высокими значениями диэлектрических, упругих и пьезоэлектрических параметров в сравнении с образцами КННТ параллельного среза ( $\varepsilon_{33}^T = 3.0 \cdot 10^{-9}$  Ф/м и  $2.6 \cdot 10^{-9}$  Ф/м;  $C_{33}^D = 190 \cdot 10^9$  Н/м<sup>2</sup> и  $175 \cdot 10^9$  Н/м<sup>2</sup>;  $|d_{31}| = 42 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н и  $38 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н;  $d_{33} = 140 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н и  $115 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н соответственно), что подтверждает анизотропию свойств и наличие кристаллической текстуры в пьезокерамике КННТ.

Исследование частотных зависимостей комплексных упругого модуля  $C_{33}^D$  и коэффициента электромеханической связи  $k_t$  для толщинной моды колебаний экспериментальных образцов КННТ, проведенное с помощью PRAP-анализа пьезорезонансных спектров основного и высших резонансов в частотном диапазоне от 100 кГц до 70 МГц, позволило выявить области аномальной упругой и электромеханической дисперсии.

Показано, что причиной возникновения упругой и электромеханической дисперсии является кристаллическая текстура, а именно преимущественная ориентация пластинчатых кристаллитов, ось текстуры [101] которых параллельна оси давления при горячем прессовании, влияние которой с ростом частоты усиливается.

Таким образом, уникальные электромеханические характеристики керамики КННТ позволяют использовать ее в высокочастотных ультразвуковых преобразователях для устройств диагностики и неразрушающего контроля, в медицинской аппаратуре и в оборудовании для нефтедобывающей промышленности [А7, А24, А39, А40].

Результаты исследования горячепрессованной бессвинцовой пьезокерамики КННТ состава  $(\text{Na}_{0.48}\text{K}_{0.52})(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3 + 0.8$  масс. %  $\text{CdO} + 0.5$  масс. %  $\text{MgO}$ , приведенные выше, позволили сформулировать выносимые на защиту **первое** и **второе** научные положения:

1. Рентгено- и микроструктурные исследования, а также измерения электромеханических параметров для различных срезов образцов бесвинцовой сегнетопьезокерамики состава  $(\text{Na}_{0.48}\text{K}_{0.52})(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3 + 0.8 \text{ масс. \% CdO} + 0.5 \text{ масс. \% MgO}$  позволили выявить наличие кристаллической текстуры, сформированной в процессе горячего прессования, а именно преимущественную ориентацию пластинчатых кристаллитов, ось текстуры [101] которых параллельна оси давления при горячем прессовании.

2. Аномальная упругая и электромеханическая дисперсия, а также анизотропия упругих и электромеханических свойств горячепрессованной сегнетопьезокерамики состава  $(\text{Na}_{0.48}\text{K}_{0.52})(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3 + 0.8 \text{ масс. \% CdO} + 0.5 \text{ масс. \% MgO}$ , обнаруженные в результате измерений комплексных параметров образцов различных срезов и их частотных зависимостей, определяются характерными особенностями кристаллической текстуры и доменной структуры кристаллитов, влияние которых усиливается с ростом частоты.

### 3 ПОРИСТАЯ ПЬЕЗОКЕРАМИКА: МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Интерес к пористой керамике возрос в последние годы в связи с растущим спросом на определенные свойства и особенности, которые обычно не могут быть достигнуты в аналогичной плотной керамике. По этой причине пористые материалы активно используются в передовых промышленных областях. В частности, потенциал использования пористой керамики в теплоизоляции, подложках для катализаторов, системах фильтрации/разделения, биомедицинских, структурных и энергетических применениях демонстрировался на протяжении многих десятилетий и продолжает расширяться, что подтверждается растущим числом публикаций в этой области [3].

Пористые пьезоэлектрические керамики представляют собой технологически важные материалы, которые можно использовать в качестве составных элементов исполнительных механизмов, гидрофонов или ультразвуковых преобразователей [96, 97]. В высокочастотных ультразвуковых преобразователях, работающих на частоте свыше 20 МГц, пористая керамика может использоваться в качестве пьезоэлектрического активного слоя, а также в качестве подложки для пьезоэлектрического слоя, поскольку поры в керамике снижают акустический импеданс при сохранении высоких коэффициентов электромеханической связи [98]. Это улучшает передачу акустической энергии между керамикой и средой распространения. Подложка должна гасить резонансы от пьезоэлектрического слоя и уменьшать длительность импульса, то есть подложка должна иметь акустический импеданс, аналогичный пьезоэлектрическому слою, и должна поглощать акустические волны, выходящие с тыльной стороны пьезоэлектрического слоя, чтобы избежать паразитных эхо-сигналов [98]. И пористая керамика соответствует этим требованиям. Более того, подбирая

степень пористости и морфологию пор, можно контролировать затухание ультразвука.

Рассеяние ультразвуковых волн зависит от соотношения размеров пор и длины волны, на которой работает ультразвуковой преобразователь. Рассеяние волн происходит, когда длина волны сравнима или превышает размеры пор. В [99] показано, что в высокочастотных ультразвуковых преобразователях эффективна подложка со средним размером пор в диапазоне примерно от 1 до 15 мкм, а для керамики со средним размером пор от 1 до 10 мкм в соответствии с частотой, используемой для характеристики этих материалов (2.25 МГц), можно использовать модель длинноволнового приближения [100] для эффективного расчета ее эффективных свойств, представляя в модели пористую керамику в качестве однородного материала.

Получение керамики с заданной микроструктурой и порами микрометрового размера изучалось и продолжает изучаться довольно широко. Пористая керамика может быть получена путем включения расходуемой фазы, обычно органического порообразователя, в керамическую матрицу с последующим удалением порообразователя путем высокотемпературного отжига. С помощью этого метода можно получить керамику с пористостью от 20 до 90% и размером пор в диапазоне от 0.2 мкм до 700 мкм. Пористость, средний размер пор и форма пор в керамике зависят от объемной доли и морфологии порообразователя, а также от температуры спекания [101].

Гомогенное диспергирование порообразователя в керамической матрице и, следовательно, получение керамики с однородным распределением пор является важным этапом. Эффективным методом равномерного распределения керамических частиц и порообразователя является процесс двойной коагуляции. С помощью этого метода [102, 103] была успешно получена пористая керамика  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  в  $Al_2O_3$  с однородной микроструктурой, порами микрометрового размера и пористостью ~70 %.

С точки зрения влияния размеров зерен и пористости на диэлектрические, пьезоэлектрические и акустические свойства интенсивно изучается ЦТС (цирконат-титанат свинца  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ) как наиболее подходящая в технологическом отношении пьезокерамика [97, 104, 105].

В [104] для описания влияния пористости и морфологии пор на эффективные упругие, диэлектрические и пьезоэлектрические коэффициенты пористой керамики была разработана теоретическая модель, которая предсказала постепенное уменьшение диэлектрического, упругого и пьезоэлектрического коэффициентов, а также акустического импеданса с увеличением пористости ЦТС и показала, что толщинный коэффициент связи  $k_t$  относительно нечувствителен к пористости (до 20%). Эта модель также показала существенное влияние формы пор на диэлектрические, упругие и электромеханические свойства керамики.

В [106] сообщалось, что помимо пористости на свойства ЦТС влияет и размер зерен. Было показано, что остаточная поляризация и поляризация насыщения уменьшаются, а коэрцитивное поле увеличивается с уменьшением размеров зерен для керамики ЦТС, модифицированной  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Пористая пьезоэлектрическая керамика разрабатывается и активно исследуется из-за возможности получения очень высоких значений некоторых пьезоэлектрических характеристик по сравнению с плотными пьезокерамическими материалами [107 – 109].

Кроме того, пористые материалы решают ограничения плотных пьезокерамических материалов, связанные с плохим акустическим согласованием между керамикой и средой, через которую она передает или принимает сигнал, поскольку воздушные включения снижают эффективный акустический импеданс [109]. Было показано, что пористую пьезокерамику можно успешно использовать в различных приложениях, таких как преобразователи для медицинской ультразвуковой визуализации и гидрофоны [107].

Вблизи порога перколяции пористая керамика ведет себя наподобие перколяционных систем с физическими свойствами, подчиняющимися степенным законам масштабирования [108, 110]. Поэтому значения некоторых пьезоэлектрических коэффициентов в высокопористых системах могут быть намного выше [108, 111]. Однако при разработке и изготовлении многих устройств приходится искать компромисс между сохранением хорошего механического сопротивления и улучшением их пьезосвойств, отдавая предпочтение пьезокерамике с более низкой пористостью.

Наиболее часто используемыми методами получения пористой керамики являются пропитка полимерной пеной (технология реплик) и метод прямого вспенивания, в то время как другие методы сосредоточены на компаундировании и синтезе керамического порошка (гранулометрический состав) [112], добавлении летучих органических соединений [113] и/или взаимодействии частиц в порошковых суспензиях перед операцией формовки [114].

Технология реплик позволяет получить пористую (от 40% до 95% пористости) керамику с открытой структурой ячеек и большим (от 200 мкм до 3 мм) размером пор. Для изготовления керамики с закрытой пористостью и небольшими размерами пор используют другие технологии. Так, например, методом вспенивания можно получать материалы как с открытыми, так и с закрытыми порами различной плотности, формы и состава [112].

В [115] с помощью золь-гель процесса и сушки в сверхкритическом диоксиде углерода были получены высокопористые керамические материалы (аэрогели титаната свинца с объемной долей пор 86%), но не сообщалось о пьезоэлектрических свойствах полученного состава. Остальные методы изготовления пористых материалов являются традиционными процессами (раздел 1.2).

В [116] проведено изучение микроструктуры пьезоэлектрической пористой керамики ЦТС состава  $Pb_{0.988}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.976} - Nb_{0.024}]O_3$ , полученной различными методами. Исследовано влияние объема и свойств

полимера, а также температуры спекания на микроструктуру образцов и на их физические свойства. Было обнаружено, что изменение параметров в технологии изготовления (температура спекания, количество полимера) влияет как на распределение пор по размерам, так и на конечную пористость керамики. Кроме того, обсуждено как влияют особенности микроструктуры образцов, изготовленных разными способами, на их физические свойства.

В данном разделе диссертации представлены результаты исследования микроструктуры, а также комплексных электромеханических характеристик пористой сегнетопьезокерамики состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$  с различной относительной пористостью  $p$  в интервале от 0 до 50%, а также приведены полные наборы комплексных параметров и их частотные зависимости в диапазоне от 100 кГц до 20 МГц [А5, А6, А8, А21 – А23, А25, А26].

Для изготовления экспериментальных образцов применялись модифицированные методы выжигания порообразователя и получения керамоматричных композитов [117, А27, А28, А41, А42]. Определение распределения пор по размерам и пористости выполнялись с помощью несложных методов гидростатического взвешивания и стереологии.

Для вычисления относительной пористости экспериментальных образцов мы применяли выражение  $\rho = (\rho_{\text{теорет.}} - \rho_{\text{экспер.}}) / \rho_{\text{теорет.}}$ , где  $\rho_{\text{теорет.}}$  и  $\rho_{\text{экспер.}}$  — это рентгеновская и измеренная плотности образцов керамики соответственно.

### 3.1 Микроструктурные особенности пористой пьезокерамики системы ЦТС

Исследования микроструктуры пористой сегнетопьезокерамики системы ЦТС проводились с помощью электронных сканирующих микроскопов JEOL JSM-6390LA и TM-100, Hitachi на сколотых и полированных поверхностях образцов пьезокерамики.

Основные особенности микроструктуры пористой керамики ЦТС иллюстрируют микрофотографии 3.1 – 3.3.

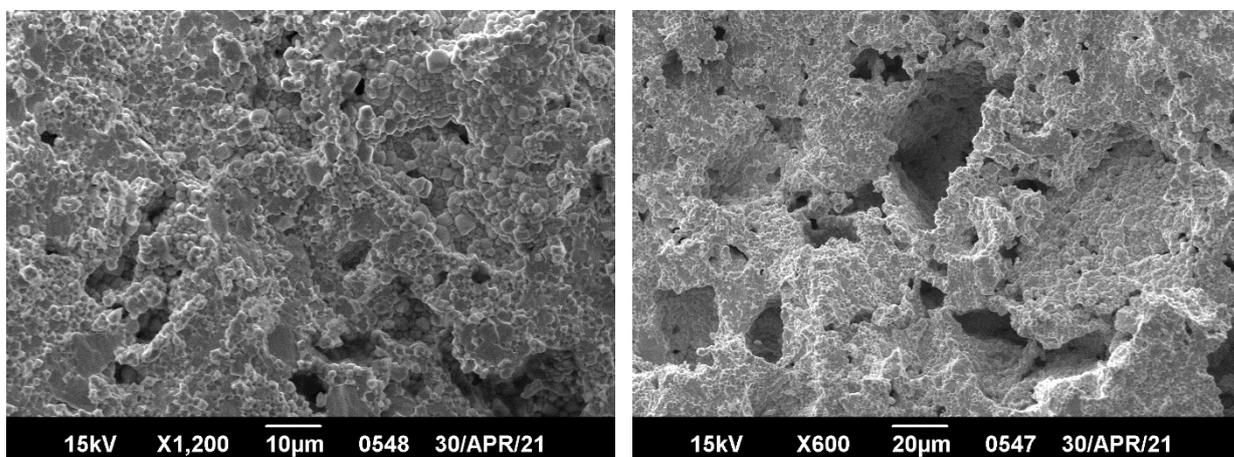


Рисунок 3.1 – Микрофотографии пористой структуры пьезокерамики ЦТС.  
Относительная пористость 30%

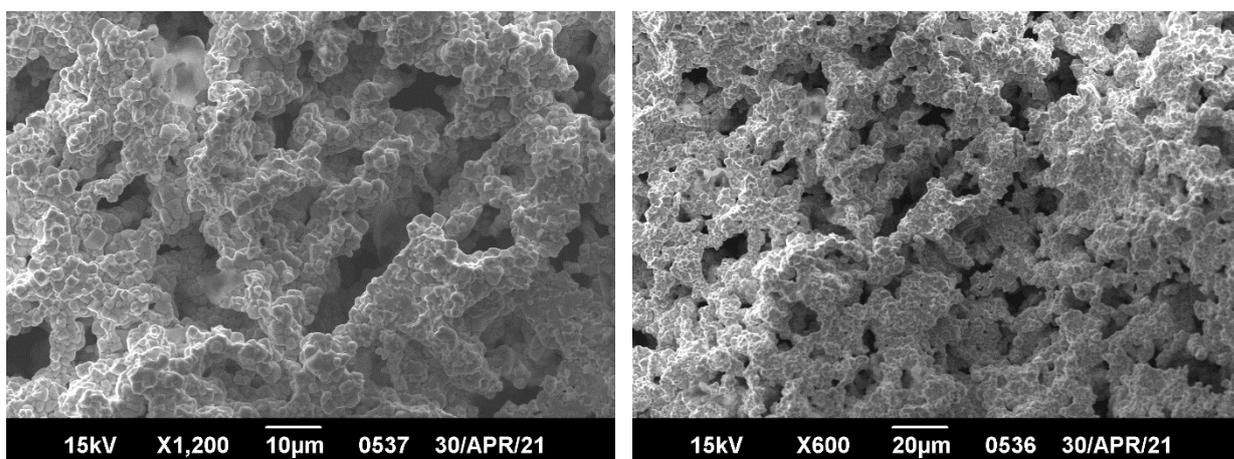


Рисунок 3.2 – Микрофотографии пористой структуры пьезокерамики ЦТС.  
Относительная пористость 40%

Видно, что для пористых СПК характерным является случайное распределение неправильной формы пор, имеющих размеры от 10 мкм до 30 мкм. С ростом пористости мы наблюдали образование крупных разветвленных пор, появляющихся в результате объединения более мелких соседних пор.

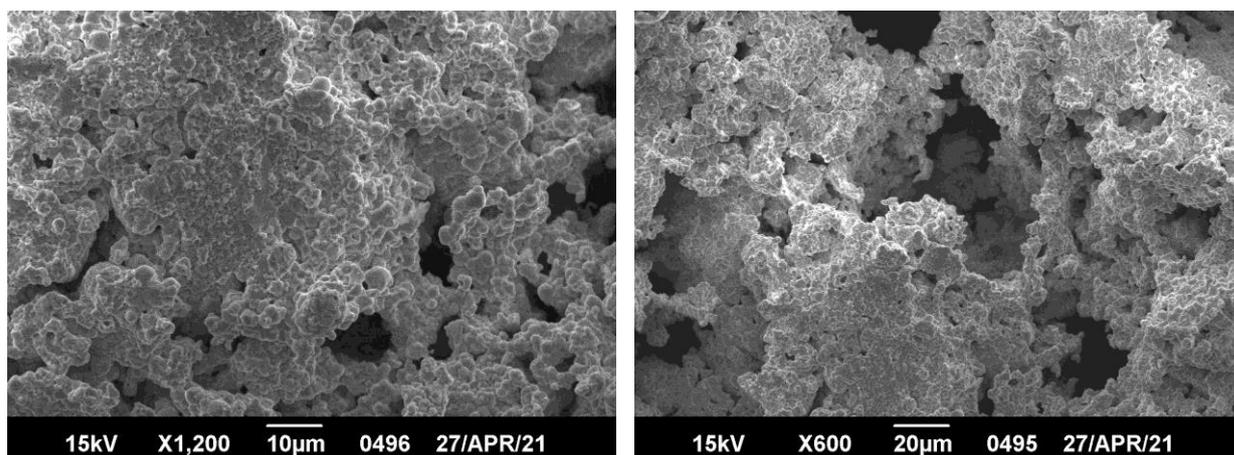


Рисунок 3.3 – Микрофотографии пористой структуры пьезокерамики ЦТС.

Относительная пористость 50%

Пьезокерамический каркас пористой СПК системы ЦТС отличается плотной упаковкой зерен правильной многогранной формы размером от 2 мкм до 5 мкм, что существенно меньше размера зерен плотной пьезокерамики одинакового состава, для которой средний размер зерен составляет 7 мкм (см. рисунки 3.1 - 3.3).

Проведенный нами СЭМ анализ микроструктуры пьезокерамики (в диапазоне пористости до 50%) позволил также установить, что пористым СПК системы ЦТС характерно наличие мезоструктурных квазистержневых элементов, сформированных группами кристаллитов, ориентированных в направлении толщины образца и определяющих основные особенности электромеханических свойств пьезокерамики [A5, A6, A25].

### 3.2 Зависимости комплексных электромеханических характеристик пьезокерамики системы ЦТС от пористости

Для исследования зависимостей электромеханических, упругих и диэлектрических параметров от пористости [A8, A26] мы использовали экспериментальные образцы пористой керамики состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$ , изготовленные в виде тонких

дисков ( $t = 1$  мм,  $\varnothing 20$  мм). Предварительно образцы пьезокерамики поляризовались на воздухе путем приложения к серебряным электродам постоянного электрического поля ( $\sim 1$  кВ/мм) с одновременным нагревом выше температуры Кюри ( $\sim 340^\circ\text{C}$ ) и последующем охлаждении пьезоэлементов под полем до комнатной температуры.

Комплексные характеристики (упругие, диэлектрические и пьезоэлектрические) пьезокерамики системы ЦТС с различной относительной пористостью  $p$  в интервале от 0% до 40% определялись с помощью программы анализа пьезоэлектрического резонанса (PRAP) [50] и импеданс-анализатора Agilent 4294A и на толщинных и радиальных модах колебаний стандартных дисковых образцов (рисунки 3.4 – 3.7).

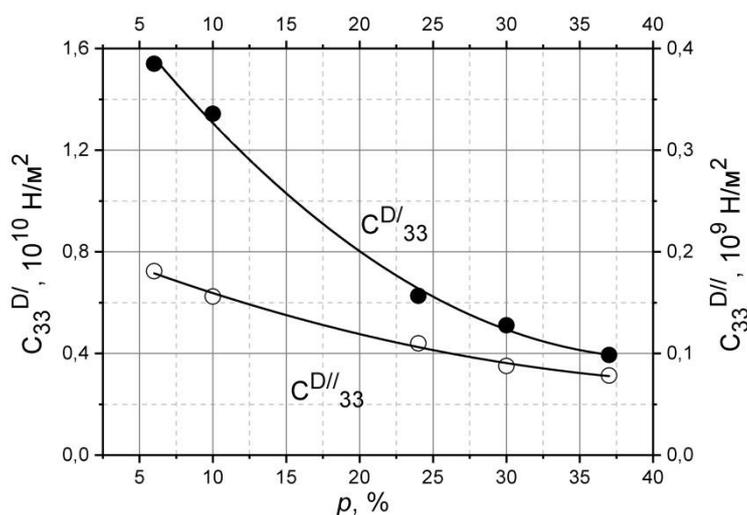


Рисунок 3.4 – Графики зависимости от относительной пористости  $p$  значений действительной и мнимой частей модуля упругости  $C_{33}^D$  образцов пористой пьезокерамики системы ЦТС

Наблюдаемое на графике (см. рисунок 3.4) довольно быстрое падение значений действительной и мнимой частей модуля упругости  $C_{33}^D$  с увеличением пористости имеет нелинейный характер и обусловлено уменьшением жесткости и ослаблением механического зажатия пьезокерамического каркаса пористой пьезокерамики в поперечном

направлении, а также ростом затухания вследствие рассеяния резонансных колебаний пьезоэлемента на микро- и мезоструктурных компонентах пористой ЦТС [А3].

Механическая добротность  $Q_t = C_{33}^{D'}/C_{33}^{D''}$  толщинной моды колебаний уменьшается с увеличением пористости, причем значительно быстрее, чем механическая добротность радиальной моды [118], что связано с отмеченными выше микроструктурными особенностями пьезокерамического каркаса пористой пьезокерамики.

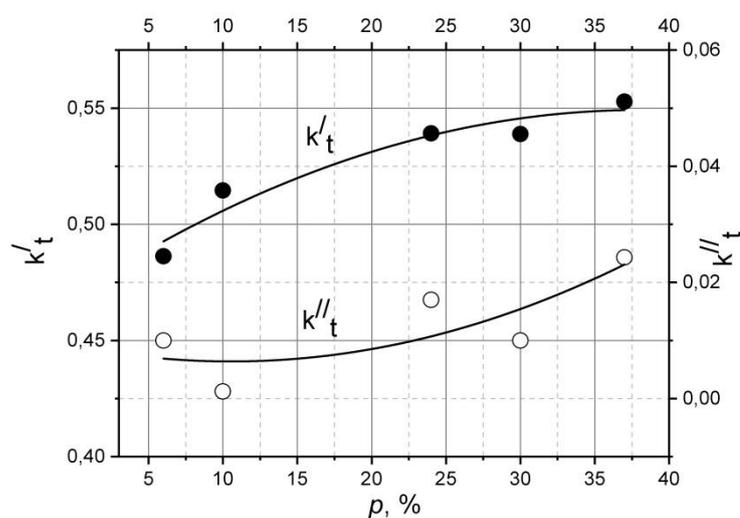


Рисунок 3.5 – Графики зависимости от относительной пористости  $p$  значений действительной и мнимой частей коэффициента электромеханической связи  $k_t$  образцов пористой пьезокерамики системы ЦТС

Увеличение значений коэффициента  $k'_t$  (толщинная мода колебаний) дисковых образцов пористой СПК ЦТС во всем диапазоне пористости до значений  $\approx k_{33}$  продольной моды колебаний пьезокерамического стержня (см. рисунок 3.5) обусловлено ослаблением механического зажатия, характерного для плотной пьезокерамики, пьезокерамического каркаса пористой СПК в поперечном направлении и формированием непрерывной квазистержневой структуры в направлении толщины дискового пьезоэлемента, что следует из известного соотношения

$k_t^2 \approx (k_{33}^2 + k_p^2)/(1 - k_p^2)$ , связывающего толщинный, продольный и радиальный коэффициенты между собой. Резкое уменьшение коэффициента электромеханической связи  $k_p$ , обусловленное нарушением электромеханической связности пьезокерамического каркаса пористой керамики ЦТС в поперечном направлении [118, А23], при незначительном уменьшении  $k_{33}$  приводит к наблюдаемому росту  $k_t'$ .

Увеличение мнимой части коэффициента  $k_t''$  толщинной моды колебаний от пористости  $p$  обусловлено ростом электромеханических потерь, вызванным взаимодействием резонансных колебаний пьезоэлемента с микро- и мезоструктурными компонентами пористой керамики системы ЦТС.

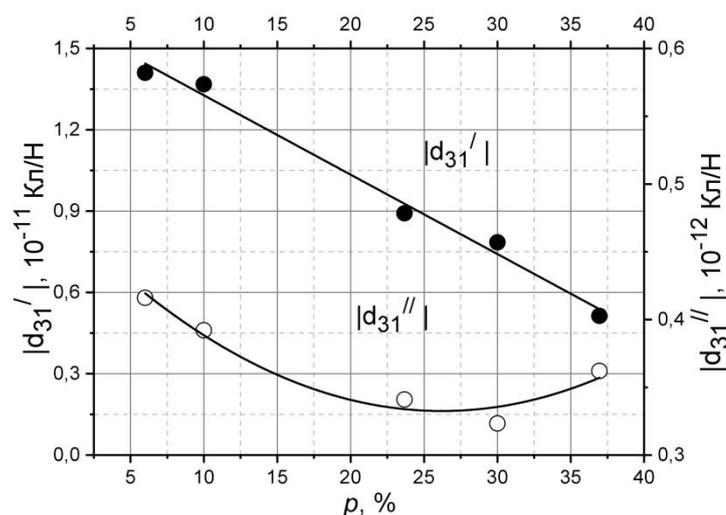


Рисунок 3.6 – Графики зависимости от относительной пористости  $p$  значений действительной и мнимой частей пьезомодуля  $|d'_{31}|$  образцов пористой пьезокерамики системы ЦТС

Стремительное почти линейное падение значений  $|d'_{31}|$  экспериментальных образцов ЦТС с увеличением пористости является следствием нарушения сплошности в поперечном направлении квазистержневого пьезокерамического каркаса пористой пьезокерамики (см. рисунок 3.6).

Как было показано ранее в [118, A23], значения пьезомодуля  $|d'_{31}|$  пористой пьезокерамики системы ЦТС в широком диапазоне пористости имеют незначительные изменения вследствие сплошности квазистержневого пьезокерамического каркаса пористой пьезокерамики в поперечном направлении (в направлении поляризации). Уменьшение относительной площади поверхности пьезокерамической фазы в этом случае компенсируется увеличением относительного давления, приложенного к квазистержневому пьезокерамическому каркасу пористой керамики. Быстрое уменьшение значений  $|d'_{31}|$  пористой ЦТС керамики с увеличением пористости связано с неоднородностью поляризации пьезокерамического каркаса, обусловленной нарушением электромеханической связности в поперечных направлениях образца.

Соответствующее уменьшение значений мнимой части пьезомодуля  $|d''_{31}|$  имеет нелинейный характер. Стремительное начальное уменьшение значений  $|d''_{31}|$  с увеличением пористости  $p$ , вызванное ослаблением механического зажатия квазистержневого пьезокерамического каркаса пористой пьезокерамики, сменяется его стабилизацией и незначительным последующим увеличением значений. Такое поведение обусловлено ростом электромеханических потерь, вызванным взаимодействием резонансных колебаний пьезоэлемента с микро- и мезоструктурными компонентами пористой пьезокерамики системы ЦТС.

Значение коэффициента  $k'_p$  (радиальная мода колебаний) практически линейно уменьшается с увеличением пористости  $p$  (см. рисунок 3.7). Такое поведение  $k'_p$  определяется конкурирующим уменьшением значений действительных частей пьезомодуля  $|d'_{31}|$  и диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{33}^{T'}$  и увеличением значений упругих податливостей  $S_{11}^{E'}$  и  $S_{11}^{E''}$ , что следует из соотношения для планарного коэффициента связи:

$$k_p'^2 = 2|d'_{31}|^2 / (\varepsilon_{33}^{T'}(S_{11}^{E'} + S_{11}^{E''})).$$

То есть поведение планарного коэффициента связи  $k_p$  связано с уменьшением жесткости и ослаблением механического

зажатия пьезокерамического каркаса пористой пьезокерамики в поперечном направлении, а также быстрым ростом значений упругой податливости  $S_{11}^E$  пористой керамики ЦТС.

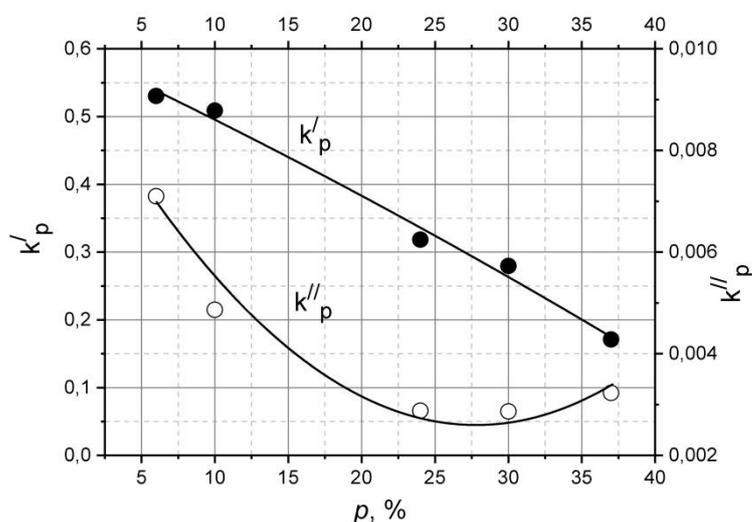


Рисунок 3.7 – Графики зависимости от относительной пористости  $p$  значений действительной и мнимой частей коэффициента электромеханической связи  $k_p$  образцов пористой пьезокерамики системы ЦТС

Соответствующее уменьшение мнимой части пьезомодуля  $k''_p$  аналогично  $|d''_{31}|$  вызвано ослаблением механического зажатия пьезокерамического каркаса пористой пьезокерамики в поперечном направлении, а также ростом затухания вследствие рассеяния резонансных колебаний пьезоэлемента на микро- и мезоструктурных компонентах пористой ЦТС.

Было показано [118, A23], что значения коэффициента электромеханической связи  $k'_t$  растут с увеличением пористости  $p$  в отличие от значений коэффициента  $k'_p$ , приближающихся к значениям  $k'_{33}$ . Такое поведение обусловлено ослаблением механического зажатия пьезокерамического каркаса пористой пьезокерамики ЦТС в поперечном направлении.

В результате выполненных исследований [A5, A6, A8, A25, A26] установлено, что основным фактором, определяющим электромеханические, пьезоэлектрические и диэлектрические свойства пористой пьезокерамики состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$  является наличие мезоструктурных квазистержневых элементов, сформированных группами кристаллитов, ориентированных в определенных направлениях.

Получены полные наборы комплексных пьезоэлектрических, упругих и диэлектрических параметров пористой пьезокерамики  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$  и их зависимости от пористости, измеренные на радиальной и толщинной модах колебаний пьезокерамических дисков.

Определено, что зависимости комплексных упругих, диэлектрических и электромеханических характеристик пористой пьезокерамики от пористости определяются уменьшением жесткости и ослаблением характерного для плотной пьезокерамики механического зажатия пьезокерамического каркаса в поперечном направлении и ростом электромеханических потерь, вызванных взаимодействием резонансных колебаний пьезоэлемента с микро- и мезоструктурными компонентами пористой СПК.

### 3.3 Зависимости комплексных электромеханических характеристик пьезокерамики системы ЦТС от частоты

Исследования частотных зависимостей комплексных параметров экспериментальных дисковых образцов СПК с относительной пористостью от 6% до 37%, полученных обычным спеканием, на частотах от 100 кГц до 20 МГц проводились с помощью разработанного нами метода, основанного на анализе частотных зависимостей комплексного сопротивления экспериментальных образцов при пьезоэлектрическом резонансе (основного и высших резонансов) [38, A2, A3, A15 – A18].

Разработанная методика позволяет производить измерения образцов стандартных размеров на более высоких частотах без необходимости дополнительно изготавливать тонкие и соответственно более хрупкие экспериментальные образцы (рисунки 3.8 – 3.12).

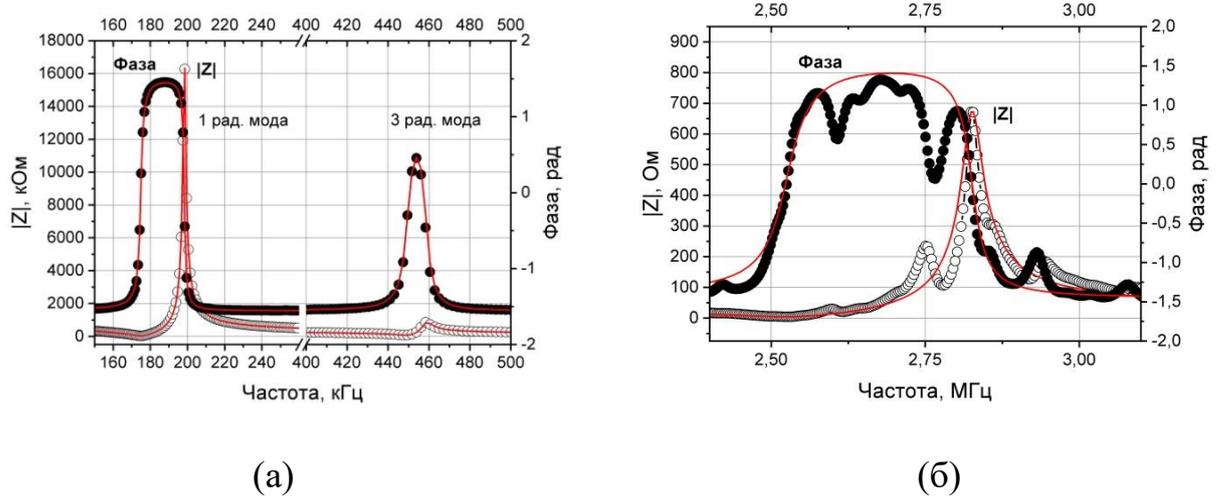


Рисунок 3.8 – Аппроксимированные PRAP спектры импедансов плотного пьезокерамического диска ЦТС Ø12 x 8 мм с относительной пористостью 6%: (а) радиальная и (б) толщинная мода колебаний

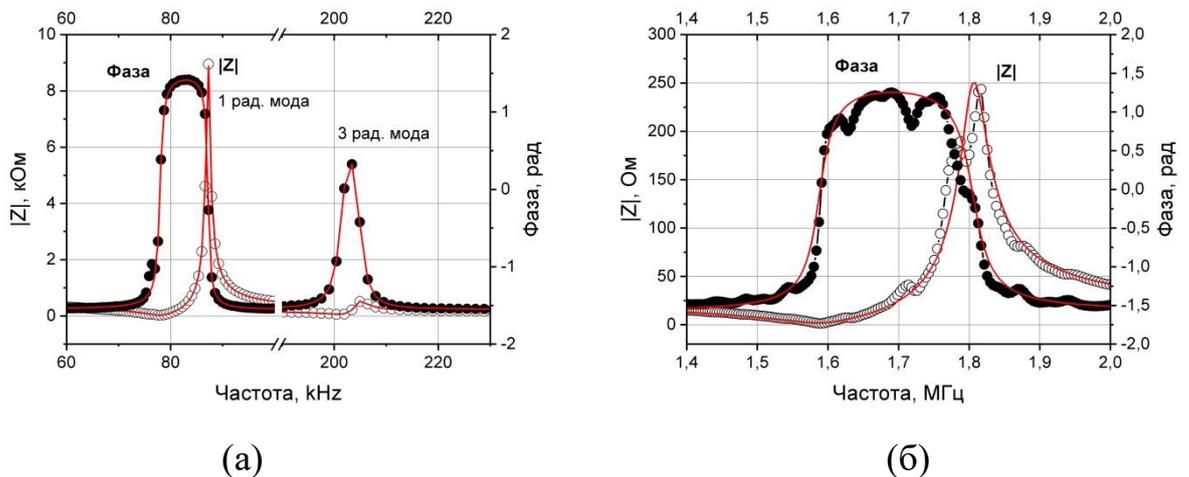
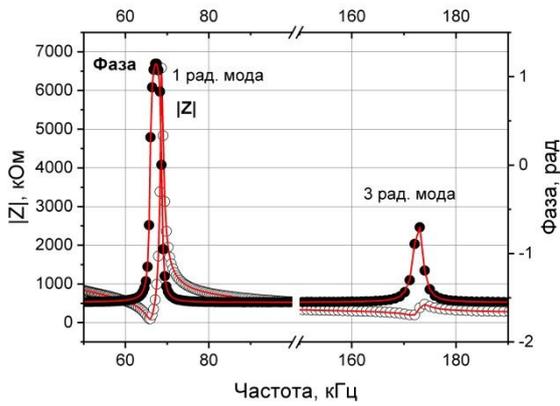
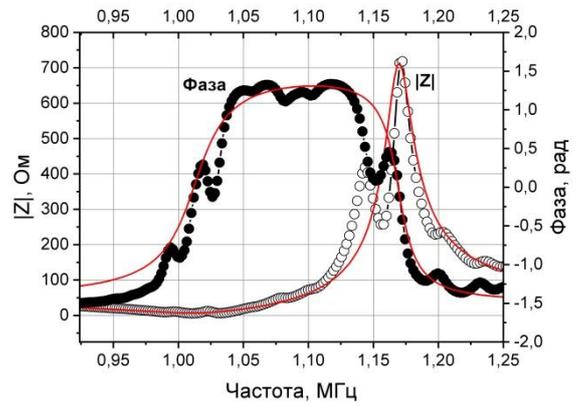


Рисунок 3.9 – Аппроксимированные PRAP спектры импедансов пьезокерамического диска ЦТС Ø26.3 x 1.2 мм с относительной пористостью 10%: (а) радиальная и (б) толщинная мода колебаний

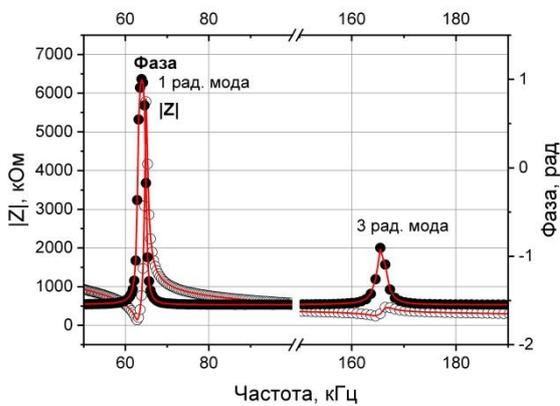


(a)

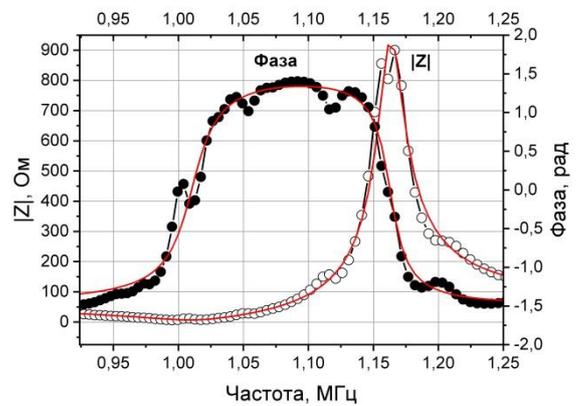


(б)

Рисунок 3.10 – Аппроксимированные PRAP спектры импедансов пьезокерамического диска ЦТС Ø26.3 x 1.38 мм с относительной пористостью 24%: (а) радиальная и (б) толщинная мода колебаний



(a)



(б)

Рисунок 3.11 – Аппроксимированные PRAP спектры импедансов пьезокерамического диска ЦТС Ø26.3 x 1.38 мм с относительной пористостью 30%: (а) радиальная и (б) толщинная мода колебаний

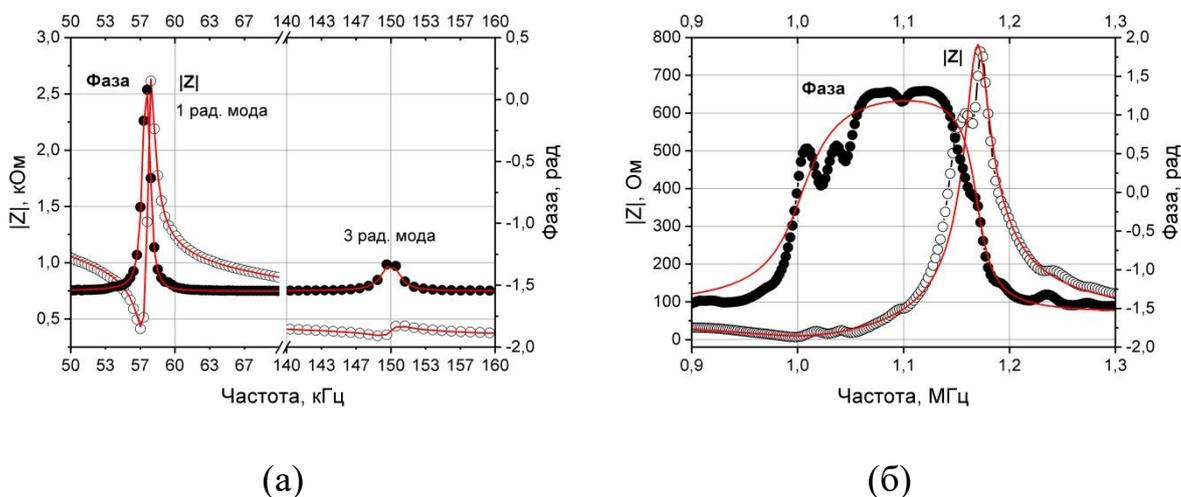


Рисунок 3.12 – Аппроксимированные PRAP спектры импедансов пьезокерамического диска ЦТС Ø26.3 x 1.2 мм с относительной пористостью 37%: (а) радиальная и (б) толщинная мода колебаний

Наборы комплексных параметров пьезокерамических дисковых образцов СПК с относительной пористостью от 6% до 37%, полученные в результате изучения PRAP аппроксимируемых спектров импеданса, обобщены в таблицах 3.1 – 3.5. Использование разработанного нами метода позволяет получать более точные (в сравнении со Стандартом IEEE) комплексные параметры исследуемой пьезокерамики, а также измерять мнимые части, характеризующие потери [A21 – A23].

Экспериментально определено, что в сравнении с плотной пористая керамика системы ЦТС обладает высокими значениями пьезо- и электромеханических параметров ( $d_{33}$ ,  $k_t$ ), низкими значениями  $|d_{31}|$ ,  $k_p$  и  $k_{33}$ . Изменение пористости пьезокерамики позволяет изменять основные параметры пьезокерамики контролируемым образом.

Из данных о комплексных значениях  $f_p$  и  $f_{p1}$ , действительная часть которых является частотой, а мнимая – показателем скорости затухания (или демпфирования) собственных колебаний экспериментальных образцов также можно видеть, что с увеличением пористости пьезокерамики растет и скорость затухания в них.

Таблица 3.1 – Комплексные параметры, измеренные на толщинной и радиальной модах колебания, экспериментальных дисков ЦТС Ø12 x 8 мм с относительной пористостью 6%

Комплексный параметр	Стандарт IEEE	Действительная часть	Мнимая часть
Радиальная мода колебаний			
$f_{p1}$ (Гц)	$19.855 \cdot 10^4$	$19.830 \cdot 10^4$	$0.064 \cdot 10^4$
$S_{11}^E$ (м <sup>2</sup> /Н)	$16.0 \cdot 10^{-12}$	$15.9 \cdot 10^{-12}$	$0.205 \cdot 10^{-12}$
$ S_{12}^E $ (м <sup>2</sup> /Н)	$6.31 \cdot 10^{-12}$	$6.15 \cdot 10^{-12}$	$0.084 \cdot 10^{-12}$
$ d_{31} $ (Кл/Н)	$141.0 \cdot 10^{-12}$	$141.0 \cdot 10^{-12}$	$4.16 \cdot 10^{-12}$
$\varepsilon_{33}^T$ (Ф/м)	$14.2 \cdot 10^{-9}$	$14.1 \cdot 10^{-9}$	$0.357 \cdot 10^{-9}$
$k_p$	0.5319	0.5302	0.008
$\sigma^P$	0.5372	0.5370	0.0058
$ e_{31}^P $ (Кл/м <sup>2</sup> )	14.586	14.489	0.24815
$S_{66}^E$ (м <sup>2</sup> /Н)	$44.6 \cdot 10^{-12}$	$44.0 \cdot 10^{-12}$	$0.575 \cdot 10^{-12}$
$C_{66}^E$ (Н/м <sup>2</sup> )	$22.4 \cdot 10^9$	$22.7 \cdot 10^9$	$0.297 \cdot 10^9$
Толщинная мода колебаний			
$f_p$ (Гц)	$2.82 \cdot 10^6$	$2.83 \cdot 10^6$	$0.017 \cdot 10^6$
$k_t$	0.48584	0.4862	0.010
$C_{33}^D$ (Н/м <sup>2</sup> )	$154.0 \cdot 10^9$	$154.0 \cdot 10^9$	$1.81 \cdot 10^9$
$C_{33}^E$ (Н/м <sup>2</sup> )	$117.0 \cdot 10^9$	$118.0 \cdot 10^9$	$2.92 \cdot 10^9$
$e_{33}$ (Кл/м <sup>2</sup> )	-	18.71	1.471
$h_{33}$ (В/м)	-	$19.4 \cdot 10^8$	$0.937 \cdot 10^8$
$\varepsilon_{33}^S$ (Ф/м)	-	$9.58 \cdot 10^{-9}$	$1.21 \cdot 10^{-9}$

Таблица 3.2 – Комплексные параметры, измеренные на толщинной и радиальной модах колебания, экспериментальных дисков ЦТС Ø26.3 x 1.2 мм с относительной пористостью 10%

Комплексный параметр	Стандарт IEEE	Действительная часть	Мнимая часть
Радиальная мода колебаний			
$f_{p1}$ (Гц)	$8.727 \cdot 10^4$	$8.718 \cdot 10^4$	$0.035 \cdot 10^4$
$S_{11}^E$ (м <sup>2</sup> /Н)	$16.8 \cdot 10^{-12}$	$16.9 \cdot 10^{-12}$	$0.189 \cdot 10^{-12}$
$ S_{12}^E $ (м <sup>2</sup> /Н)	$6.20 \cdot 10^{-12}$	$6.22 \cdot 10^{-12}$	$0.519 \cdot 10^{-12}$
$ d_{31} $ (Кл/Н)	$135.3 \cdot 10^{-12}$	$136.8 \cdot 10^{-12}$	$3.92 \cdot 10^{-12}$
$\varepsilon_{33}^T$ (Ф/м)	$13.48 \cdot 10^{-9}$	$13.54 \cdot 10^{-9}$	$0.357 \cdot 10^{-9}$
$k_p$	0.5055	0.5087	0.005
$\sigma^P$	0.3685	0.3680	0.0011
$ e_{31}^P $ (Кл/м <sup>2</sup> )	12.727	12.8032	0.2027
$S_{66}^E$ (м <sup>2</sup> /Н)	$46.1 \cdot 10^{-12}$	$46.3 \cdot 10^{-12}$	$4.82 \cdot 10^{-12}$
$C_{66}^E$ (Н/м <sup>2</sup> )	$21.7 \cdot 10^9$	$21.6 \cdot 10^9$	$0.225 \cdot 10^9$
Толщинная мода колебаний			
$f_p$ (Гц)	$1.81 \cdot 10^6$	$1.81 \cdot 10^6$	$0.019 \cdot 10^6$
$k_t$	0.5178	0.5146	0.0012
$C_{33}^D$ (Н/м <sup>2</sup> )	$135.4 \cdot 10^9$	$134.3 \cdot 10^9$	$2.864 \cdot 10^9$
$C_{33}^E$ (Н/м <sup>2</sup> )	$99.1 \cdot 10^9$	$98.7 \cdot 10^9$	$1.94 \cdot 10^9$
$e_{33}$ (Кл/м <sup>2</sup> )	-	16.634	0.199
$h_{33}$ (В/м)	-	$21.4 \cdot 10^8$	$0.303 \cdot 10^8$
$\varepsilon_{33}^S$ (Ф/м)	-	$7.78 \cdot 10^{-9}$	$0.172 \cdot 10^{-9}$

Таблица 3.3 – Комплексные параметры, измеренные на толщинной и радиальной модах колебания, экспериментальных дисков ЦТС

Ø26.3 x 1.38 мм с относительной пористостью 24%

Комплексный параметр	Стандарт IEEE	Действительная часть	Мнимая часть
Радиальная мода колебаний			
$f_{p1}$ (Гц)	$6.867 \cdot 10^4$	$6.870 \cdot 10^4$	$0.03 \cdot 10^4$
$S_{11}^E$ (м <sup>2</sup> /Н)	$26.9 \cdot 10^{-12}$	$26.6 \cdot 10^{-12}$	$0.313 \cdot 10^{-12}$
$ S_{12}^E $ (м <sup>2</sup> /Н)	$9.07 \cdot 10^{-12}$	$8.62 \cdot 10^{-12}$	$0.134 \cdot 10^{-12}$
$ d_{31} $ (Кл/Н)	$85.9 \cdot 10^{-12}$	$89.2 \cdot 10^{-12}$	$2.14 \cdot 10^{-12}$
$\varepsilon_{33}^T$ (Ф/м)	$8.62 \cdot 10^{-9}$	$8.72 \cdot 10^{-9}$	$0.188 \cdot 10^{-9}$
$k_p$	0.3092	0.3183	0.0026
$\sigma^P$	0.2658	0.2731	0.0026
$ e_{31}^P $ (Кл/м <sup>2</sup> )	4.7956	4.9508	0.0697
$S_{66}^E$ (м <sup>2</sup> /Н)	$72.2 \cdot 10^{-12}$	$70.5 \cdot 10^{-12}$	$0.894 \cdot 10^{-12}$
$C_{66}^E$ (Н/м <sup>2</sup> )	$13.9 \cdot 10^9$	$14.2 \cdot 10^9$	$0.18 \cdot 10^9$
Толщинная мода колебаний			
$f_p$ (Гц)	$1.17 \cdot 10^6$	$1.17 \cdot 10^6$	$0.01 \cdot 10^6$
$k_t$	0.5416	0.5391	0.017
$C_{33}^D$ (Н/м <sup>2</sup> )	$62.8 \cdot 10^9$	$62.7 \cdot 10^9$	$1.10 \cdot 10^9$
$C_{33}^E$ (Н/м <sup>2</sup> )	$44.4 \cdot 10^9$	$44.5 \cdot 10^9$	$1.93 \cdot 10^9$
$e_{33}$ (Кл/м <sup>2</sup> )	-	10.912	0.806
$h_{33}$ (В/м)	-	$16.7 \cdot 10^8$	$0.47 \cdot 10^8$
$\varepsilon_{33}^S$ (Ф/м)	-	$6.53 \cdot 10^{-9}$	$0.668 \cdot 10^{-9}$

Таблица 3.4 – Комплексные параметры, измеренные на толщинной и радиальной модах колебания, экспериментальных дисков ЦТС Ø26.3 x 1.38 мм с относительной пористостью 30%

Комплексный параметр	Стандарт IEEE	Действительная часть	Мнимая часть
Радиальная мода колебаний			
$f_{p1}$ (Гц)	$6.282 \cdot 10^4$	$6.291 \cdot 10^4$	$0.029 \cdot 10^4$
$S_{11}^E$ (м <sup>2</sup> /Н)	$30.4 \cdot 10^{-12}$	$30.6 \cdot 10^{-12}$	$0.4 \cdot 10^{-12}$
$ S_{12}^E $ (м <sup>2</sup> /Н)	$8.94 \cdot 10^{-12}$	$9.22 \cdot 10^{-12}$	$0.182 \cdot 10^{-12}$
$ d_{31} $ (Кл/Н)	$80.6 \cdot 10^{-12}$	$78.5 \cdot 10^{-12}$	$2.26 \cdot 10^{-12}$
$\varepsilon_{33}^T$ (Ф/м)	$7.42 \cdot 10^{-9}$	$7.38 \cdot 10^{-9}$	$0.183 \cdot 10^{-9}$
$k_p$	0.2828	0.2794	0.0032
$\sigma^P$	0.2399	0.2348	0.0031
$ e_{31}^P $ (Кл/м <sup>2</sup> )	3.7574	3.6714	0.0681
$S_{66}^E$ (м <sup>2</sup> /Н)	$78.6 \cdot 10^{-12}$	$79.6 \cdot 10^{-12}$	$1.16 \cdot 10^{-12}$
$C_{66}^E$ (Н/м <sup>2</sup> )	$12.7 \cdot 10^9$	$12.6 \cdot 10^9$	$0.184 \cdot 10^9$
Толщинная мода колебаний			
$f_p$ (Гц)	$1.16 \cdot 10^6$	$1.16 \cdot 10^6$	$0.01 \cdot 10^6$
$k_t$	0.5137	0.5338	0.010
$C_{33}^D$ (Н/м <sup>2</sup> )	$50.5 \cdot 10^9$	$51.1 \cdot 10^9$	$0.876 \cdot 10^9$
$C_{33}^E$ (Н/м <sup>2</sup> )	$37.2 \cdot 10^9$	$36.6 \cdot 10^9$	$1.19 \cdot 10^9$
$e_{33}$ (Кл/м <sup>2</sup> )	-	8.299	0.454
$h_{33}$ (В/м)	-	$17.5 \cdot 10^8$	$0.58 \cdot 10^8$
$\varepsilon_{33}^S$ (Ф/м)	-	$4.72 \cdot 10^{-9}$	$0.415 \cdot 10^{-9}$

Таблица 3.5 – Комплексные параметры, измеренные на толщинной и радиальной модах колебания, экспериментальных дисков ЦТС

Ø26.3 x 1.2 мм с относительной пористостью 37%

Комплексный параметр	Стандарт IEEE	Действительная часть	Мнимая часть
Радиальная мода колебаний			
$f_{p1}$ (Гц)	$5.768 \cdot 10^4$	$5.759 \cdot 10^4$	$0.03 \cdot 10^4$
$S_{11}^E$ (м <sup>2</sup> /Н)	$42.1 \cdot 10^{-12}$	$41.5 \cdot 10^{-12}$	$0.54 \cdot 10^{-12}$
$ S_{12}^E $ (м <sup>2</sup> /Н)	$13.15 \cdot 10^{-12}$	$12.228 \cdot 10^{-12}$	$0.537 \cdot 10^{-12}$
$ d_{31} $ (Кл/Н)	$51.04 \cdot 10^{-12}$	$51.3 \cdot 10^{-12}$	$3.92 \cdot 10^{-12}$
$\varepsilon_{33}^T$ (Ф/м)	$6.18 \cdot 10^{-9}$	$6.18 \cdot 10^{-9}$	$0.161 \cdot 10^{-9}$
$k_p$	0.1704	0.1709	0.0037
$\sigma^P$	0.3095	0.2961	0.0012
$ e_{31}^P $ (Кл/м <sup>2</sup> )	1.7569	1.7578	0.0507
$S_{66}^E$ (м <sup>2</sup> /Н)	$110.0 \cdot 10^{-12}$	$108.0 \cdot 10^{-12}$	$1.49 \cdot 10^{-12}$
$C_{66}^E$ (Н/м <sup>2</sup> )	$9.07 \cdot 10^9$	$9.29 \cdot 10^9$	$0.129 \cdot 10^9$
Толщинная мода колебаний			
$f_p$ (Гц)	$1.17 \cdot 10^6$	$1.17 \cdot 10^6$	$0.012 \cdot 10^6$
$k_t$	0.5627	0.5528	0.0243
$C_{33}^D$ (Н/м <sup>2</sup> )	$39.6 \cdot 10^9$	$39.4 \cdot 10^9$	$0.783 \cdot 10^9$
$C_{33}^E$ (Н/м <sup>2</sup> )	$27.1 \cdot 10^9$	$27.3 \cdot 10^9$	$1.60 \cdot 10^9$
$e_{33}$ (Кл/м <sup>2</sup> )	-	7.640	0.397
$h_{33}$ (В/м)	-	$15.8 \cdot 10^8$	$0.251 \cdot 10^8$
$\varepsilon_{33}^S$ (Ф/м)	-	$4.85 \cdot 10^{-9}$	$0.175 \cdot 10^{-9}$

Наборы комплексных параметров образцов сегнетопьезокерамики системы ЦТС с различной пористостью, приведенные в таблицах 3.1 – 3.5, использованы при разработке пьезоэлектрических и ультразвуковых устройств с помощью метода конечно-элементного моделирования [A9 – A11, A29 – A32].

Одним из основных характеристик пьезокерамического материала, определяющими возможность практического применения, являются частотные зависимости упругих и электромеханических параметров. Исследование частотных зависимостей комплексных параметров пьезокерамического материала позволяет также выявить и уточнить механизмы упругой и электромеханической дисперсии, потерь, а также причины несинфазного отклика пьезокерамического материала на внешние воздействия.

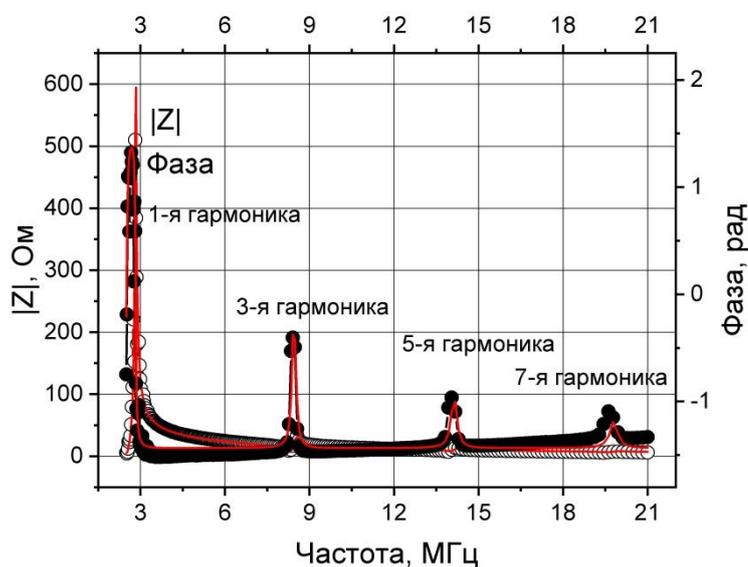


Рисунок 3.13 – Аппроксимированные PRAP спектры импедансов (основной резонанс и высшие гармоники) плотного (обычное спекание, пористость 6%) пьезокерамического диска на толщинной моде колебаний

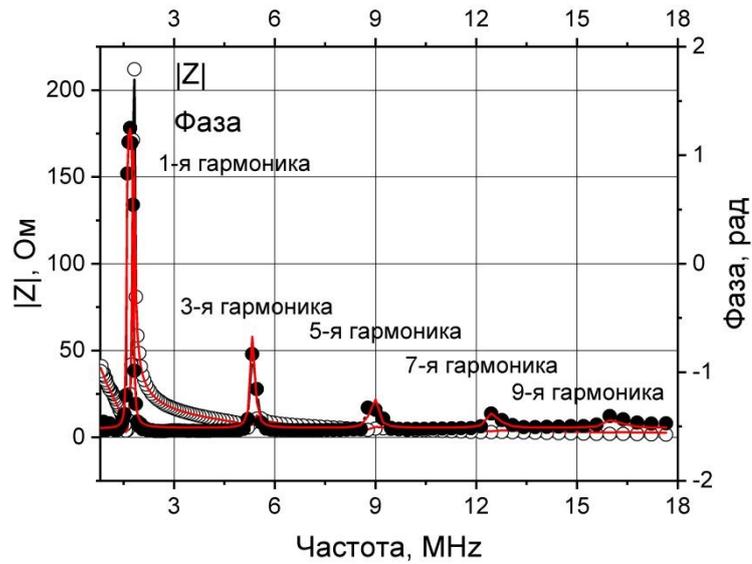


Рисунок 3.14 – Аппроксимированные PRAP спектры импедансов (основной резонанс и высшие гармоники) пористого ( $p = 10\%$ ) пьезокерамического диска на толщинной моде колебаний

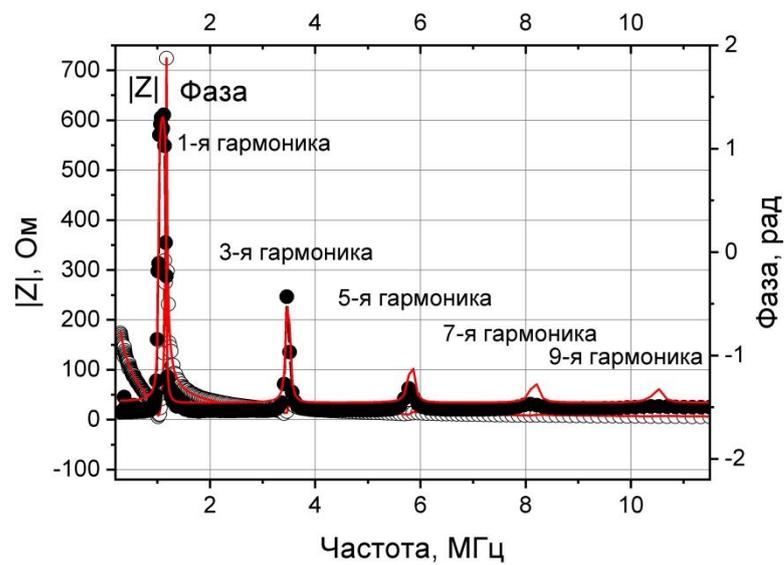


Рисунок 3.15 – Аппроксимированные PRAP спектры импедансов (основной резонанс и высшие гармоники) пористого ( $p = 24\%$ ) пьезокерамического диска на толщинной моде колебаний

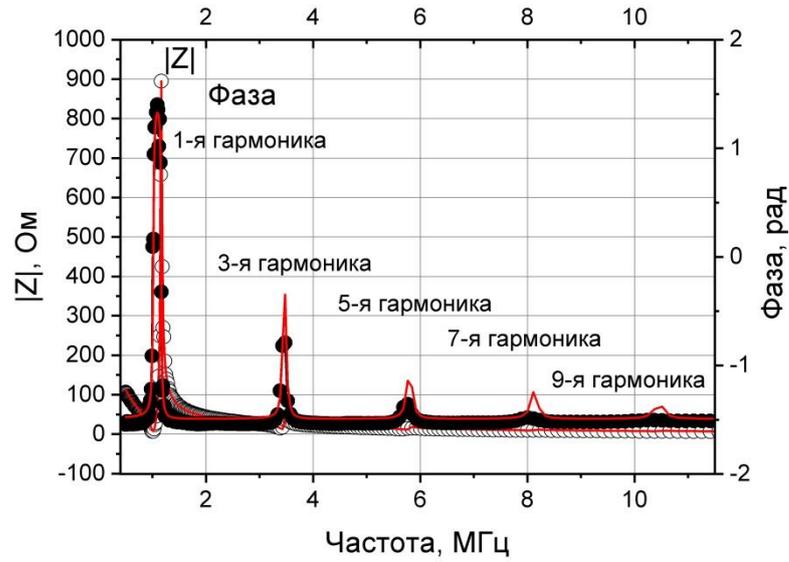


Рисунок 3.16 – Аппроксимированные PRAP спектры импедансов (основной резонанс и высшие гармоники) пористого ( $p = 30\%$ ) пьезокерамического диска на толщинной моде колебаний

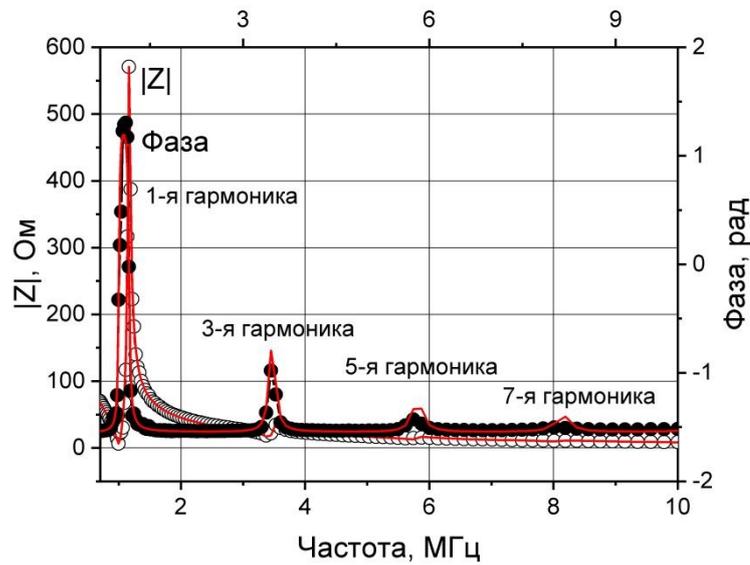


Рисунок 3.17 – Аппроксимированные PRAP спектры импедансов (основной резонанс и высшие гармоники) пористого ( $p = 37\%$ ) пьезокерамического диска на толщинной моде колебаний

Из аппроксимированных с помощью PRAP импедансных спектров основной и высших гармоник для толщинной моды колебаний экспериментальных дисковых образцов ЦТС с различной пористостью, представленных на рисунках 3.13 – 3.17, можно видеть, что все резонансные пики на графиках – и основные, и высших порядков – отчетливо выражены, что допускает проведение PRAP исследований зависимостей параметров экспериментальных пористых и плотных образцов ЦТС от частоты (на основной частоте резонанса 1 – 2 МГц) в диапазоне от 100 кГц до 20 МГц.

Результаты PRAP исследований [A8, A21 – A23, A26] частотных зависимостей комплексного коэффициента электромеханической связи  $k_t$  и модуля упругости  $C_{33}^D$ , представленные на рисунках 3.18 – 3.22, измерены на толщинных модах колебаний пьезокерамических дисков ЦТС.

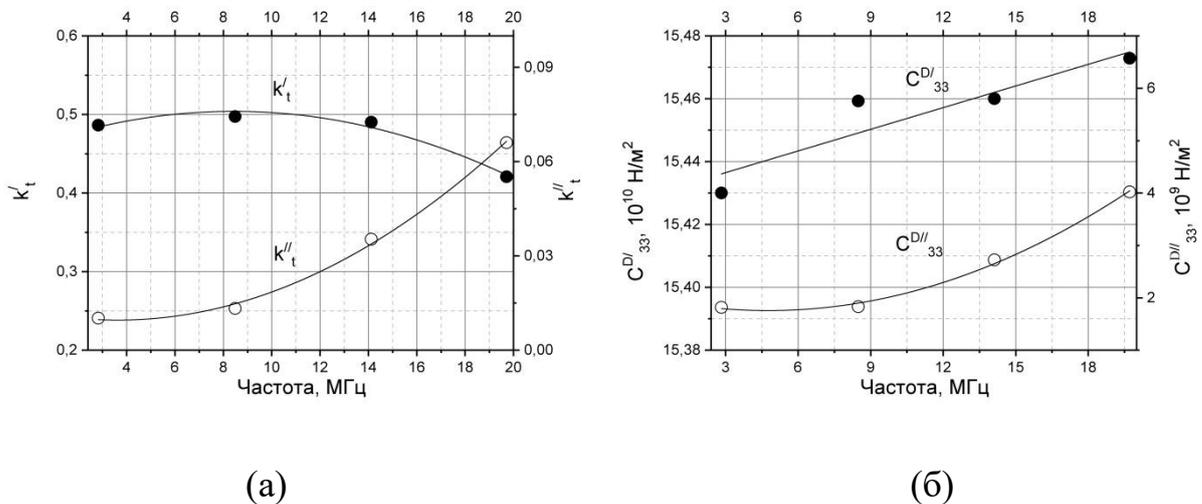
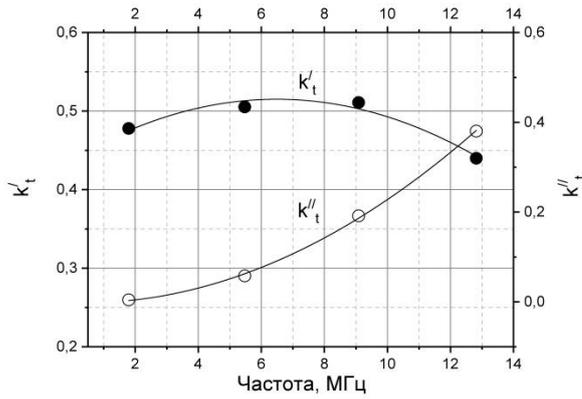
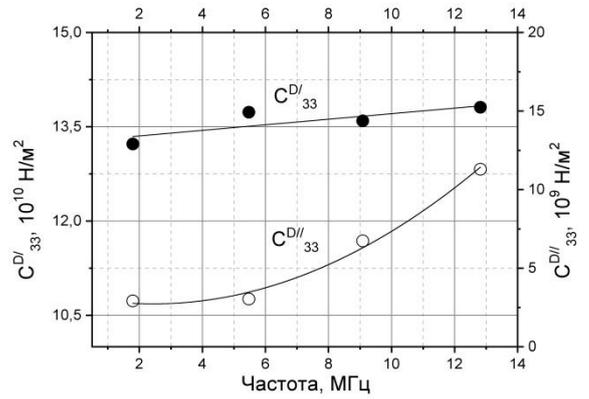


Рисунок 3.18 – Зависимости от частоты комплексного коэффициента электромеханической связи  $k_t$  (а) и модуля упругости  $C_{33}^D$  (б) плотного пьезокерамического диска СПК системы ЦТС

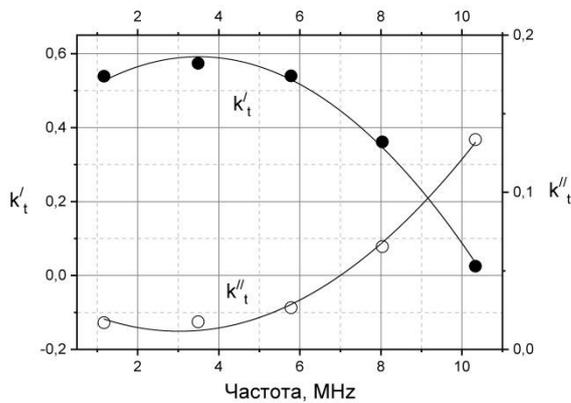


(а)

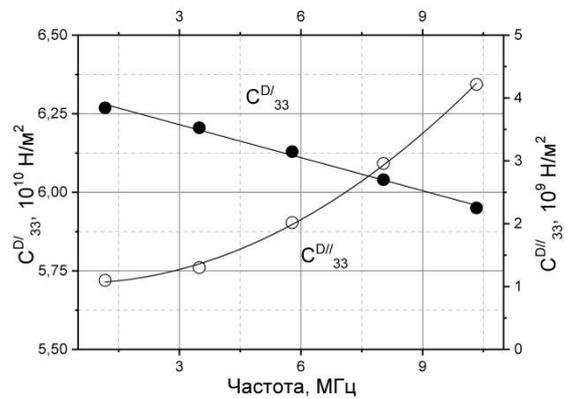


(б)

Рисунок 3.19 – Частотные зависимости, измеренные на экспериментальном образце с пористостью 10%: (а) действительная  $k_t'$  и мнимая  $k_t''$  части коэффициента электромеханической связи; (б) действительная  $C_{33}^{D'}$  и мнимая  $C_{33}^{D''}$  части модуля упругости

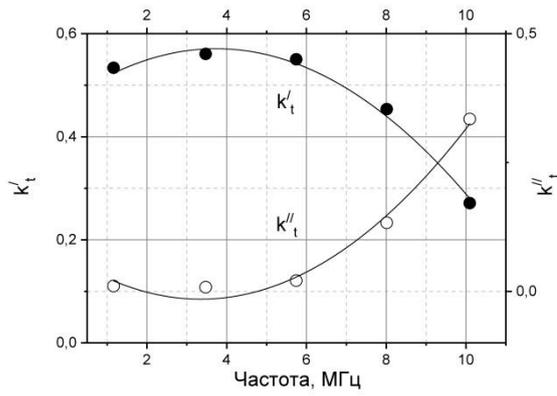


(а)

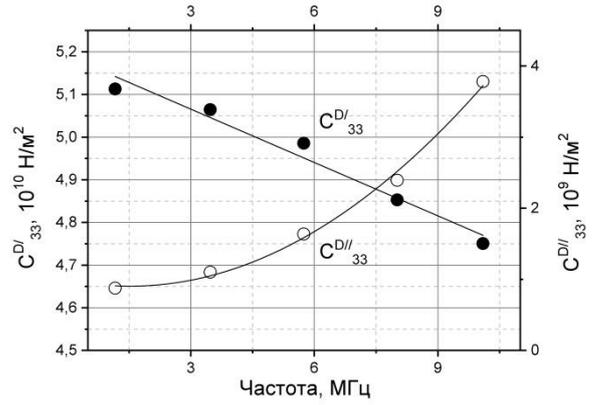


(б)

Рисунок 3.20 – Зависимости от частоты комплексного коэффициента электромеханической связи  $k_t$  (а) и модуля упругости  $C_{33}^D$  (б) пьезокерамического диска СПК системы ЦТС с пористостью 24%

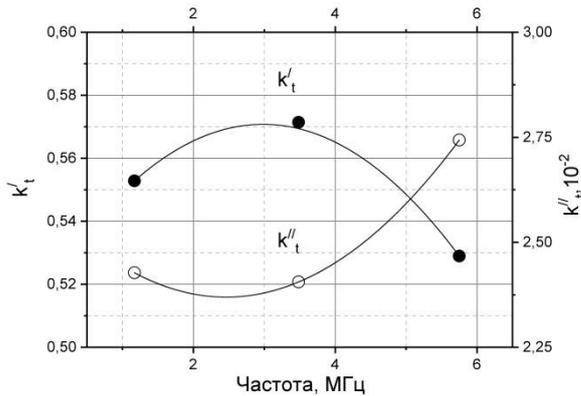


(а)

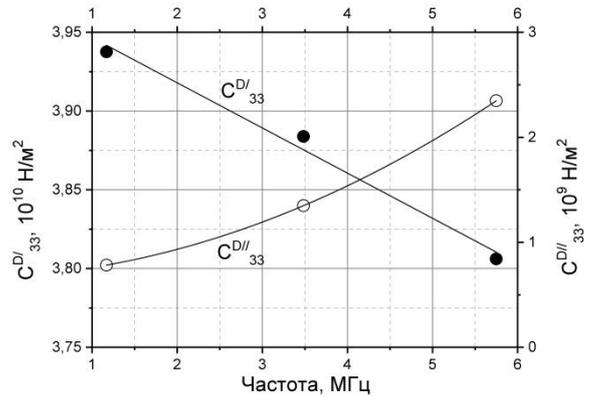


(б)

Рисунок 3.21 – Зависимости от частоты комплексного коэффициента электромеханической связи  $k_t$  (а) и модуля упругости  $C_{33}^D$  (б) пьезокерамического диска СПК системы ЦТС с пористостью 30%



(а)



(б)

Рисунок 3.22 – Зависимости от частоты комплексного коэффициента электромеханической связи  $k_t$  (а) и модуля упругости  $C_{33}^D$  (б) пьезокерамического диска СПК системы ЦТС с пористостью 37%

Как можно видеть из рисунков 3.18 – 3.22 поведение действительной части модуля упругости  $C_{33}^{D'}$  различно для плотной и пористой пьезокерамики системы ЦТС. Упругая дисперсия для плотной пьезокерамики носит нормальный характер –  $C_{33}^{D'}$  (и соответственно скорость звука  $V_t^D = \sqrt{C_{33}^{D'}/\rho}$ ) практически линейно увеличивается с частотой. Такое поведение обуславливается близким к квадратичному увеличением затухания резонансных колебаний с увеличением частоты ( $\alpha = \pi f(C_{33}^{D''}/C_{33}^{D'})$ ) и практически полностью определяется внутренним трением (диссипативные потери). Потери из-за рэлеевского рассеяния на зернах для исследованной сегнетомягкой керамики являются незначительными.

В отличие от плотной керамики,  $C_{33}^{D'}$  пористой СПК характерно аномальное поведение – с частотой  $C_{33}^{D'}$  линейно уменьшается. При этом, чем больше значение пористости у образца ЦТС, тем заметнее падение модуля упругости  $C_{33}^{D'}$ . В то же время поведение мнимой части модуля упругости для пористой пьезокерамики аналогично изменению  $C_{33}^{D''}$  для плотной пьезокерамики.

Частотные зависимости толщинного коэффициента электромеханической связи  $k_t$  для плотной и пористой СПК системы ЦТС также существенно отличаются. Быстрое увеличение действительной части  $k_t'$  для пористой керамики сменяется падением, а мнимая часть  $k_t''$  резко возрастает с частотой. При этом абсолютные значения действительной  $k_t'$  и мнимой  $k_t''$  частей коэффициента связи и их изменения для пористой СПК значительно выше, чем для плотной.

Такие аномалии упругих и электромеханических свойств пористой СПК системы ЦТС обусловлены изменением соотношения масштаба пространственной неоднородности трехмерного пьезокерамического каркаса и длины волны резонансных колебаний пьезоэлемента, приводящим к росту вклада мезоструктурных квазистержневых элементов, сформированных группами кристаллитов, ориентированных в определенных направлениях, в

ее комплексные характеристики с увеличением частоты [A5, A6, A8, A21 – A23, A25, A26].

Необходимо подчеркнуть, что эффективное значение коэффициента связи  $k_{eff.n}^2 = 8k_t^2 / ((2n + 1)\pi^2)$  измеряется на высших гармониках, и чем выше гармоника, тем резче падение этого значения [95]. Однако при анализе высших резонансов с использованием анализа PRAP значение коэффициента  $k_t$  соответствует основному резонансу, измеренному на частотах высших гармоник, то есть в общем случае коэффициент связи не должен изменяться с частотой в отсутствие электромеханической дисперсии.

Метод пьезоэлектрического резонансного анализа с использованием программы PRAP позволяет анализировать наблюдаемые резонансные спектры импеданса, проводимости или емкости и фазы пьезоэлектрических образцов в зависимости от частоты для определения диэлектрических, пьезоэлектрических и электромеханических свойств этих образцов. Для интерпретации (физического обоснования) полученных результатов анализа, а именно частотных зависимостей, следует принимать во внимание тот факт, что независимо от применяемого метода измерения, непосредственно определяемыми величинами на толщинных модах колебаний экспериментальных пьезокерамических образцов являются частоты  $f_p$  (параллельный резонанс) и  $f_s$  (последовательный резонанс).

Для нахождения значений коэффициента  $k_t$  и упругого модуля  $C_{33}^D$  применяются соотношения, связывающие частоты этих резонансов, номер гармоники  $n$  и плотность  $\rho$  экспериментальных пьезокерамических образцов толщиной  $t$  следующим образом:

$$k_t^2 = \frac{\pi f_s}{2f_p \operatorname{tg}\left(\frac{\pi f_s}{2f_p}\right)}, C_{33}^D = 4\rho f_p^2 \frac{t^2}{n^2}$$

Стоит отметить, что современные импеданс-анализаторы с высокоточными (микросекундной точности) частотными синтезаторами позволяют проводить прямые измерения антирезонансных частот.

Для определения значений коэффициента затухания  $\alpha(V_t^D)$  и скоростей звука  $V_t^D$  толщинных мод колебаний экспериментальных образцов СПК применяются выражения, связывающие комплексные представления модуля упругости  $C_{33}^D$ , заданную частоту  $\omega_0$  и плотность  $\rho$  этих образцов [А4, А19]:

$$\alpha(V_t^D) = \frac{C_{33}^{D'} \omega_0}{2C_{33}^{D'}}, V_t^D = \sqrt{C_{33}^{D'} / \rho}$$

То есть характер поведения упругого модуля  $C_{33}^D$  экспериментальных пористых образцов ЦТС - уменьшение с ростом частоты  $C_{33}^{D'}$  и увеличение  $C_{33}^{D''}$  – определяют в нашем случае зависимости затухания  $\alpha(V_t^D)$  и скорости звука  $V_t^D$  от частоты.

В общих представлениях Крамерса-Кронига, связывающих дисперсию  $dV(\omega)/d\omega$  фазовой скорости упругих волн и коэффициент затухания  $\alpha(\omega)$

$$\Delta V = V(\omega) - V_0 = \frac{2V_0^2}{\pi} \int_{\omega_0}^{\omega} \frac{\alpha(\omega')}{\omega'^2} d\omega',$$

$$\alpha(\omega) = \frac{\pi\omega^2}{2V_0^2} \frac{dV(\omega)}{d\omega},$$

скорость звука представлена как  $V(\omega) = V + \Delta V(\omega)$ . Так что сохраняются только члены порядка  $\Delta V(\omega)$  при условии, что  $\Delta V(\omega) \ll V_0$  [120], а это определяет нормальную дисперсию – увеличение затухания упругих волн, приводящее к увеличению скорости звука с ростом частоты.

Следовательно, уменьшения значений действительной части модуля упругости  $C_{33}^{D'}$  с частотой, наблюдаемые на рисунках 3.18 – 3.22, представляет собой аномальную дисперсию. В то же время рост значений мнимой части модуля упругости  $C_{33}^{D''}$  с частотой имеет характер нормальной дисперсии и объясняется квадратичным увеличением затухания резонансных колебаний, связанного с рэлеевским рассеянием на зернах.

Аномальный характер, присущий зависимостям от частоты для упругого модуля  $C_{33}^{D'}$  и скорости звука  $V_t^D$  нельзя описать с помощью обобщенных дисперсионных соотношений Крамерса-Кронига, а, значит, и объяснить в рамках общепринятых представлений.

Коэффициенты  $k_t$  и скорости звука  $V_t^D$  для толщинной моды колебаний тонкого диска, а также  $k_{33}$  и  $V_{33}^D$  продольных колебаний длинного стержня определяются следующим образом:  $V_t^D = \sqrt{C_{33}^{D'}/\rho}$ ,  $k_t = \sqrt{1 - C_{33}^E/C_{33}^D}$  и  $V_{33}^D = \sqrt{1/\rho \cdot S_{33}^{D'}}$ ,  $k_{33} = \sqrt{1 - S_{33}^D/S_{33}^E}$  соответственно. Таким образом, с увеличением частоты скорость звука  $V_t^D = \sqrt{C_{33}^{D'}/\rho}$  и коэффициент электромеханической связи  $k_t$  толщинной моды колебаний экспериментальных пористых СПК образцов ЦТС, измеренные на резонансах высших порядков, приближаются к значениям  $V_{33}^D = \sqrt{1/\rho \cdot S_{33}^{D'}}$  и  $k_{33}$ , характерным для пьезокерамического стержня (скорость  $V_{33}^D$  существенно ниже, а величина  $k_{33}$  намного выше значений  $V_t^D$  и  $k_t$  соответственно). Это и является причиной наблюдаемой нами аномальной дисперсии – уменьшение с ростом частоты значений упругого модуля  $C_{33}^{D'}$  и увеличение значений коэффициента  $k_t'$ .

В результате проведенных исследований пьезокерамики состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$  с относительной пористостью от 6% до 50% установлено [A5, A6, A8, A21 – A23, A25, A26], что основным фактором, определяющим электромеханические свойства СПК ЦТС является наличие мезоструктурных квазистержневых элементов жесткого пьезокерамического каркаса, сформированных группами кристаллитов, ориентированных в направлении толщины образца.

Результаты анализа экспериментальных частотных зависимостей комплексных характеристик пористой пьезокерамики состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$  позволили выявить области аномальной упругой и электромеханической дисперсии.

Установлено, что аномальная дисперсия упругих и электромеханических характеристик пористой пьезокерамики состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$  обусловлена изменением соотношения масштаба пространственной неоднородности трехмерного пьезокерамического каркаса и длины волны резонансных колебаний пьезоэлемента, приводящим к росту вклада мезоструктурных квазистержневых элементов в ее комплексные характеристики с увеличением частоты.

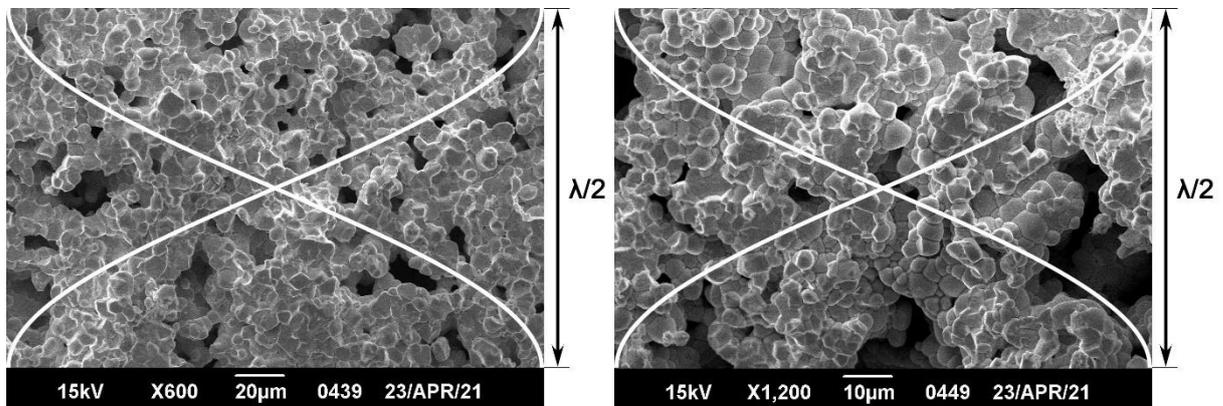


Рисунок 3.23 – Фрагменты микроструктуры пористой пьезокерамики, полученные при различном увеличении, с обозначением половины длины волны ( $\lambda/2$ ) резонансных колебаний различной частоты

Из схематической иллюстрации изменения масштаба пространственной неоднородности пористой пьезокерамики и длины волны резонансных колебаний с увеличением резонансной частоты полуволнового пьезоэлемента (рисунки 3.23 и 3.24) видно, что при повышении частоты резонансных колебаний (что эквивалентно уменьшению толщины полуволнового пьезоэлемента) изменяется соотношение длины волны и масштаба пространственной неоднородности трехмерного пьезокерамического каркаса. В результате чего квазистержневая структура пористой пьезокерамики становится более выраженной, что приводит к росту ее вклада в комплексные параметры пористой пьезокерамики ЦТС.

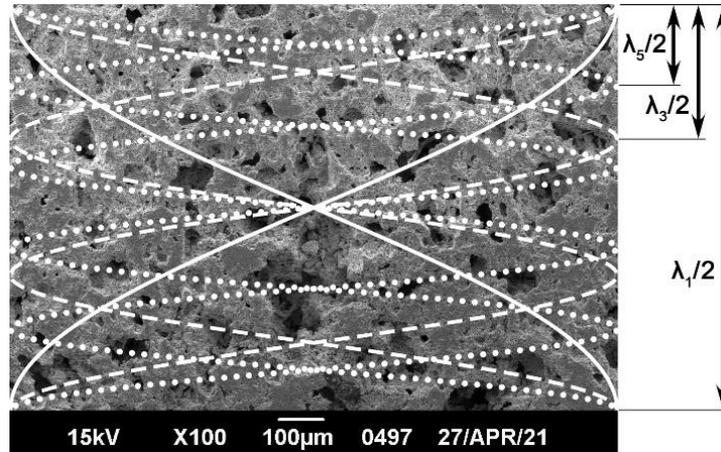


Рисунок 3.24 – Фрагмент микроструктуры пористой пьезокерамики с обозначением половины длины волны ( $\lambda/2$ ) высших резонансов толщинной моды колебаний пьезоэлемента

Результаты проведенных экспериментов показали наличие у пористой пьезокерамики состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1$  масс.%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  лучших по сравнению с плотной керамикой такого же состава значений электромеханических параметров, что позволило использовать ее в устройствах для неразрушающего контроля (НРК), в современных ультразвуковых приложениях медицинской терапии и диагностики различных заболеваний, в пьезоэлектрических обратноосмотических, ультра- и микрофильтрационных мембранах с улучшенной производительностью и др. [119, 121, A10, A11, A31, A32, A39, A40].

Результаты исследования пьезокерамики системы ЦТС с различной относительной пористостью  $p$  в интервале от 0% до 50%, приведенные выше, позволили сформулировать выносимые на защиту **третье** и **четвертое** научные положения:

3. Комплексные диэлектрические, упругие и электромеханические характеристики пористой сегнетопьезокерамики состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$  определяются микроструктурными особенностями жесткого пьезокерамического каркаса, а именно наличием мезоструктурных квазистержневых элементов, сформированных группами кристаллитов, ориентированных в определенных направлениях.

4. Аномальная дисперсия упругих и электромеханических характеристик пористой сегнетопьезокерамики состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$  обусловлена изменением соотношения масштаба пространственной неоднородности трехмерного пьезокерамического каркаса и длины волны резонансных колебаний пьезоэлемента, приводящим к росту вклада мезоструктурных квазистержневых элементов в ее комплексные характеристики с увеличением частоты.

#### 4 ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ГИСТЕРЕЗИС В ПЬЕЗОКЕРАМИКАХ СОСТАВА



Высокие значения пьезоэлектрических коэффициентов  $k_p$ ,  $d_{33}$  и  $d_{31}$  сегнетоэлектриков обуславливают большое количество пьезоэлектрических применений этих материалов, таких как: нано-, микро- и макроприводы, микропозиционеры, ультразвуковые двигатели, микрофоны, газовые воспламенители, акселерометры, датчики давления и т.д. Сегнетоэлектрические материалы также играют значительную роль в разработке различных электронных устройств [122], датчиков магнитного поля [123] и устройств памяти с произвольным доступом [124].

В сегнетоэлектриках взаимосвязь между приложенным полем и поляризацией описывается петлей гистерезиса (рис. 4.1), аналогичной той, которую демонстрируют ферромагнитные материалы, являющейся одной из важных характеристик этих материалов. В каждом случае процесс управления гистерезисом значительно облегчается, если известны его физические причины. Природа и механизмы пьезоэлектрического гистерезиса сложны и проявляются в различных формах. Изучение гистерезиса может дать ценную информацию о различных физических процессах, происходящих в сегнетоэлектрических материалах, например, таких как доменно-ориентационные процессы, движение и закрепление доменных стенок, упорядочение и природа дефектов, а также послужить мощным инструментом для понимания микроскопических процессов, происходящих в сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических монокристаллах, керамике и полимерах [125].

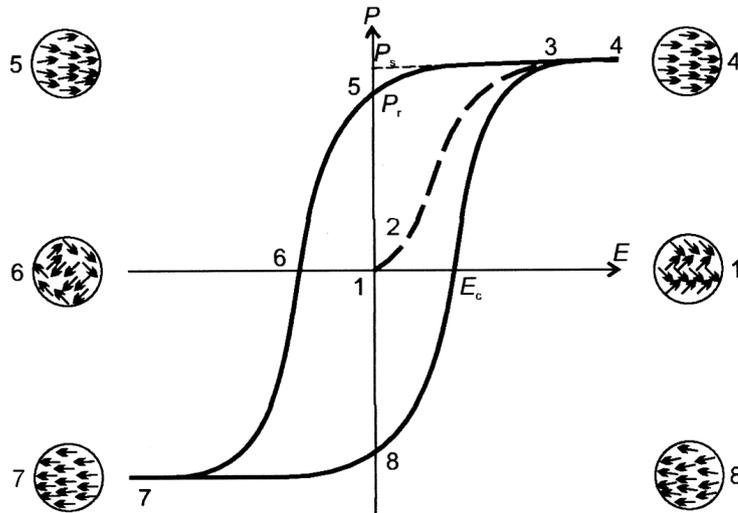


Рисунок 4.1 – Типичная петля гистерезиса сегнетоэлектрика

Приложение слабого электрического поля  $E$  к неполяризованному сегнетоэлектрику вызывает линейное и обратимое увеличение поляризации по мере увеличения поля. Наклон этого изменения соответствует начальной диэлектрической проницаемости материала. По мере увеличения поля  $E$  дальнейшее увеличение поляризации  $P$  является нелинейным, а при высоких значениях  $E$  изменение поляризации с увеличением поля невелико и приближается к значению насыщения. Значение поляризации при нулевом поле ( $E = 0$ ) показывает поляризацию насыщения  $P_s$ .

При отключении внешнего поля поляризация не падает до нуля, сохраняя остаточное значение, называемое остаточной поляризацией  $P_r$ . Чтобы изменить это значение, следует приложить поле  $E$  противоположного направления величиной, равной  $E_c$ , необходимой для деполяризации, которое называется коэрцитивным полем. Дальнейшее увеличение поля в отрицательном направлении приведет к переключению поляризации.

Гистерезисное поведение сегнетоэлектриков связано с их доменной структурой. Сегнетоэлектрик обладает областями с равномерной поляризацией, называемыми доменами. Внутри домена все диполи выровнены в одном направлении, отличающимся от направления соседней

области таким образом, что при нулевом приложенном поле макроскопическая поляризация материала равна нулю. Домены разделены доменными стенками, которые обычно имеют размеры от 1 до 2 межатомных расстояний. Для материалов с тетрагональной симметрией направление поляризации между доменами может образовывать  $180^\circ$  или  $90^\circ$  углы.

Слабое приложенное электрическое поле (рисунок 4.1, 1) недостаточно для переключения доменов, поэтому сегнетоэлектрик будет вести себя как линейный диэлектрик. По мере увеличения приложенного электрического поля ряд доменов, которые имеют поляризацию, противоположную направлению поля, будут переключаться, и поляризация будет быстро увеличиваться до тех пор, пока все домены не выровняются в направлении приложенного поля. В конечном счете, области максимального приложенного поля будут представлять собой монодомен (рисунок 4.1, 4).

Далее, при уменьшении подаваемого поля поляризация уменьшается, но не возвращается в нуль. Поле становится равным нулю, когда большинство или все домены становятся выровненными вдоль направления подаваемого напряжения, и сегнетоэлектрик будет демонстрировать остаточную поляризацию  $P_r$  (рисунок 4.1, 5). Обычно значение  $P_r$  ниже значения поляризации насыщения  $P_s$ , поскольку некоторые из доменов повторно принимают свою первоначальную ориентацию (см. рисунок 4.1, 4). Процесс переключения всех доменов называется поляризацией.

Остаточная поляризация  $P_r$  в сегнетоэлектрике не может быть устранена до тех пор, пока приложенное в противоположном направлении поле не достигнет значения коэрцитивного поля  $E_C$  (рисунок 4.1, 6). Дальнейшее увеличение поля в этом направлении приводит к полному выравниванию (ориентации) диполей в этом направлении (рисунок 4.1, 7). Повторное изменение направления поля завершает цикл гистерезиса [2].

Гистерезис возникает из-за движения доменных стенок в сегнетоэлектрическом материале. Если к сегнетоэлектрическому материалу приложено внешнее электрическое поле, домены, благоприятно

ориентированные по отношению к приложенному полю, будут расти за счет движения других, менее благоприятно ориентированных доменов [126]. С другой стороны, в реальных сегнетоэлектриках присутствуют дефекты решетки, такие как вакансии, междоузлия, пары положительно и отрицательно заряженных дефектов и дислокации. Эти дефекты взаимодействуют с доменными стенками с определенной силой, которая является результатом случайного расположения дефектов решетки, заставляя их смещаться в момент приложения электрического поля.

Если происходят небольшие смещения, то сила взаимодействия с доменными стенками является линейной функцией смещения, что характерно для обратимого процесса. Однако если смещения доменных стенок большие, то даже при уменьшении прилагаемой силы до нуля доменная стенка не вернется в исходное положение – наблюдается гистерезис. Таким образом, процессы, возникающие при малых смещениях, обратимы, а при больших – необратимы [126].

Модель случайно распределенных препятствий, взаимодействующих с доменными стенками, дает возможность интерпретировать измерения большой амплитуды в сегнетоэлектрических материалах с точки зрения прочности и концентрации дефектов, присутствующих в материале. Природа дефектов на данный момент не очень хорошо известна. Например, интерпретация измерений Хагемана на  $\text{BaTiO}_3$ , легированном железом [127], показывает, что примеси, растворенные в  $\text{BaTiO}_3$ , могут выступать в качестве препятствий. Признание дефектов препятствием для движения доменных стенок и их влияние на петлю гистерезиса, в частности на начальную диэлектрическую проницаемость, придает новый стимул для изучения функциональных материалов.

Начальная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_i$ , измеряемая при малых возбуждающих электрических полях, является характеристикой обратимого процесса. С другой стороны, постоянная Рэлея  $\nu$ , измеренная при увеличении переменного поля, является мерой необратимого процесса. Постоянная Рэлея

измеряется при приложенных электрических полях, которые меньше коэрцитивного поля  $E_C$ . По мере приближения прилагаемого поля к  $E_C$  доменные стенки начинают перемещаться на большие расстояния. Среднее смещение приближается к среднему расстоянию между доменными стенками в сегнетоэлектрике. Следовательно, коэрцитивное поле определяется как среднее значение из наибольших максимумов, наблюдаемых в интервале, примерно равном расстоянию между доменными стенками.

По мере того, как приложенное поле начинает превышать значение коэрцитивного поля, все больше и больше доменных стенок будет вытесняться из сегнетоэлектрического материала. При самых высоких полях материал (по крайней мере, в идеале) полностью свободен от доменных стенок, а изменения величины поляризации  $P$  определяются диэлектрической проницаемостью. Эта часть петли гистерезиса обратима. Однако эта обратимость обусловлена уже процессами, отличными от движения доменных стенок.

При малых полях вплоть до предельного поля  $E_R$ , меньших коэрцитивного поля  $E_C$ , гистерезис может быть описан петлей Рэлея, состоящей из двух параболических ветвей:

$$D = \varepsilon_0(\varepsilon_i + vE_R)E \pm \varepsilon_0 \frac{v}{2}(E^2 - E_R^2).$$

Это квадратичное уравнение включает как обратимые, так и необратимые процессы. Положительный знак относится к восходящей ветви, а отрицательный знак относится к падающей ветви петли Рэлея.

В основном экспериментальные исследования пьезоэлектрического и сегнетоэлектрического гистерезиса проводятся при подаче периодического сигнала постоянной амплитуды, за немногими исключениями – при исследованиях сегнетоэлектрического переключения в актюаторах [128, 129]. Поэтому наиболее часто используемый подход к описанию гистерезиса в

сегнетоэлектриках и пьезоэлектриках основан на петлеобразовании и фазовом угле. Этот подход, хотя и ограниченный, тем не менее, может дать богатую информацию о различных гистерезисных процессах в сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических материалах.

Поскольку имеется мало подробной информации о том, как выполнять и интерпретировать измерения петли  $P$ - $E$  (поле – поляризация), существует тенденция рассматривать измерение как нечто очень сложное. На самом деле метод удивительно прост, а из измерений можно получить много ценной информации, которую могут применять все пользователи пьезоэлектрической керамики [130].

Петля  $P$ - $E$  зависимости поляризации  $P$  (или заряда) от приложенного на заданной частоте поля  $E$  для различных устройств выглядит по-разному. Так, например, график  $P$ - $E$  линейного конденсатора без потерь – прямая линия с градиентом, пропорциональным емкости устройства (рисунок 4.2).

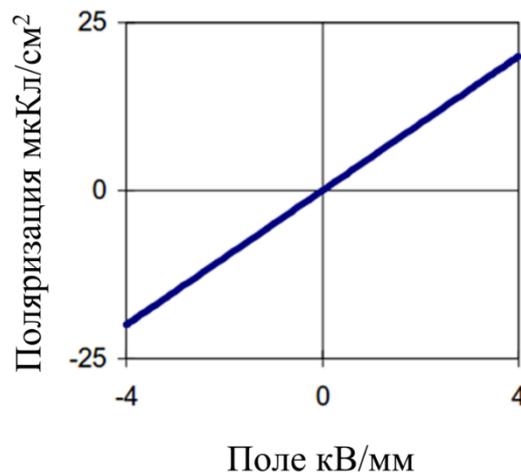


Рисунок 4.2 – Идеальный линейный отклик конденсатора

Это обусловлено тем, что напряжение и заряд в линейном конденсаторе без потерь находятся в фазе. Петля  $P$ - $E$  идеального резистора, у которого напряжение и ток по фазе совпадают, представляет собой круг или овал с центром в точке  $O$  начала координат (рисунок 4.3).

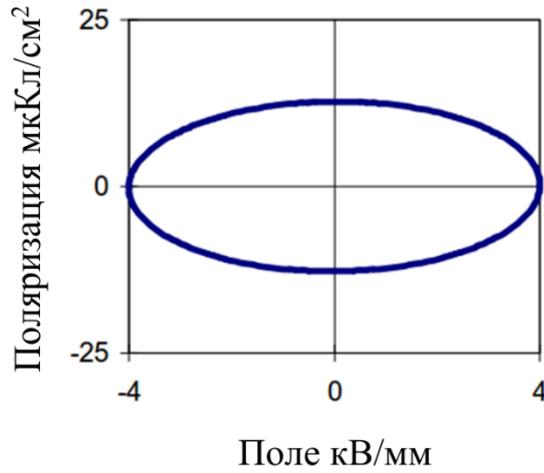


Рисунок 4.3 – Идеальный отклик резистора

Для конденсатора с потерями характерна петля  $P$ - $E$ , похожая на сигару (рисунок 4.4), внутренняя площадь которой пропорциональна тангенсу угла потерь устройства, а наклон пропорционален емкости.

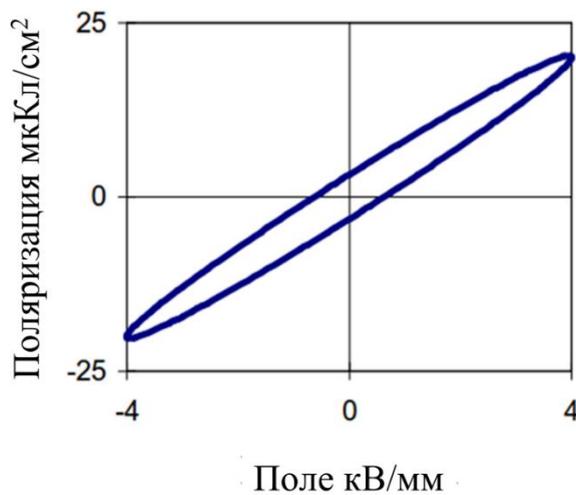


Рисунок 4.4 – Отклик конденсатора с потерями

Если теперь мы рассмотрим менее идеальные устройства, такие как нелинейные сегнетоэлектрические материалы, то получим петлю  $P$ - $E$ , изображенную на рисунке 4.5.

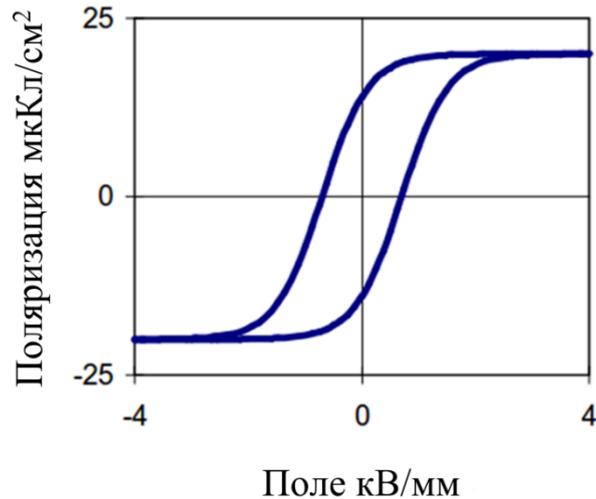


Рисунок 4.5 – Нелинейный сегнетоэлектрический отклик

Природа пьезоэлектрических материалов такова, что изменение их состояния поляризации связано с пьезоэлектрической деформацией, которая является наиболее используемой функциональной реакцией материала. В то время, когда были впервые разработаны системы измерения  $P$ - $E$  петель, одновременное измерение деформации ( $S$ ) было затруднено из-за ограниченной доступности методов сбора данных и чувствительных методов измерения деформации. В последнее время, благодаря современному компьютерному сбору данных и множеству высокочувствительных устройств для измерения смещения, более распространено измерение петель поле-деформация ( $S$ - $E$ ), а также одновременное измерение поле-поляризация-деформация ( $P$ - $S$ - $E$ ) [130].

Стандарт IEEE 180 [131] определяет несколько контрольных точек на кривой, которые позволяют проводить численное сравнение материалов: коэрцитивное поле  $E_C$ , остаточная поляризация  $P_r$  и поляризация насыщения  $P_s$ . Эти параметры интересны производителям материалов, так как они дают представление об условиях использования поляризованной керамики, а также помогают лучше понять поведение материала. Но поскольку стандарт

— это всего лишь определение элементов для процедуры получения  $P$ - $E$  петли, он не очень точен.

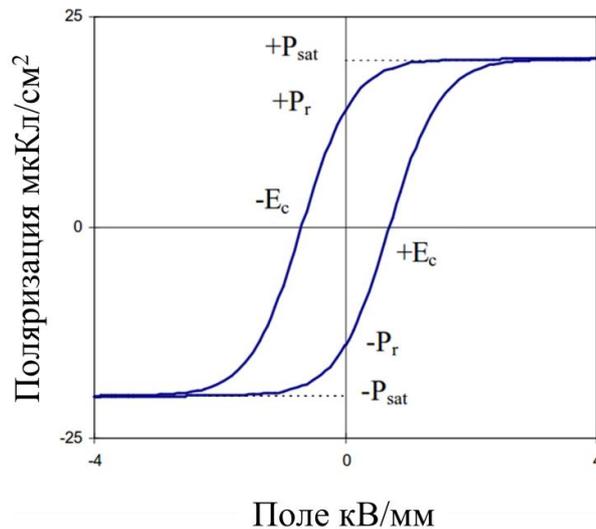


Рисунок 4.6 – Петля  $P$ - $E$  зависимости поляризации  $P$  от приложенного на заданной частоте поля  $E$  сегнетоэлектрического материала

Из качественного взгляда на контур  $P$ - $E$  (рисунок 4.6) можно увидеть степень нелинейности поведения материала: при низких полях петля  $P$ - $E$  будет напоминать петлю на рисунке 4.4 для конденсатора с потерями, но петли начнут раскрываться только при гораздо более высоких полях возбуждения по мере приближения к насыщению (см. рисунок 4.5). Поляризация связана с деформацией, и поскольку небольшие смещения измерять сложнее, чем малые токи, то  $P$ - $E$  петля может помочь в измерении смещения [132].

На рисунке 4.7 показан пример совершенной петли (петли-бабочки) гистерезиса  $S$ - $E$  – деформация – электрическое поле, присущей (помимо гистерезисной петли  $P$ - $E$ ) сегнетоэлектрическим материалам. Вид гистерезиса  $S$ - $E$  обусловлен несколькими факторами: процессами переключения и движения доменных стенок, а также обратным пьезоэффектом, свойственным кристаллической решетке.

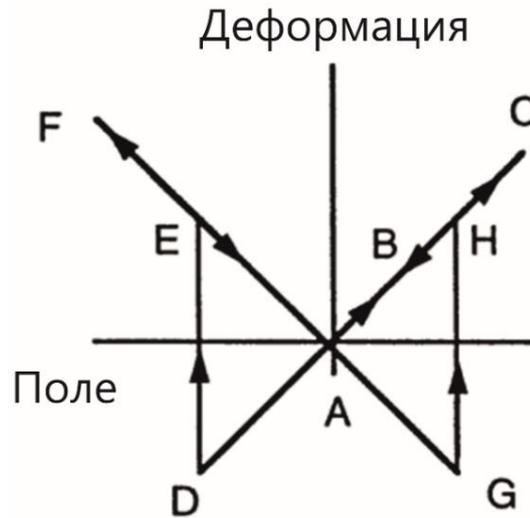


Рисунок 4.7 – Совершенная  $S$ - $E$  петля-бабочка гистерезиса сегнетоэлектрического материала

Для описания этой петли рассмотрим в качестве примера монокристалл  $\text{PbTiO}_3$ , предполагая также, что поляризация может мгновенно переключаться на  $180^\circ$ . При нулевом поле деформация  $S$  кристалла равна нулю (точка  $A$  на рисунке 4.7). По мере увеличения прилагаемого в направлении остаточной поляризации поля кристалл расширяется за счет пьезоэлектрического эффекта в соответствии с уравнением  $x_{ij} = d_{kij}E_k = d_{ijk}^t E_k$  и деформация следует по линии  $A$ - $B$ - $C$ . Процесс расширения продолжается до точки  $C$  – точки максимального электрического поля. Затем начинается процесс сужения (линия  $C$ - $A$ ) в направлении, обратном направлению поляризации  $P_S$  до точки  $A$ , в котором деформация принимает нулевое значение.

Деформационные процессы продолжаются в обратном порядке при подаче отрицательного поля, противоположном по направлению  $P_S$ : кристалл сперва сужается, что демонстрирует линия  $A$ - $D$  рисунка 4.7, согласно соотношению  $x_{ij} = d_{kij}E_k = d_{ijk}^t E_k$ . Далее в точке максимального отрицательного значения поля (точка  $D$ ) происходит переключение поляризации на положительную, сонаправленную с поляризацией  $P_S$  (линия

D-E) и кристалл начинает расширяться вплоть до точки F максимального отрицательного значения подаваемого напряжения. А далее с уменьшением подаваемого напряжения начинается очередной процесс сужения кристалла до нулевого значения деформации (линия F-A). Следующее переключение направления поляризации и процессы сужения и расширения происходят аналогично (линии A-G и G-H).

Из рисунка 4.7 видно, что зависимость деформации от подаваемого поля (петля  $S-E$ ) носит линейный характер, кроме точек, в которых происходит переключение поляризации (D и G), что говорит о пьезоэлектрической природе деформации в сегнетоэлектрике.

Движение стенок и переключение доменов, отличных от  $180^0$ , может привести к значительному изменению размеров образца в дополнение к чисто пьезоэлектрическому отклику материала внутри каждого домена [133], поэтому в реальных кристаллах зависимость деформации от подаваемого поля  $S-E$  имеет более сложный характер. Вклад в деформацию от переключения и движения доменных стенок, отличных от  $180^0$ , может быть сравним с пьезоэлектрически индуцированной деформацией, что было экспериментально показано в [134] путем сравнения полной деформации, индуцированной электрическим полем, и деформации, вызванной переключением  $90^0$ -ых доменных стенок в керамике на основе  $Pb(Zr,Ti)O_3$ .

Скачок от одной ориентации поляризации к другой в реальных материалах менее внезапный, чем это схематически показано на рисунке 4.7, потому что коэрцитивное поле  $E_C$  для разных доменов может различаться. При циклировании поля может наблюдаться остаточная деформация [135] при нулевом поле, если часть доменов не переключится в исходное положение.

Насыщенная негистерезисная линейная часть зависимости напряжение-поле  $S-E$  во многих экспериментах может даже не наблюдаться, потому что однодоменное состояние не может быть достигнуто даже при очень сильных полях. С другой стороны, вклад в деформацию от движения доменных стенок

сильно нелинейный и гистерезисный, и именно эта часть зависимости  $S-E$  чаще всего наблюдается экспериментально.

Измерение петель поле – деформация  $S-E$ , очевидно, важно для приводных приложений (актюаторов). Наклон контура  $S-E$  представляет собой пьезоэлектрический коэффициент  $d_{33}$ , один из наиболее важных конструктивных параметров для применений в исполнительных механизмах. Поведение многих пьезоэлектрических материалов по отношению к приложенному полю сильно нелинейно и это явление можно изучить с помощью измерения петли  $S-E$ .

Петля  $S-E$  также отображает величину гистерезиса выходной деформации, что важно при использовании материалов для устройств точного позиционирования. Измерение петель  $S-E$  также позволяет исследовать возникновение сильной нелинейности деформации – появление петли «бабочки».

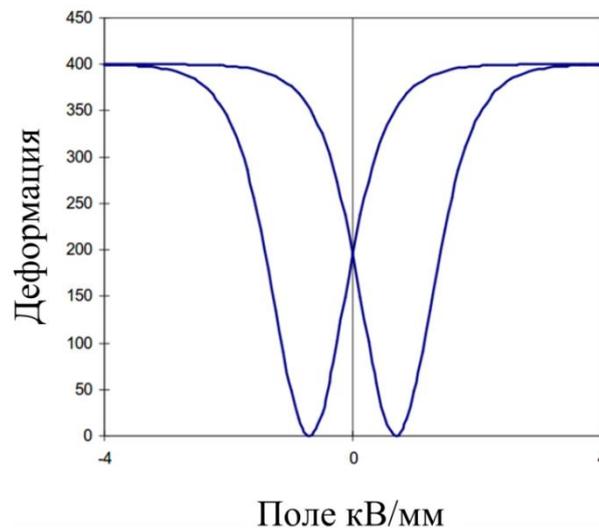


Рисунок 4.8 – Схематическое изображение  $S-E$  петли «бабочки»

Эта схема (рисунок 4.8) получена путем возведения в квадрат данных поляризации рисунка 4.6, так как деформация часто (но не всегда) пропорциональна квадрату поляризации.

Количественная оценка петли  $P-E$  дает возможность получить информацию о потерях и емкости устройств на разных частотах и в сильных полях, необходимую для настройки приводов и определения эффекта самонагрева компонентов. Для некоторых приложений, таких как тонкопленочные сегнетоэлектрические запоминающие устройства, количественная оценка  $P-E$  петли дает возможность рассчитать параметры возбуждения материала. А исследование петли  $S-E$  помогает количественно оценить гистерезис, фактически представляющий собой оценку механических потерь в материале.

Используемые методы для измерения петель гистерезиса разрабатывались на протяжении многих лет с учетом достижений в области электронного оборудования и программного обеспечения. Наиболее часто цитируемый метод измерения петли гистерезиса основан на статье Сойера и Тауэра [136], которая включала некоторые основополагающие измерения сегнетовой соли. Поле, приложенное к образцу, ослаблялось резистивным делителем, а ток интегрировался в заряд благодаря большому конденсатору, включенному последовательно с образцом. Напряжения подавались на оси  $X$  и  $Y$  осциллографа для создания петли  $P-E$ . Численный анализ был затруднителен, так как он проводился с фотографий экрана осциллографа.

Диамантом и др. [137] через несколько лет модифицировали схему Сойера и Тауэра, добавив в нее переменные емкостные и резистивные компоненты. Такая методика впоследствии широко использовалась, но результаты измерений были ненадежными, так как корректировка переменных величин в методике оставалась субъективной.

Появление интегральных схем позволило усовершенствовать метод измерения заряда [138], а внедрение примерно в это же время микропроцессоров позволило упростить процесс сбора и контроля данных [139].

В последнее время было предложено несколько инновационных подходов к измерению петель  $P$ - $E$ . Например, Диккенс и др. [140] использовали нестандартное управляющее поле для изоляции нелинейных компонентов. А Диас и Дас-Гупта [141] предложили использовать три номинальных образца для отдельных измерений биполярного, положительного и отрицательного монополярных полей.

Следует отметить, что тщательное теоретическое рассмотрение пьезоэлектрического гистерезиса, к сожалению, еще отсутствует, а число экспериментальных работ, посвященных этому предмету с физической точки зрения, весьма ограничено. Благодаря недавним исследованиям в области сегнетоэлектрических запоминающих устройств, а также новые методы, позволяющие изучать доменно-ориентационные и релаксационные процессы, происходящие в пьезокерамике при воздействии слабыми электрическими полями, понимание сегнетоэлектрического гистерезиса значительно улучшилось.

В данном Разделе диссертации приведены результаты исследования процессов переключения и сегнетоэлектрического гистерезиса, а также доменно-ориентационных и релаксационных процессов в пористых и плотных СПК на основе ТР системы ЦТС в слабых и сильных электрических полях [A33 – A38].

Для исследований процессов переключения сегнетоэлектрических образцов в области сильных полей были использованы система электромеханических измерений (STEPV) и метод электромеханической характеристики сегнетоэлектрических материалов (STEP) [51]. Программное обеспечение STEP [54, 55, 142], подробно описанное в Разделе 1 настоящей работы, допускает проведение одновременных измерений и анализ петель  $P$ - $E$  и  $S$ - $E$  с использованием стандартных и модифицированных моделей, применяемых для описания сегнетоматериалов.

Для исследования релаксационных процессов и доменно-ориентационных явлений в области слабых полей применялся метод анализа пьезорезонансных спектров [50, А3, А15 – А18], позволяющий проводить измерения комплексных характеристик СПК и их зависимости при внешнем воздействии полем с высокой точностью.

Теория и особенности практического использования метода импедансной спектроскопии для анализа различных мод колебаний пьезоэлектрических элементов, а также определения полных наборов комплексных параметров СПК подробно описаны в Разделе 1 настоящей диссертации.

#### 4.1 Доменно-ориентационные и релаксационные процессы в пьезокерамиках состава $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$ в области слабых электрических полей

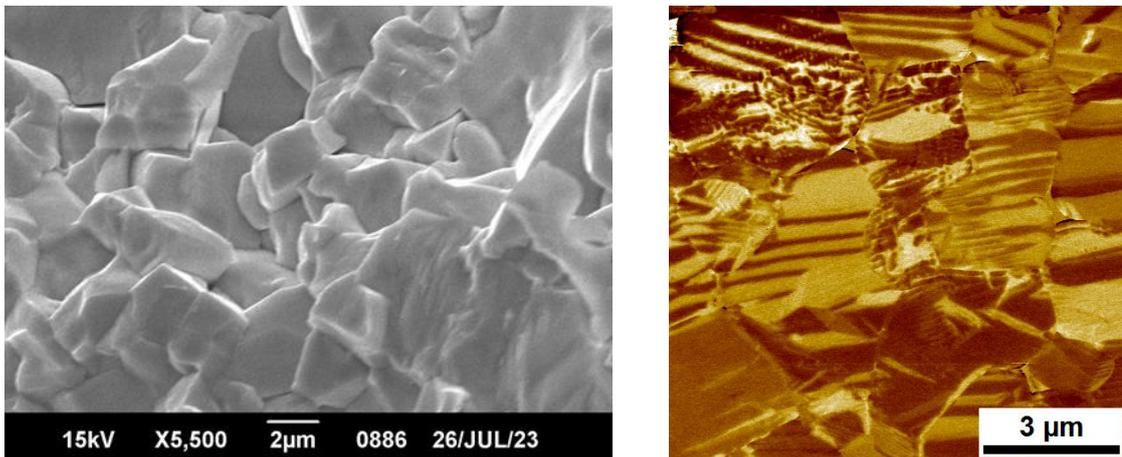
Объектом исследований была выбрана СПК на основе ТР системы ЦТС состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$ , принадлежащая тетрагональной границе области морфотропного фазового перехода, для которой характерно наличие тетрагональных  $180^\circ$ -ных и  $90^\circ$ -ных доменов. Считается, что в процессе поляризации все  $180^\circ$ -ные доменные ориентации полностью реализуются [145]. Способы получения и результаты микроструктурных исследований, а также электрофизические параметры пьезокерамики ЦТС приведены в Разделе 3 настоящей работы.

Для экспериментов использовались тонкие диски толщиной 0.2 - 0.3 мм и диаметром 6 – 12 мм из пьезокерамики, полученной обычным спеканием. Предварительно экспериментальные образцы поляризовались на воздухе путем приложения к серебряным электродам постоянного электрического поля ( $\sim 1$  кВ/мм) с одновременным нагревом выше температуры Кюри ( $\sim 340^\circ\text{C}$ ) и последующем охлаждении пьезоэлементов под полем до комнатной температуры.

Последовательные прецизионные измерения и анализ пьезорезонансных спектров стандартных мод колебаний тонких пьезокерамических дисковых образцов при воздействии слабым электрическим полем, меньшим  $E_C$ , осуществлялись с помощью импеданс-анализатора Agilent 4294A с интегрированным модулем постоянного напряжения ( $\pm 40$  В).

Для получения импедансных спектров экспериментальных образцов в режиме временного (time scan) и полевого (bias scan) сканирования в постоянном электрическом поле использовался модуль сбора данных PRAP. Шаг изменения постоянного напряжения и число циклов были установлены равными 20 В и 5 соответственно. Время выборки импедансных спектров составляло 3 секунды.

#### 4.1.1 Полевые и временные зависимости комплексных параметров пьезокерамики системы ЦТС для толщинной моды колебаний экспериментальных образцов



(a)

(б)

Рисунок 4.9 – Микрофотографии зеренной (а) и доменной (б) структуры экспериментального образца СПК состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1$  масс. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$

Микрофотографии зеренной и доменной структуры пьезокерамики состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$  (рисунок 4.9), полученные с помощью электронного микроскопа и СМПО, демонстрируют скол пьезокерамического диска в направлении приложения поляризующего поля.

С помощью программы PRAP проводилась обработка импедансных спектров (частотная зависимость импеданса и фазы) и последовательные измерения с заданным временем дискретизации, что дало возможность получить полевые и временные зависимости комплексных параметров пьезокерамических дисков (толщина – 0.25 мм, диаметр – 12 мм) на толщинной моде колебаний (рисунок 4.10). Теория и метод анализа резонансных спектров для толщинной моды колебаний описаны в Разделе 1 настоящей диссертации.

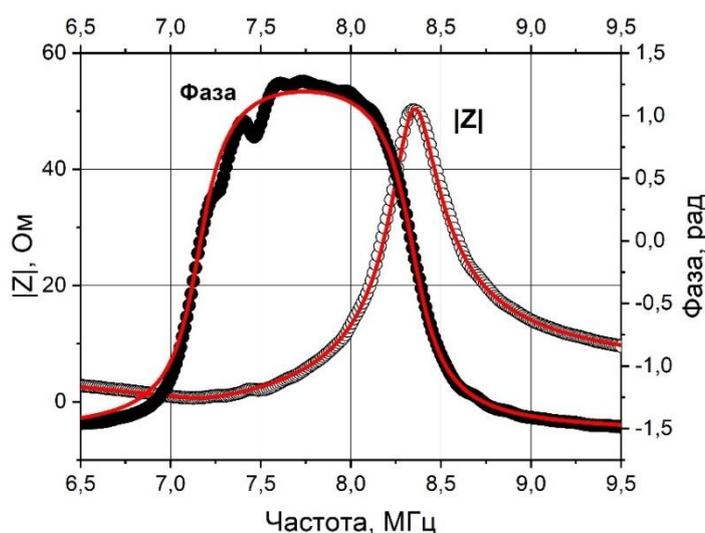
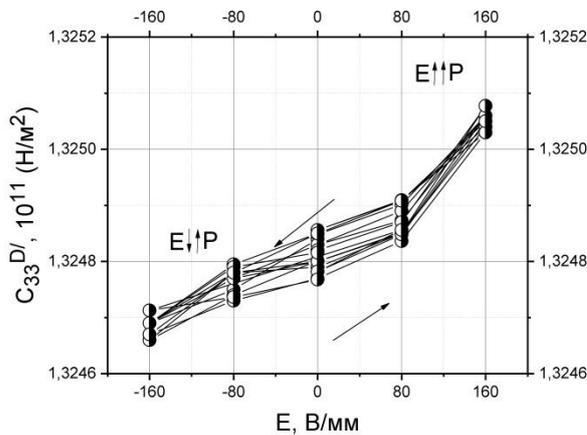


Рисунок 4.10 – Экспериментальный импедансный спектр дискового образца СПК состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$ , аппроксимированный PRAP

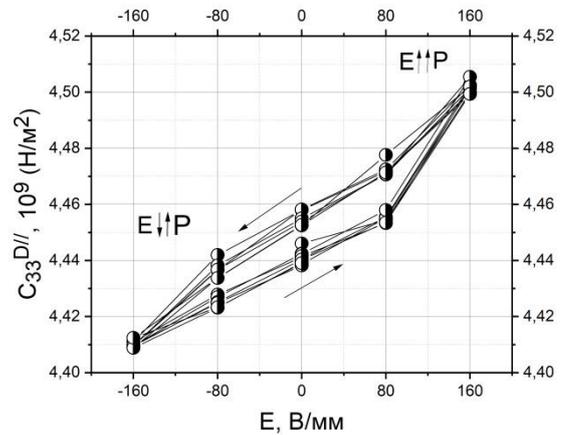
Были измерены и табулированы (таблица 4.1), полученные с использованием анализа пьезорезонансных спектров, наборы комплексных параметров пьезокерамики состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$ .

Таблица 4.1 – Комплексные электромеханические параметры СПК состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$ , измеренные при постоянном поле  $E = 0$  на резонансной частоте 7.2 МГц

Коэффициент электромеханической связи		Диэлектрическая проницаемость	
$k_t'$	$k_t''$	$\epsilon_{33}^{S'}$	$\epsilon_{33}^{S''}$
0.56	0.002	$6.67 \cdot 10^{-9}$	$0.018 \cdot 10^{-9}$
Упругие модули			
$C_{33}^{D'}$ (Н/м <sup>2</sup> )	$C_{33}^{D''}$ (Н/м <sup>2</sup> )	$C_{33}^{E'}$ (Н/м <sup>2</sup> )	$C_{33}^{E''}$ (Н/м <sup>2</sup> )
$183.2 \cdot 10^9$	$4.45 \cdot 10^9$	$91.2 \cdot 10^9$	$3.33 \cdot 10^9$
Пьезоэлектрические константы			
$e'_{33}$ (Кл/м <sup>2</sup> )	$e''_{33}$ (Кл/м <sup>2</sup> )	$h'_{33}$ (В/м)	$h''_{33}$ (В/м)
16.6	0.25	$24.9 \cdot 10^8$	$0.301 \cdot 10^8$



(а)



(б)

Рисунок 4.11 – Зависимости от постоянного поля  $E$  действительной (а) и мнимой (б) частей упругого модуля  $C_{33}^D$  в области слабых полей ( $E \ll E_C$ ), полученные в результате изучения последовательных спектров импеданса экспериментальных СПК элементов состава



Дополнительная поляризация экспериментального образца при положительном подаваемом напряжении (направления поляризации  $P$  и поля  $E$  совпадают) способствует увеличению значений  $C_{33}^{D'}$  и  $C_{33}^{D''}$  (рисунок 4.11) в силу обратимых смещений  $90^\circ$ -ных доменных стенок, приводящих к

увеличению остаточной поляризации (для исследуемой СПК  $C_{11} > C_{33}$ ) и росту затухания в результате взаимодействия резонансных колебаний пьезоэлемента с неоднородными механическими напряжениями и движущимися  $90^\circ$ -ными доменными стенками [А33].

При отрицательных значениях  $E$  направления поляризации  $P$  и поля  $E$  противоположны. Уменьшение  $C_{33}^{D'}$  и  $C_{33}^{D''}$  в этом случае является следствием деполяризации СПК, вызванной обратимыми смещениями  $90^\circ$ -ных доменных стенок, приводящих к снятию механических напряжений в образце.

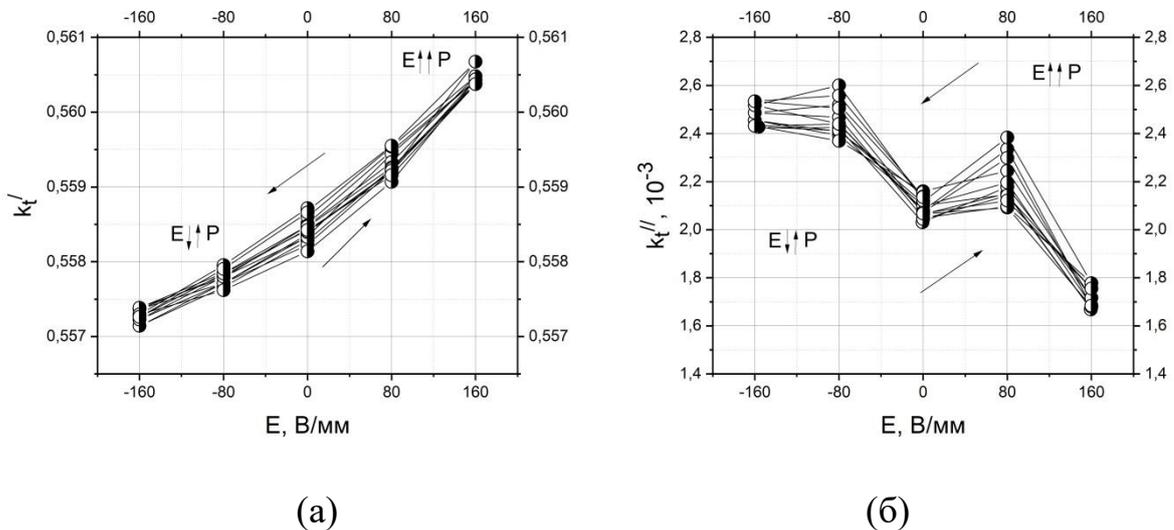


Рисунок 4.12 – Графики зависимостей действительной  $k_t'$  (а) и мнимой  $k_t''$  (б) частей коэффициента электромеханической связи в области слабых полей ( $E \ll E_C$ ) экспериментальных СПК элементов состава  $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3 + 1 \text{ масс. \% } Nb_2O_5$  от постоянного электрического поля  $E$

Дополнительная поляризация образца СПК при совпадающих направлениях  $E$  и  $P$  приводит к росту значений  $k_t'$  (рисунок 4.12, а) и уменьшению  $k_t''$  (рисунок 4.12, б), связанным с увеличением остаточной поляризации и снижением электромеханического взаимодействия доменов в результате обратимых смещений  $90^\circ$ -ных доменных стенок. Частичная деполяризация образца СПК при противоположных направлениях  $E$  и  $P$

приводит к уменьшению значений  $k'_t$  и росту  $k''_t$ , что обусловлено ослаблением механических напряжений в пьезокерамике вследствие ее частичной деполяризации за счет обратимых смещений  $90^\circ$ -ых доменных стенок [A33 – A35].

Наблюдаемые полевые зависимости комплексных характеристик (см. рисунки 4.11, 4.12) СПК ЦТС обусловлены, в основном, процессами обратимых смещений  $90^\circ$ -ных доменных стенок и миграцией носителей объемного заряда [143, 144].

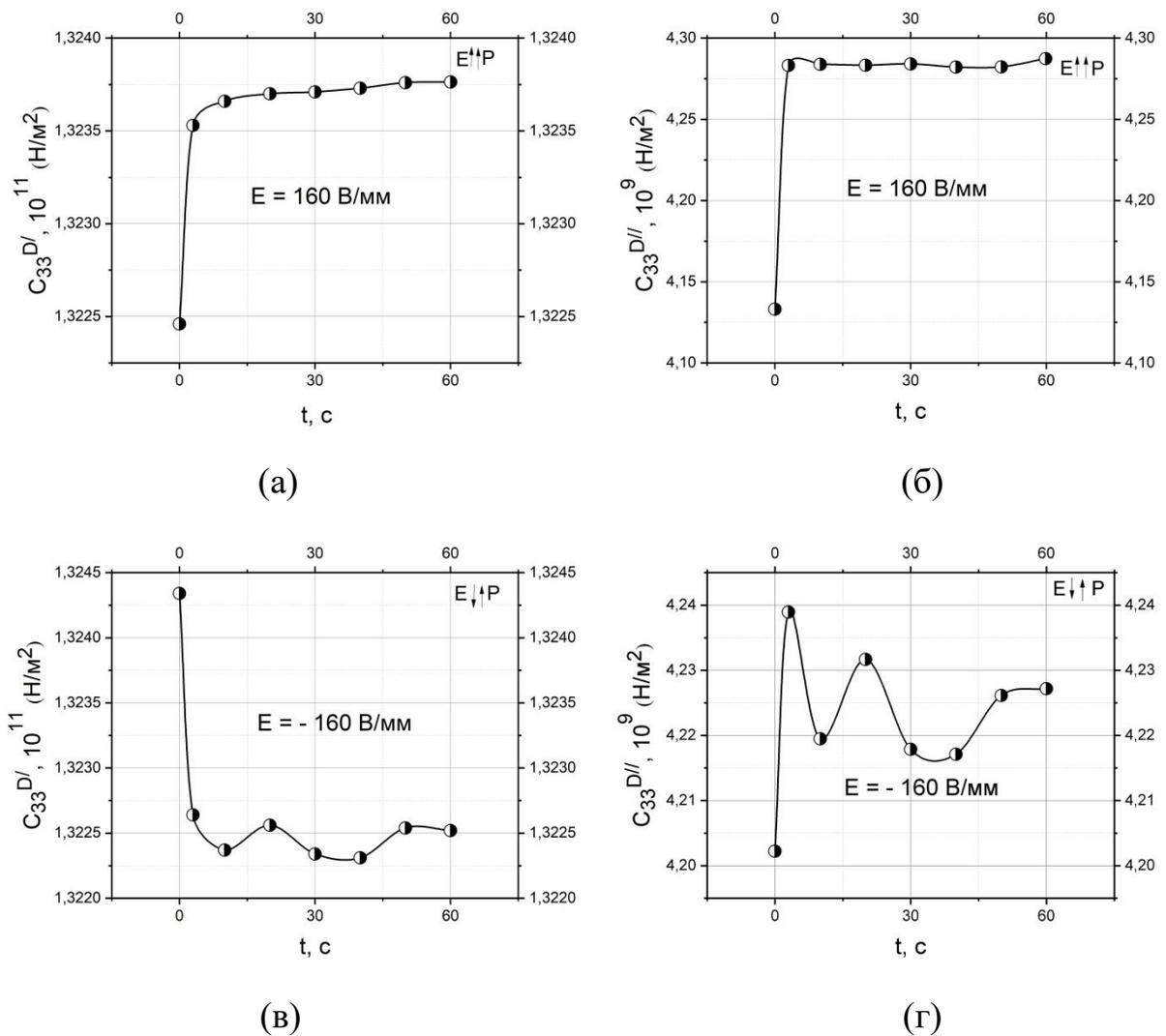


Рисунок 4.13 – Экспериментальные временные зависимости модуля упругости  $C_{33}^D$  экспериментального СПК элемента состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1$  масс. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  при приложенном поле  $E = 160$  В/мм (а, б) и  $E = -160$  В/мм (в, г)

Для описания переходных процессов и релаксационных явлений в пьезокерамике ЦТС при воздействии слабым постоянным электрическим полем, в том числе обусловленных процессами релаксации объемного заряда, были проанализированы временные зависимости комплексных параметров СПК ЦТС (рисунки 4.13, 4.14).

Приложение положительного постоянного поля  $E$  приводит к резкому увеличению действительной части модуля упругости  $C_{33}^{D'}$  приблизительно в течение 3 секунд вследствие дополнительной поляризации пьезокерамики с последующей стабилизацией на достигнутом уровне (см. рисунок 4.13, а).

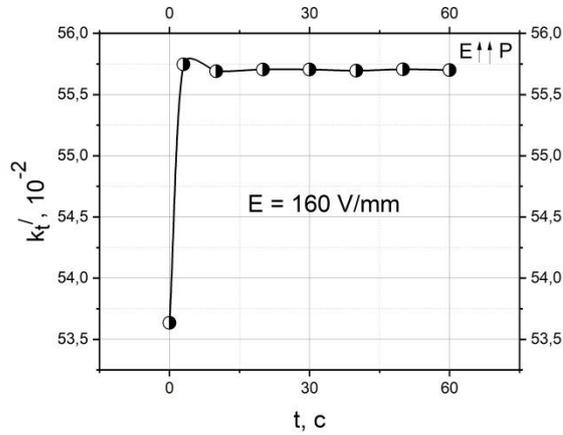
Такое поведение вызвано реализацией всех возможных для данного поля обратимых смещений  $90^\circ$ -ных доменных стенок и их закреплением носителями объемного заряда, что препятствует дальнейшей поляризации.

Соответствующий рост и стабилизация мнимой части упругого модуля  $C_{33}^{D''}$ , наблюдаемые на рисунке 4.13, б, происходит из-за возникновения механических напряжений в результате обратимых смещений  $90^\circ$ -ных доменных стенок, их закрепления и экранирования приложенного поля носителями объемного заряда.

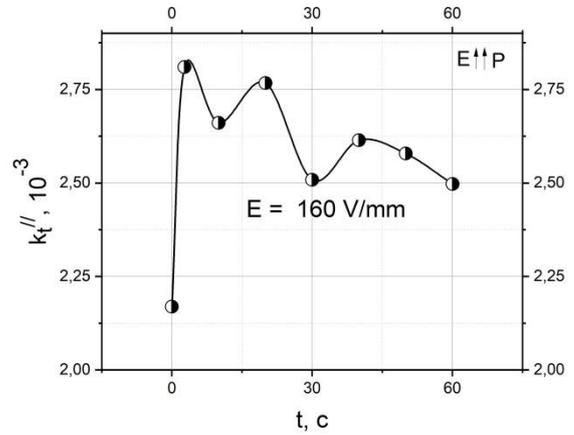
Приложение поля  $E$  противоположного направления приводит к резкому падению значений  $C_{33}^{D'}$  (см. рисунок 4.13, в), вызванному процессом деполяризации керамики, и последующей релаксацией  $C_{33}^{D'}$  к установившемуся значению вследствие экранирования носителями объемного заряда приложенного электрического поля  $E$  и закрепления доменных стенок.

Одновременно с падением значений  $C_{33}^{D'}$  происходят осциллирующие изменения его мнимой части  $C_{33}^{D''}$  (см. рисунок 4.13, г) в результате частичного снятия механических напряжений вследствие отдельных актов обратимых смещений  $90^\circ$ -ных доменных стенок. Реализация всех возможных смещений доменных стенок и их закрепление приводит к стабилизации значения  $C_{33}^{D''}$ .

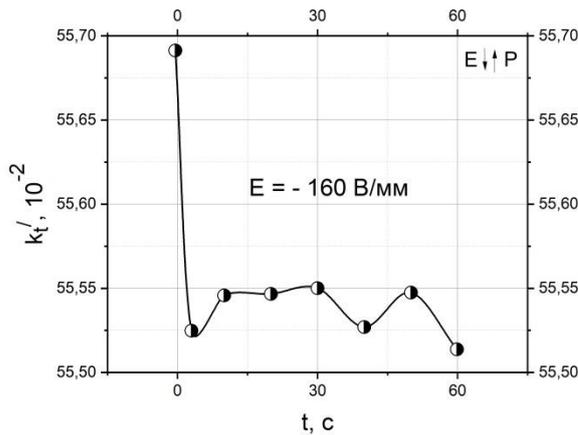
Установившиеся значения действительной части упругого модуля  $C_{33}^{D'}$  в обоих случаях приблизительно соответствуют крайним значениям полевых зависимостей модуля упругости (см. рисунок 4.11).



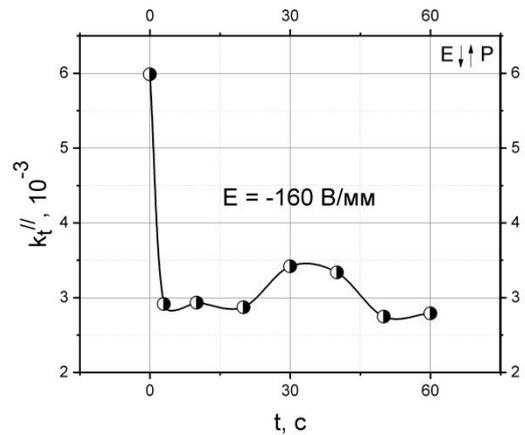
(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 4.14 – Экспериментальные временные зависимости действительной  $k'_t$  и мнимой  $k''_t$  частей коэффициента электромеханической связи СПК элемента состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$  при приложении положительного (а, б) и отрицательного (в, г) постоянного электрического поля  $E$

Приложение положительного поля  $E$ , совпадающего с направлением  $P$  поляризации пьезоэлемента, приводит к резкому росту действительной  $k'_t$  части коэффициента электромеханической связи (см. рисунок 4.14, а) с

последующей стабилизацией на достигнутом уровне, связанному с увеличением остаточной поляризации, появлением дополнительных механических напряжений и экранированием носителями объемного заряда приложенного поля. Соответствующий рост и осциллирующие изменения мнимой  $k_t''$  части коэффициента электромеханической связи происходит из-за возникновения механических напряжений в результате обратимых смещений  $90^\circ$ -ых доменных стенок, их закрепления и экранирования приложенного поля носителями объемного заряда (см. рисунок 4.14, б).

Частичная деполяризация образца пьезокерамики при противоположно направленном поле  $E$  и поляризации  $P$  (см. рисунок 4.14, в и г) приводит к резкому уменьшению значений как действительной  $k_t'$ , так и мнимой  $k_t''$  частей коэффициента связи с последующей осциллирующей релаксацией значений. Осцилляции значений  $k_t'$  и  $k_t''$  на достигнутом уровне обусловлены отдельными актами обратимых смещений  $90^\circ$ -ных доменных стенок.

Сравнение различных методов комплексной электромеханической характеристики СПК ЦТС при воздействии слабыми электрическими полями подтвердило надежность разработанного нами метода, основанного на анализе частотных зависимостей комплексного сопротивления экспериментальных образцов при пьезоэлектрическом резонансе, который позволяет получать данные о происходящих в материале доменно-ориентационных и релаксационных процессах с учетом несинфазного отклика материала на внешние воздействия с меньшей на порядок погрешностью [145, 146, А3, А15 – А18].

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что релаксационный характер полевых и временных изменений комплексных диэлектрических, упругих и электромеханических параметров исследованной СПК ЦТС при приложении слабого электрического поля различной полярности обусловлен главным образом доменно-ориентационными эффектами.

#### 4.1.2 Полевые и временные зависимости комплексных параметров пьезокерамики системы ЦТС для радиальной моды колебаний экспериментальных образцов

Анализ пьезорезонансных спектров для радиальной моды колебаний экспериментального образца СПК ЦТС (рисунок 4.15), позволил получить набор комплексных электромеханических параметров материала, измеренный до приложения постоянного электрического поля (таблица 4.2), а также их полевые и временные зависимости (рисунки 4.16 – 4.19) от постоянного электрического поля  $E$ .

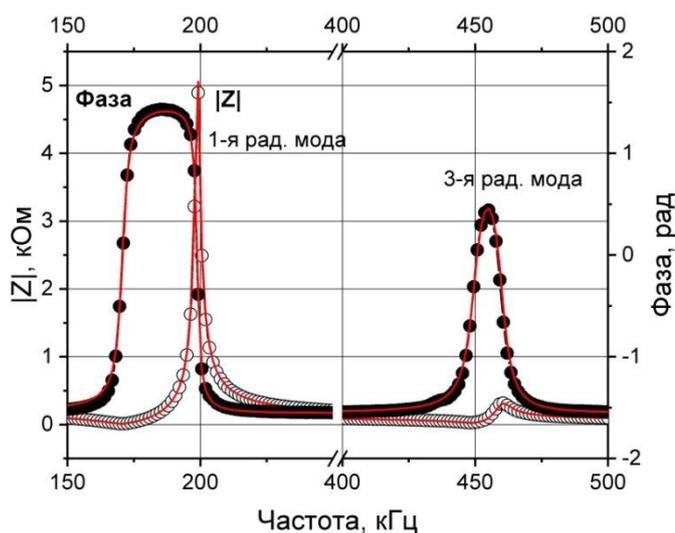


Рисунок 4.15 – Экспериментальный импедансный спектр и PRAP аппроксимация тонкого пьезокерамического дискового образца

Таблица 4.2 – Комплексные электромеханические параметры СПК ЦТС, измеренные при постоянном поле  $E = 0$  на резонансной частоте 374.8 кГц

Упругая податливость		Коэффициент электромеханической связи	
$S_{11}^{E'}$ (м <sup>2</sup> /Н)	$S_{11}^{E''}$ (м <sup>2</sup> /Н)	$k_p'$	$k_p''$
$14.9 \cdot 10^{-12}$	$0.151 \cdot 10^{-12}$	0.58	0.06
Пьезомодуль		Диэлектрическая проницаемость	
$ d_{31}' $ (Кл/Н)	$ d_{31}'' $ (Кл/Н)	$\epsilon_{33}^{T'}$ (Ф/м)	$\epsilon_{33}^{T''}$ (Ф/м)
$155.0 \cdot 10^{-12}$	$5.06 \cdot 10^{-12}$	$13.4 \cdot 10^{-9}$	$0.321 \cdot 10^{-9}$

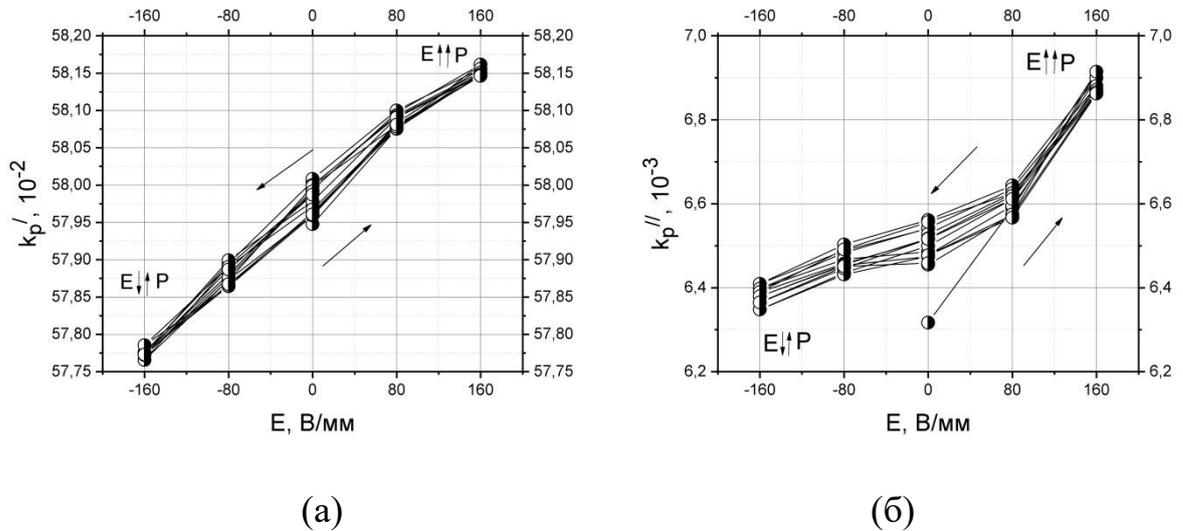


Рисунок 4.16 – Экспериментальные зависимости от постоянного электрического поля  $E$  планарного коэффициента электромеханической связи тонкого СПК диска состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$ :

(а) действительная и (б) мнимая части  $k_p$

Дополнительная поляризация СПК образца при совпадающих направлениях поля  $E$  и поляризации  $P$  (см. рисунок 4.16) приводит к росту  $k_p'$  и  $k_p''$  в результате увеличения остаточной поляризации  $P_r$  вследствие обратимых смещений 90°-ных доменных стенок, а также появления неоднородных механических напряжений [145, А36]. Отрицательные значения прилагаемого поля  $E$  сопровождаются уменьшением значений  $k_p'$  и  $k_p''$ , что обусловлено ослаблением механических напряжений в пьезокерамике вследствие ее частичной деполяризации за счет обратимых смещений 90°-ных доменных стенок. Зависимости характеризуются заметным гистерезисом и нелинейностью, что вызвано вышеуказанными смещениями доменных стенок [А36].

Характер зависимостей  $|d'_{31}|$  и  $|d''_{31}|$  от направления приложенного к образцам ЦТС электрического поля  $E$  и его величины (см. рисунок 4.17) обусловлен изменением остаточной поляризации СПК в результате обратимых смещений 90°-ных доменных стенок, а также вызванными

этим смещениями механическими напряжениями и миграцией объемного заряда [А35, А36].

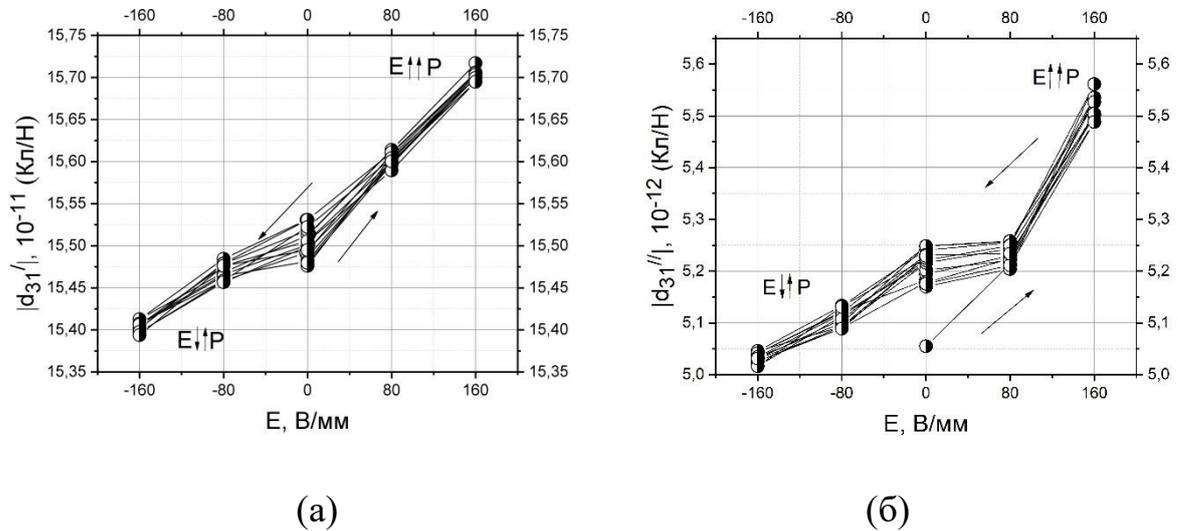


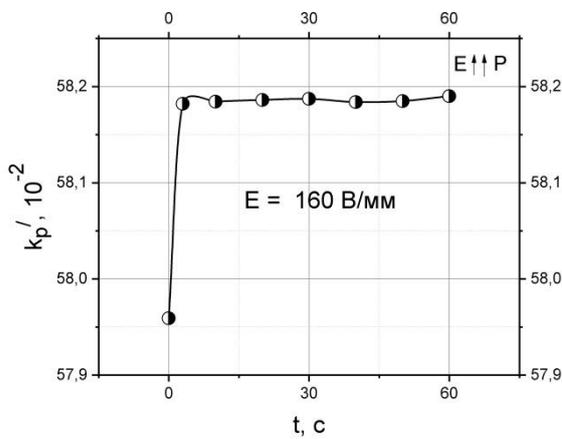
Рисунок 4.17 – Экспериментальные зависимости от постоянного электрического поля  $E$  действительной (а) и мнимой (б) частей пьезомодуля  $|d_{31}|$  тонкого СПК диска

Дополнительная поляризация образца СПК при положительном подаваемом напряжении (направления поляризации  $P$  и поля  $E$  совпадают) приводит к наблюдаемому на рисунке 4.17 увеличению значений  $|d'_{31}|$  и  $|d''_{31}|$ .

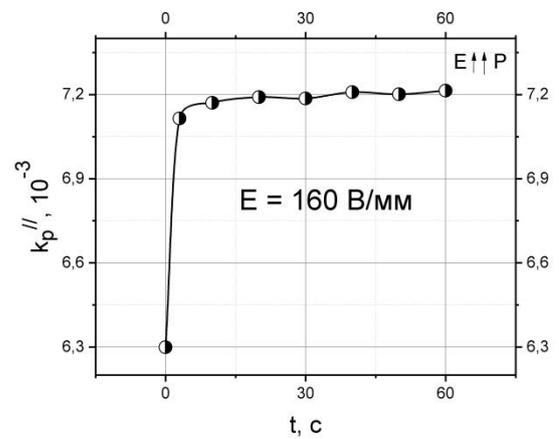
Поведение мнимой части  $|d''_{31}|$  определяется снятием механических напряжений [А35, А36], вызванных дополнительной поляризацией и взаимодействием резонансных колебаний пьезоэлемента с движущимися  $90^\circ$ -ными доменными стенками.

Отрицательные значения  $E$  соответствуют противоположным направлениям начальной поляризации пьезокерамики  $P$  и поля  $E$ . Уменьшение значений действительной  $|d'_{31}|$  и мнимой  $|d''_{31}|$  частей пьезомодуля в этом случае объясняется частичной деполяризацией образца СПК и усилением пьезоэлектрического взаимодействия доменов.

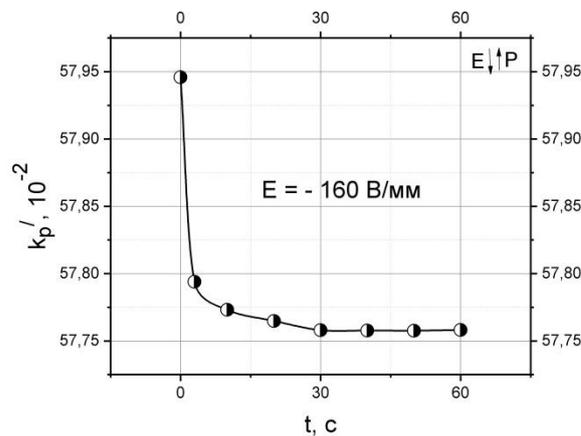
Полученные в результате эксперимента полевые зависимости имеют типичный гистерезисный характер, определяемый, в основном, процессами обратимых смещений  $90^\circ$ -ных доменных стенок, а наблюдаемые наклоны, осцилляции и асимметрия полевых зависимостей обусловлены направлениями исходной поляризации образца СПК и приложенного постоянного электрического поля, внутренними механическими напряжениями и экранированием носителями объемного заряда приложенного поля.



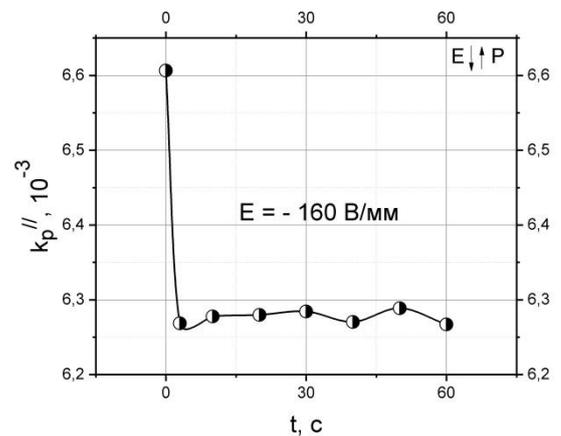
(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 4.18 – Экспериментальные временные зависимости комплексного коэффициента электромеханической связи планарной моды колебаний  $k_p$  СПК диска при приложении положительного (а, б) и отрицательного (в, г) постоянного электрического поля  $E$

Для более детального исследования переходных процессов и релаксационных явлений в пьезокерамике в области слабых постоянных электрических полей ( $E = \pm 160$  В/мм) были получены и проанализированы временные зависимости комплексных параметров СПК состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1$  масс. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (рисунки 4.18 и 4.19).

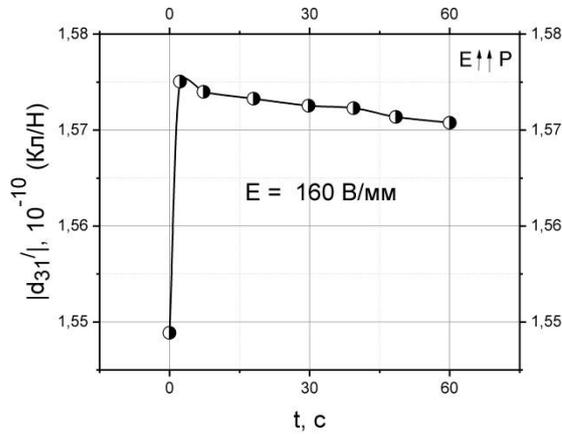
Приложение положительного электрического поля  $E$ , совпадающего с направлением  $P$  (см. рисунки 4.18, а и б), приводит к резкому росту действительной  $k'_p$  и мнимой  $k''_p$  частей планарного коэффициента электромеханической связи с последующей стабилизацией на достигнутом уровне, связанному с увеличением остаточной поляризации, появлением дополнительных механических напряжений и экранированием носителями объемного заряда приложенного поля.

Частичная деполяризация образца СПК при противоположных направлениях  $E$  и  $P$  (см. рисунки 4.18, в и г) приводит к резкому уменьшению и последующей стабилизации значений  $k'_p$  и  $k''_p$ . Осцилляции значений  $k'_p$  и  $k''_p$  на достигнутом уровне обусловлены отдельными актами обратимых смещений  $90^\circ$ -ных доменных стенок.

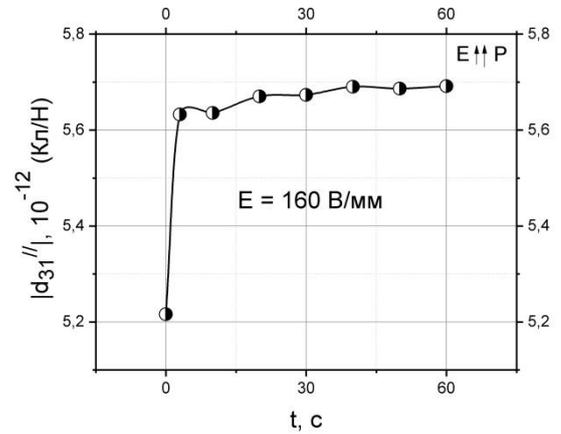
Положительное напряжение, приложенное к образцу СПК (направления остаточной поляризации пьезокерамики  $P$  и поля  $E$  совпадают), вызывает резкий рост в течение 3 секунд значений  $|d'_{31}|$ , вызванный дополнительной поляризацией за счет обратимых актов смещений  $90^\circ$ -ных доменных стенок, с последующей стабилизацией на достигнутом уровне. Дальнейшее релаксирующее уменьшение  $|d'_{31}|$  обусловлено возвратом части  $90^\circ$ -ных доменных стенок в их первоначальное положение и экранированием носителями объемного заряда приложенного поля, предотвращающим дальнейшую поляризацию (см. рисунок 4.19, а).

Одновременный релаксирующий рост значений  $|d''_{31}|$  определяется механическими напряжениями, возникающими в СПК, в результате обратимых смещений  $90^\circ$ -ных доменных стенок (см. рисунок 4.19, б).

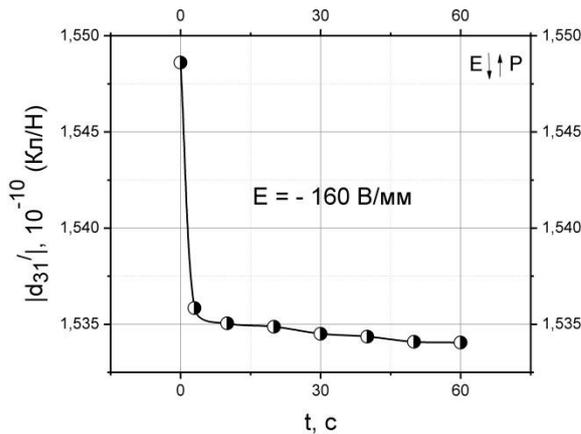
Осцилляции временных зависимостей, которые мы наблюдаем на рисунке 4.19, отображают отдельные акты обратимых смещений 90°-ных доменных стенок [A35 – A38].



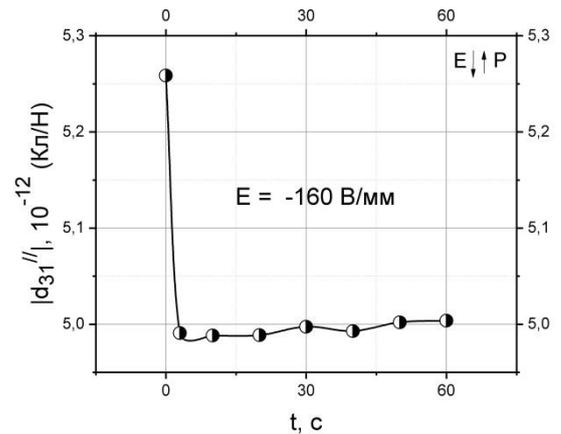
(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 4.19 – Экспериментальные временные зависимости комплексного пьезоэлектрического модуля  $d_{31}$  тонкого СПК диска состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1$  масс. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ : (а, б) положительное и (в, г) отрицательное приложенное электрическое поле  $E$

При приложении отрицательного поля  $E$ , имеющего противоположную поляризации  $P$  направленность, в течение первых 3 секунд наблюдается резкий спад значений  $|d'_{31}|$  (см. рисунок 4.19, в), обусловленный процессом

частичной деполяризации СПК образца в результате обратимых смещений  $90^\circ$ -ных доменных стенок с последующей убывающей релаксацией вследствие экранирования носителями объемного заряда приложенного электрического поля  $E$  и закрепления доменных стенок [A33 – A38].

Одновременно с уменьшением значений  $|d'_{31}|$  происходит резкое падение его мнимой части  $|d''_{31}|$  (см рисунок 4.19, г) вследствие частичного снятия механических напряжений, вызванных начальной поляризацией, в результате отдельных актов обратимых смещений  $90^\circ$ -ных доменных стенок. Дальнейший небольшой релаксирующий рост значений  $|d''_{31}|$  обусловлен возвратом части  $90^\circ$ -ных доменных стенок в их первоначальное положение вследствие усиления механических напряжений в пьезокерамике.

Результаты, полученные в ходе проведенных исследований, показали хорошее согласие с выводами, сообщенными в [145, A33 – A38], о релаксационных и доменно-ориентационных процессах, происходящих в пьезокерамике под действием слабых постоянных электрических полей.

В результате проведенных исследований установлено, что характер полевых и временных зависимостей комплексных параметров СПК состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$  под действием слабых постоянных электрических полей обусловлен главным образом доменно-ориентационными эффектами.

При этом изменения действительных частей комплексных параметров определяются изменениями остаточной поляризации сегнетопьезокерамики, вызванными обратимыми смещениями  $90^\circ$ -ных доменных стенок. Изменения мнимых частей комплексных характеристик обусловлены взаимодействием резонансных колебаний пьезоэлемента с неоднородными механическими напряжениями и движущимися  $90^\circ$ -ными доменными стенками, а также экранированием носителями объемного заряда приложенного поля [A33 – A38].

Разработанный метод, основанный на анализе частотных зависимостей комплексного сопротивления экспериментальных образцов при пьезоэлектрическом резонансе, обеспечивает высокую точность измерения комплексных упругих, диэлектрических и электромеханических параметров пьезокерамики, недостижимую для других методов исследования. Точность измеряемых параметров  $C_{33}^D$ ,  $k_t$ ,  $k_p$ ,  $d_{31}$  определяется точностью измерения частоты и амплитуды анализатора импеданса, а это микрогерцы и миллиомы, что позволяет наблюдать и анализировать очень малые изменения параметров.

В работах [147, A15, A16] были представлены также результаты исследования доменно-ориентационных процессов и релаксационных явлений в области слабых постоянных электрических полей сегнетомягкой пьезокерамики состава  $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$ . Аналогичные зависимости были получены для других составов сегнетомягких пьезокерамик системы ЦТС и бессвинцовой пьезокерамики КННТ.

#### 4.2 Процессы переключения и электромеханический гистерезис в пьезокерамике состава $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1$ масс. % $\text{Nb}_2\text{O}_5$ в области сильных электрических полей

В данном разделе приведен сравнительный анализ и исследованы особенности процессов переключения и электромеханического гистерезиса в плотных и пористых СПК на основе ТР ЦТС.

Объектом исследований была выбрана плотная и пористая СПК на основе ТР системы ЦТС состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1$  масс. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Экспериментальные образцы ЦТС с относительной пористостью 24% были изготовлены методом выжигания порообразователя [118]. Плотные образцы СПК того же химического состава были изготовлены традиционным методом спекания.

Для экспериментов использовались поляризованные и неполяризованные тонкие диски из пористой и плотной пьезокерамики толщиной 0.75 мм и диаметром 12 мм. Экспериментальные СПК образцы поляризовались на воздухе при нагреве выше температуры Кюри (~340 °С) и приложении постоянного электрического поля (~1 кВ/мм) к серебряным электродам с последующим охлаждением элементов до комнатной температуры под полем.

Сегнетоэлектрические петли электрического смещения (поляризации) и деформации регистрировались в биполярных электрических полях от 0 кВ/мм до 4 кВ/мм и в диапазоне частот (0.01...5) Гц с использованием синусоидальной формы сигнала. Измерения и анализ проводились с помощью системы STERHV электромеханических измерений и программы STER характеристики электромеханического отклика [51], которые сочетают в себе моделирование электрического и механического поведения сегнетопьезоматериалов в области сильных электрических полей. STERHV включает в себя измерительные компоненты, необходимые для выполнения исследования электромеханического отклика в области сильных электрических полей с использованием программы STER.

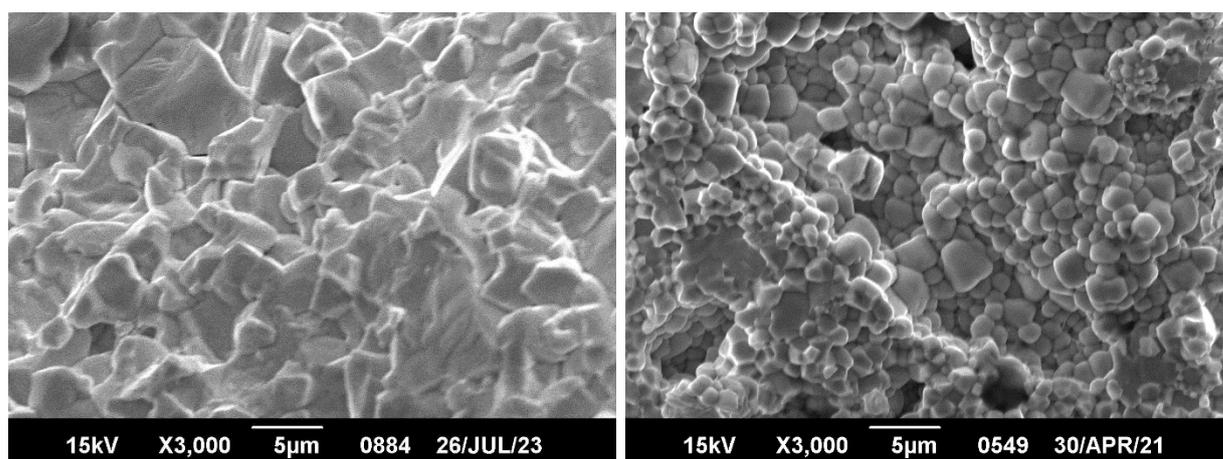


Рисунок 4.20 – Микроструктура плотной (а) и пористой (б) пьезокерамики с относительной пористостью 24% одинакового состава



Плотная пьезокерамика (рисунок 4.20, а), полученная традиционным спеканием, характеризуется хаотичной упаковкой зерен неправильной формы размерами от 3 мкм до 10 мкм. Пьезокерамический каркас пористой СПК (рисунок 4.20, б) отличается плотной упаковкой зерен правильной многогранной формы размером от 2 мкм до 5 мкм, что существенно меньше размера зерен плотной пьезокерамики одинакового состава.

Исследуемая СПК состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$  принадлежит тетрагональной границе области морфотропного фазового перехода и характеризуется наличием  $90^\circ$ - и  $180^\circ$ -ных тетрагональных доменов. При поляризации пьезокерамики все  $180^\circ$ -ые доменные ориентации реализуются полностью, а  $90^\circ$ -ые – лишь частично [145]. Первоначальная поляризация пьезокерамики может приводить к смещению и искажению петель гистерезиса ( $P$ - $E$ ) и деформации ( $S$ - $E$ ), но позволяет проанализировать и определить основные параметры процессов переключения [148].

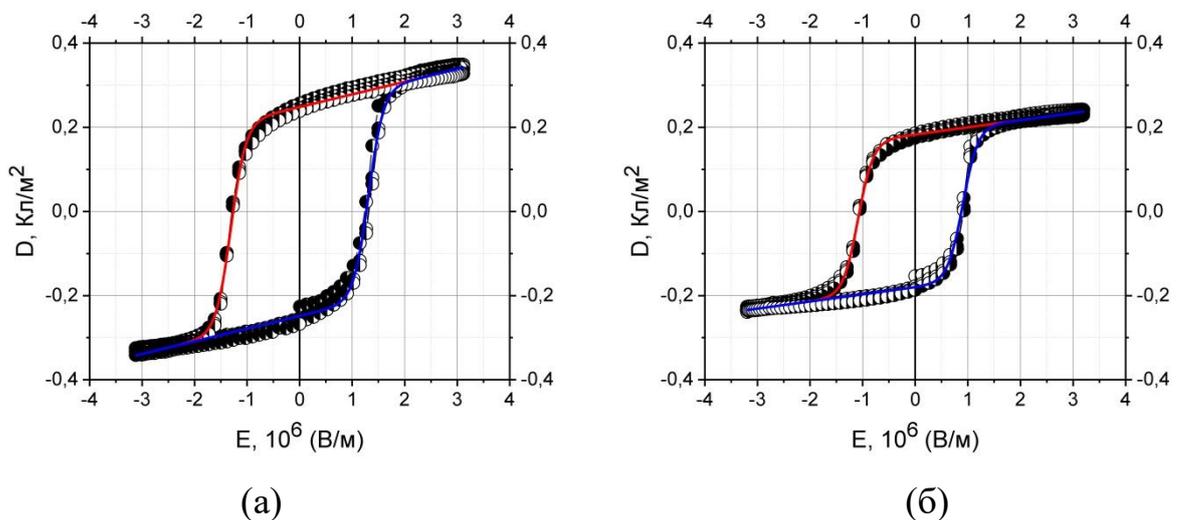


Рисунок 4.21 – Петли гистерезиса  $P$ - $E$  плотного (а) и пористого (б) образцов пьезокерамики состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$ , измеренные на частоте 0.01 Гц

Результаты STEP анализа петель гистерезиса  $P$ - $E$  плотных и пористых СПК образцов, измеренных на частоте 0.01 Гц (рисунок 4.21), показывают, что значения коэрцитивного поля  $E_C$ , остаточного электрического смещения  $D_r$  и смещения насыщения  $D_s$  для пористой СПК намного меньше, а петля гистерезиса более насыщена. Фактически, значения коэрцитивного поля  $E_C$  составляют 1.31 МВ/м и 1.0 МВ/м для плотных и пористых образцов соответственно.

Значения остаточного электрического смещения  $D_r$  и смещения насыщения  $D_s$  составляют 0.25 Кл/м<sup>2</sup> и 0.35 Кл/м<sup>2</sup> для плотных образцов и 0.18 Кл/м<sup>2</sup> и 0.23 Кл/м<sup>2</sup> для пористых образцов СПК. Различие в величинах  $D_r$  и  $D_s$  плотной и пористой СПК обусловлено и пропорционально пористости образцов ( $p = 24\%$ ), которая снижает значение поляризации ( $P = D$ , поскольку  $D = \varepsilon_0 E + P$  и  $\varepsilon_0$  очень мала).

Значительное уменьшение коэрцитивного поля  $E_C$  пористой пьезокерамики связано с особенностями ее микро- и доменной структуры [A5, A6, A22, A23]. Снятие механического зажатия зерен пьезокерамического каркаса, лежащих на поверхности пор, и меньший размер зерна пористой пьезокерамики облегчает смещения 90°-ных доменных стенок, что и приводит к уменьшению коэрцитивного поля.

Для оценки влияния частоты на процессы переключения были измерены петли гистерезиса  $P$ - $E$  плотной и пористой СПК одинакового состава  $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3 + 1$  масс. %  $Nb_2O_5$  на частоте 1 Гц (рисунок 4.22).

Как и при измерении на частоте 0.01 Гц (см. рисунок 4.21), значения коэрцитивного поля  $E_C$ , остаточного электрического смещения  $D_r$  и смещения насыщения  $D_s$ , измеренные на частоте 1 Гц, для пористой пьезокерамики значительно меньше, чем для плотной СПК. При этом значения коэрцитивного поля  $E_C$  составляют 1.55 МВ/м и 1.15 МВ/м для плотных и пористых образцов пьезокерамики соответственно.

Значения остаточного электрического смещения  $D_r$  и смещения насыщения  $D_s$  (см. рисунок 4.22) составляют 0.28 Кл/м<sup>2</sup> и 0.37 Кл/м<sup>2</sup> для плотных образцов и 0.19 Кл/м<sup>2</sup> и 0.24 Кл/м<sup>2</sup> для пористых образцов пьезокерамики.

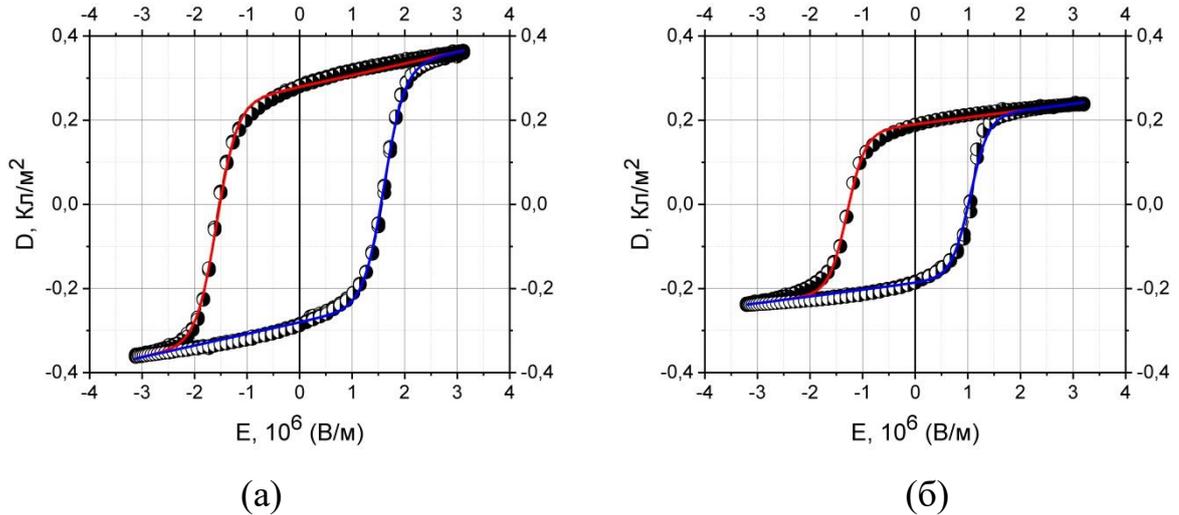


Рисунок 4.22 – Петли гистерезиса  $P$ - $E$  плотного (а) и пористого (б) образцов пьезокерамики состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1$  масс. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , измеренные на частоте 1 Гц

Сравнение полученных значений показывает, что коэрцитивное поле  $E_C$ , а также значения остаточного электрического смещения  $D_r$  и смещения насыщения  $D_s$  для плотной и пористой СПК убывают с уменьшением частоты вследствие снижения подвижности доменных стенок и их закрепления дефектами и носителями объемного заряда.

Увеличение коэрцитивного поля  $E_C$  с частотой экспериментально наблюдалось в монокристаллах, объемной керамике и тонких пленках, и может быть связано с процессами смещения как  $180^\circ$ -, так и отличных от  $180^\circ$ -ных доменных стенок [149]. Увеличение значений остаточного электрического смещения  $D_r$  и смещения насыщения  $D_s$  с увеличением частоты как для плотных, так и для пористых образцов СПК обусловлено более полным переключением поляризации доменов за счет снятия

закрепления дефектами отличных от  $180^\circ$ -ных доменных стенок под действием биполярного электрического поля.

Проведен сравнительный анализ петель деформации  $S$ - $E$  плотной и пористой пьезокерамик, отражающих вклад в деформацию от переключения и движения доменных стенок, в зависимости от величины приложенного электрического поля, измеренные на частотах 0.01 и 1 Гц (рисунки 4.23 и 4.24).

Полное переключение поляризации достигается во всех случаях при приложении сильного электрического поля, о чем свидетельствует характерная форма петель деформации («бабочка»).

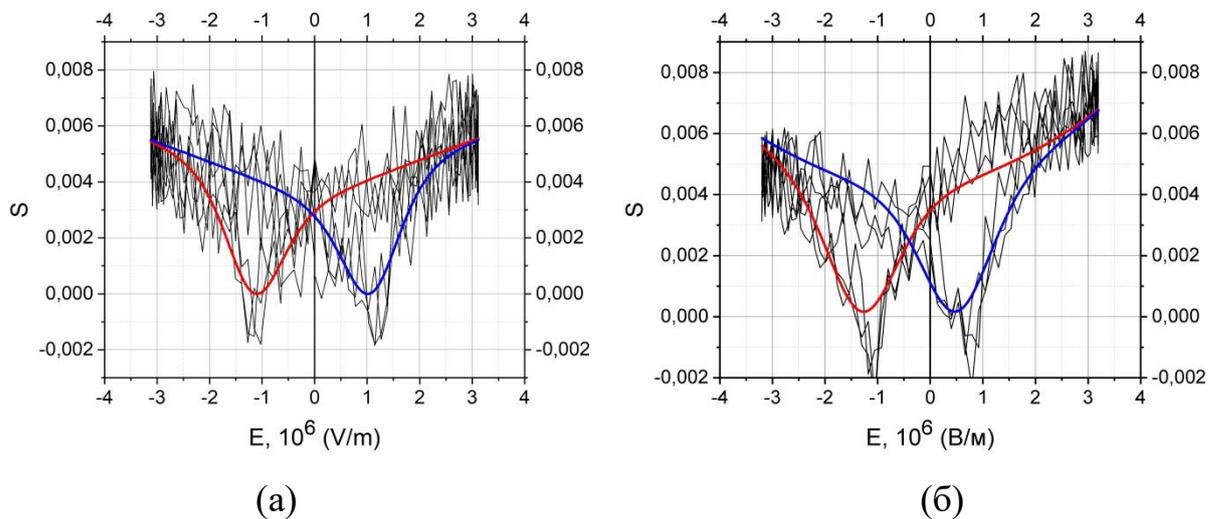


Рисунок 4.23 – Деформации, индуцированные сильным электрическим полем (петли  $S$ - $E$ ), для плотной (а) и пористой (б) образцов пьезокерамики состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1$  масс. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , измеренные на частоте 0.01 Гц

Из рисунков видно, что образцы пористой пьезокерамики, несмотря на значительно более низкие значения остаточной поляризации  $P_r$  и поляризации насыщения  $P_s$ , демонстрируют высокие значения индуцированной электрическим полем деформации  $S$ . Кроме того, петли  $S$ - $E$  («бабочки») пористой пьезокерамики имеют существенно асимметричную форму.

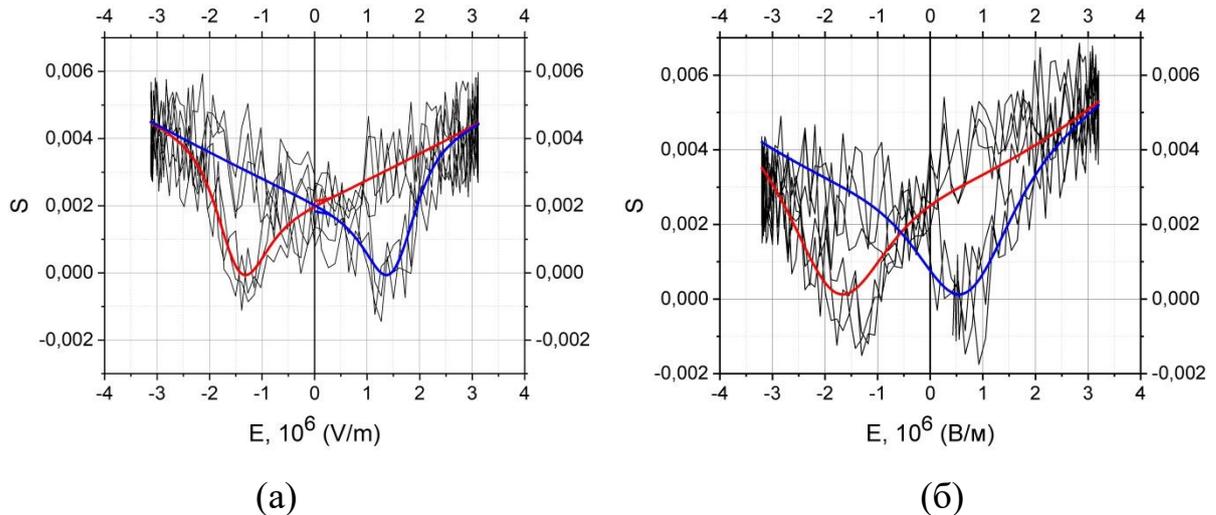


Рисунок 4.24 – Деформации, индуцированные сильным электрическим полем (петли  $S$ - $E$ ), для плотной (а) и пористой (б) образцов пьезокерамики состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$ , измеренные на частоте 1 Гц

Асимметрия петель  $S$ - $E$  связана с тем, что образцы пористой СПК с более низким коэрцитивном полем  $E_C$  приобретают некоторую остаточную поляризацию вследствие предварительного циклирования при меньших значениях электрического поля. Тем не менее, полученные зависимости  $S$ - $E$  можно использовать для количественной оценки гистерезиса, фактически представляющего собой механические потери в материале.

Максимальная величина индуцированной электрическим полем деформаций  $S$ , сопровождающих переключение поляризации для плотной и пористой пьезокерамик на частоте 0.01 Гц, составляет  $5.5 \cdot 10^{-3}$  и  $6 \cdot 10^{-3}$  соответственно (см. рисунок 4.23). Соответствующие значения  $S$ , измеренные при частоте 1 Гц (см. рисунок 4.24), составляют  $4.5 \cdot 10^{-3}$  и  $5 \cdot 10^{-3}$  соответственно.

Принимая во внимание значительную асимметрию петель  $S$ - $E$  для пористой пьезокерамики, можно утверждать, что, несмотря на меньшие значения остаточной поляризации  $P_r$  и поляризации насыщения  $P_s$ , относительные деформации  $S$  при переключении плотной и пористой пьезокерамик приблизительно одинаковы.

Это связано с обнаруженным нами равенством величин обратного пьезомодуля  $d_{33}$  пористой и плотной СПК, а также большей упругой податливостью  $S_{33}^D$  пористой керамики, обусловленными мезоструктурными особенностями пьезокерамического каркаса.

Дополнительное измерение петель гистерезиса  $P$ - $E$  и деформации  $S$ - $E$  показало, что обнаруженные особенности переключения и электромеханического гистерезиса пористой пьезокерамики сохраняются во всем исследованном диапазоне частот (0.01 – 5 Гц) и электрического поля ( $\pm 4$  кВ/мм).

Полученные результаты хорошо согласуются с результатами исследования особенностей микроструктуры и зависимостей от пористости и частоты комплексных электромеханических характеристик СПК состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1$  масс. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , показанными в работах [150, A5, A6, A22, A23].

Анализ петель сегнетоэлектрического гистерезиса и деформации с использованием программы и системы характеристики электромеханического отклика позволил получить набор параметров, характеризующих процессы переключения и электромеханического гистерезиса плотных и пористых СПК на основе ТР системы ЦТС состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1$  масс. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , и установить влияние пористости на полевые отклики поляризации и деформации СПК в области сильных электрических полей.

В результате исследования установлено, что пористая пьезокерамика несмотря на значительно меньшие значения остаточной поляризации  $P_r$  и поляризации насыщения  $P_s$  демонстрирует высокие значения механической деформации  $S$  при переключении, сравнимые с деформацией плотной СПК одинакового состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1$  масс. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Показано, что различия в поведении плотной и пористой СПК состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1$  масс. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  при переключении обусловлены особенностями микро- и доменной структуры пористой пьезокерамики.

Полученные новые результаты о процессах переключения и особенностях электромеханического гистерезиса в плотных и пористых СПК поможет в будущих усилиях при разработке сегнетоэлектрических материалов для пьезоэлектрических датчиков, приводов, систем сбора энергии и ультразвуковых преобразователей.

Результаты исследования процессов переключения и особенностей сегнетоэлектрического гистерезиса в плотных и пористых СПК состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$ , приведенные выше, позволили сформулировать выносимые на защиту **пятое** научное положение:

5. Пористая сегнетопьезокерамика состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$ , несмотря на значительно меньшие значения остаточной поляризации и поляризации насыщения, демонстрирует высокие значения механической деформации при переключении поляризации, сравнимые с деформацией плотной сегнетопьезокерамики одинакового состава, что связано с равенством величин обратного пьезомодуля  $d_{33}$  и большей упругой податливостью  $S_{33}^D$  пористой сегнетопьезокерамики, обусловленными мезоструктурными особенностями пьезокерамического каркаса.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных комплексных исследований микроструктурных особенностей и комплексных электромеханических параметров бесвинцовой и пористой сегнетопьезокерамик получены следующие основные *результаты* и сформулированы *выводы* диссертационной работы:

1. Выявлено наличие кристаллической текстуры, а именно преимущественной ориентации пластинчатых кристаллитов, ось текстуры [101] которых параллельна оси давления при горячем прессовании, сформированной в процессе горячего прессования в бесвинцовой СПК КННТ.

2. Получен полный набор комплексных пьезоэлектрических, упругих и диэлектрических параметров горячепрессованной бесвинцовой СПК КННТ состава  $(\text{Na}_{0.48}\text{K}_{0.52})(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3 + 0.8 \text{ масс. \% CdO} + 0.5 \text{ масс. \% MgO}$ .

3. Установлено, что бесвинцовая СПК КННТ обладает высокими значениями электрофизических параметров  $k_t = 0.46$ ,  $k_p = 0.44$ ,  $C_{33}^D = 190 \cdot 10^9 \text{ Н/м}^2$ ,  $d_{33} = 140 \cdot 10^{-12} \text{ Кл/Н}$ ,  $|d_{31}| = 42 \cdot 10^{-12} \text{ Кл/Н}$ ,  $\varepsilon_{33}^T = 3.0 \cdot 10^{-9} \text{ Ф/м}$ , измеренных для срезов, перпендикулярных оси горячего прессования. Кроме того, для СПК КННТ характерны низкие значения акустического сопротивления (импеданс)  $Z_A = 22 \text{ MRayl}$  и плотности  $\rho = 4.45 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .

4. В результате исследования частотных зависимостей комплексного упругого модуля  $C_{33}^D$  и коэффициента электромеханической связи  $k_t$  экспериментальных образцов КННТ в частотном диапазоне от 100 кГц до 70 МГц выявлены области аномальной упругой и электромеханической дисперсии, которые обусловлены наличием кристаллической текстуры, влияние которой усиливается с ростом частоты.

5. Установлено, что основным фактором, определяющим электромеханические, пьезоэлектрические и диэлектрические свойства пористой СПК состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$ , является наличие мезоструктурных квазистержневых элементов жесткого каркаса, сформированных группами кристаллитов, ориентированных в определенных направлениях.

6. Получены полные наборы комплексных пьезоэлектрических, упругих и диэлектрических параметров пористой СПК состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$  и их зависимости от пористости, измеренные на радиальной и толщинной модах колебаний тонких пьезокерамических дисков.

7. В результате исследования частотных зависимостей комплексного модуля упругости  $C_{33}^D$  и коэффициента электромеханической связи  $k_t$  для толщинной моды колебаний экспериментальных образцов пористой СПК состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$  в диапазоне от 100 кГц до 20 МГц выявлены области аномальной электромеханической и упругой дисперсии.

8. Установлено, что аномальная дисперсия упругих и электромеханических характеристик пористой СПК состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$  обусловлена изменением соотношения масштаба пространственной неоднородности трехмерного пьезокерамического каркаса и длины волны резонансных колебаний пьезоэлемента, приводящим к росту вклада мезоструктурных квазистержневых элементов в ее комплексные характеристики с увеличением частоты.

9. Разработан метод исследования полевых и временных зависимостей комплексных параметров СПК в области слабых постоянных электрических полей, основанный на анализе частотных зависимостей комплексного сопротивления экспериментальных образцов при пьезоэлектрическом резонансе.

10. Установлено, что характер полевых и временных зависимостей комплексных упругих, диэлектрических и электромеханических характеристик СПК состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.53}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$  при воздействии слабых постоянных электрических полей обусловлен главным образом обратимыми смещениями  $90^\circ$ -ных доменных стенок.

11. Получены наборы параметров, характеризующих процессы переключения и электромеханического гистерезиса пористой и плотной СПК состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$ , и дана физическая интерпретация влияния пористости на полевые отклики поляризации и деформации в области сильных электрических полей.

12. Установлено, что пористая СПК состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$ , несмотря на значительно меньшие значения остаточной поляризации и поляризации насыщения, демонстрирует высокие значения механической деформации при переключении поляризации, сравнимые с деформацией плотной СПК одинакового состава, что связано с равенством величин обратного пьезомодуля  $d_{33}$  и большей упругой податливостью  $S_{33}^D$  пористой СПК, обусловленными мезоструктурными особенностями пьезокерамического каркаса.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mukherjee, B. K. Characterization of piezoelectric and electrostrictive materials for acoustic transducers: 1. Resonance methods / B. K. Mukherjee, S. Sherrit // Fifth International Congress on Sound and Vibration. – 1997. – P. 385-393.
2. Functional materials: properties, processing and applications / P. M. Vilarinho // Scanning Probe Microscopy: Characterization, Nanofabrication and Device Application of Functional Materials / P. M. Vilarinho [et al.]. – Aveiro, Portugal: Kluwer Academic Publishers, 2005. – 193 p.
3. Mercadelli, E. How to make porous piezoelectrics? Review on processing strategies / Elisa Mercadelli, Carmen Galassi // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. – 2021. – V. 68(2). – P. 217-228.
4. Panda, P. K. Review: Environmentally friendly lead-free piezoelectric materials Panda // Journal of Materials Science. – 2009. – V. 44. – P. 5049-5062.
5. Topolov, V. Yu. Electromechanical properties in composites based on ferroelectrics / V. Yu. Topolov, C. R. Bowen. – London: Springer, 2009. – 202 p.
6. Piezoelectric properties of ferroelectric PZT-polymer composites / E. Venkatragavaraj, B. Satish, P. R. Vinod, M. S. Vijaya // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2001. – V. 34. – P. 487-492.
7. Pardo, L. Multifunctional polycrystalline ferroelectric materials: processing and properties / Lorena Pardo, Jesús Ricote. – London, New York: Springer Dordrecht Heidelberg, 2011. – 782 p.
8. Rybyanets, A. N. Advanced functional materials: modeling, technology, characterization, and applications // Advanced Materials: Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications / I. A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, V. Yu. Topolov. – New York: Springer Proceedings in Physics. – 2016. – V. 175. – Ch. 15. – P. 211-228.

9. Moulson, A. J. *Electroceramics. Second edition. Materials, properties, and applications* / A. J. Moulson, J. M. Herbert. – London: John Wiley & Sons Ltd., 2003. – 547 p.
10. *Ceramic piezocomposites modeling and fabrication* / A. Rybyanets, A. Nasedkin, T. Domashenkina [et al.] // *Proceedings of the 2009 IEEE Ultrasonics Symposium*. – 2009. – P. 1699-1702.
11. Buchanan, R. C. *Ceramic materials for electronics - Processing, Properties and Applications. 2nd Edition* / R. C. Buchanan. – New York: Marcel Dekker, 1991.
12. Gangulli, D. *Ceramic powder preparation: a handbook* / D. Gangulli, M. Chatterjee. – Boston, USA: Kluwer Academic Publishers, 1997.
13. Lee, T. *Hierarchical structure - ferroelectricity relationships of barium titanate particles* / T. Lee, I. A. Aksay // *Crystal Growth & Design*. – 2001. – V. 1. – P. 401-419.
14. Jaffe, B. *Piezoelectric properties of lead zirconate - lead titanate solid - solution ceramics* / B. Jaffe, R. S. Roth, S. Marzullo // *Journal of Applied Physics*. – 1954. – V. 25. – P. 809-825.
15. *Reactive calcination derived PZT ceramics* / A. M. Amer, S. A. Ibrahim, R. M. Ramadan, M. S. Ahmed // *Journal of Electroceramics*. – 2005. – V. 14. – P. 273-281.
16. Bokov, A. A. *Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure* / A. A. Bokov, Z. G. Ye // *Journal of Materials Science*. – 2006. – V. 41. – P. 31-52.
17. Lejeune, M. *Ceramics of perovskite lead magnesium niobate* / M. Lejeune, J. P. Boilot // *Ferroelectrics*. – 1984. – V. 54. – P. 191-194.
18. Swartz, S. L. *Fabrication of perovskite lead magnesium niobate* / S. L. Swartz, T. R. ShROUT // *Materials Research Bulletin*. – 1982. – V. 17. – P. 1245-1250.

19. Swartz, S. L. Dielectric properties of lead-magnesium niobate ceramics / S. L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Schulze, L. E. Cross // *Journal of the American Ceramics Society*. – 1984. – V. 67. – P. 311-314.

20. Maeder, M. D. Lead free piezoelectric materials / M. D. Maeder, D. Damjanovic, N. Setter // *Journal of Electroceramics*. – 2004. – V. 13. – P. 385-394.

21. Mehring, M. From molecules to bismuth oxide-based materials: Potential homo- and heterometallic precursors and model compounds // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2007. – V. 251. – P. 974-1006.

22. Theoretical prediction of new high-performance lead-free piezoelectrics / P. Baettig, C. F. Schelle, R. LeSar [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2005. – V. 17. – P. 1376-1380.

23. Large piezoelectric constant and high Curie temperature of lead-free piezoelectric ceramic ternary system based on bismuth sodium titanate-bismuth potassium titanate-barium titanate near the morphotropic phase boundary / H. Nagata, M. Yoshida, Y. Makiuchi, T. Takenaka // *Japanese Journal of Applied Physics. Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*. – 2003. – V. 42. – P. 7401-7403.

24. Ring, T. Fundamentals of ceramic processing and synthesis / T. Ring. – San Diego, California, USA: Academic Press, 1996.

25. Stojanovic, B. D. Mechanochemical synthesis of ceramic powders with perovskite structure // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2003. – V. 143. – P. 78-81.

26. Mechanochemical synthesis of PZT powders / Z. Brankovic, G. Brankovic, C. Jovalekic [et al.] // *Materials Science and Engineering A*. – 2003. – V. A345. – P. 243-248.

27. Mingos, D. M. P. Microwave synthesis of materials and their precursors // *Chemical processing of advanced materials* / L. L. Hench, J. K. West. – New York: John Wiley, 1992.

28. Rao, J. Use of microwaves for the synthesis and processing of materials / J. Rao, P. D. Ramesh // *Bulletin of Materials Science*. – 1995. – V. 18. – P. 447-465.
29. Adam, D. Microwave chemistry - out of the kitchen // *Nature*. – 2003. – V. 421. – P. 571-572.
30. Ozaki, Y. Ultrafine electroceramic powder preparation from metal alkoxides // *Ferroelectrics*. – 1983. – V. 49. – Is. 1. – P. 285-296.
31. Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis / G. L. Messing, S. C. Zhang, G. V. Jayanthi, Y. Narendar // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1993. – V. 76. – P. 2707-2726.
32. Spray-dried PZT from precursors: cold consolidation and sintering / C. Galassi, E. Roncari, C. Capiani [et al.] // *Journal of Materials Synthesis and Processing*. – 2002. – V. 9. – P. 213-221.
33. Processing routes to macroporous ceramics: A review / A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort, L. J. Gauckler // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2006. – V. 89 (6). – P. 1771-1789.
34. Abe, H. Recrystallization / H. Abe. – Tokyo, Japan: Kyoritsu Pub, 1969.
35. Uchino, K. Dependence of the crystal structure on particle size in BaTiO<sub>3</sub> / Kenji Uchino, Eiji Sadanaga, Terukiyo Hirose // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1989. – V. 72 (8). – P.1555-1558.
36. Ahn, C. -W. Effect of ZnO and CuO on the sintering temperature and piezoelectric properties of a hard piezoelectric ceramic / C. -W. Ahn, H. -C. Song, S. Nahm [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2006. – V. 89 (3). – P. 921-925.
37. Окадзаки, К. Технология керамических диэлектриков / К. Окадзаки. – Москва: Энергия, 1976. – 340 с.
38. IEEE Standard on piezoelectricity. ANSI/IEEE Std. – New York: The Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 1987. – 176 p.

39. Pardo, L. Properties of ferro-piezoelectric ceramic materials in the linear range: determination from impedance measurements at resonance / L. Pardo, K. Brebol. – Dordrecht: Springer Series in Materials Science. – 2011. – P. 617-649.
40. IRE standard on piezoelectric crystals: measurements of piezoelectric ceramics // Proceedings IRE. – 1961. – V. 49. – No 7. – P. 1161-1169.
41. Lenihan, J. M. A. Physical acoustics: principles and methods. Volume I, Part A // Physics Bulletin. – 1965. – V. 16 (1). – P. 27-36.
42. Holland, R. Representation of dielectric, elastic and piezoelectric losses by complex coefficients // IEEE Transactions Sonics Ultrasonics. – 1967. – SU-14. – P. 18-20.
43. Determination of the reduced matrix of the piezoelectric, dielectric, and elastic material constants for a piezoelectric material with  $C_{\infty}$  symmetry / S. Sherrit, T. J. Masys, H. D. Wiederick, B. K. Mukherjee // IEEE Transactions Ultrasonics Ferroelectrics. – 2011. – V. 58. – P. 1714-1720.
44. Holland, R. Accurate measurement of coefficients in a ferroelectric ceramic / R. Holland, E. EerNisse // IEEE Transactions Sonics Ultrasonics. – 1969. – SU-16. – P. 173-178.
45. Sherrit, S. Accurate evaluation of the real and imaginary material constants for a piezoelectric resonator in the radial mode / S. Sherrit, N. Gauthier, H. D. Wiederick, B. K. Mukherjee // Ferroelectrics. – 1991. – V. 119. – P. 17-32.
46. Rybianets, A. N. Automatic iterative evaluation of complex material constants of highly attenuating piezocomposites / A. N. Rybianets, R. Tasker // Ferroelectrics. – 2007. – V. 360. – Is. 1. – P. 90-95
47. Smits, J. G. Iterative method for accurate determination of the real and imaginary parts of the materials coefficients of piezoelectric ceramics // IEEE Transactions Sonics Ultrasonics. – 1976. – SU-23, No 6. – P. 393-402.
48. Automatic determination of complex constants of piezoelectric lossy materials in the radial mode / C. Alemany, A. M. Gonzalez, L. Pardo [et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1995. – V. 28 (5). – P. 945-956.

49. Sherrit, S. Non-iterative evaluation of the real and imaginary material constants of piezoelectric resonators / S. Sherrit, H. D. Wiederick, B. K. Mukherjee // *Ferroelectrics*. – 1992. – V. 134. – P. 111-119.

50. PRAP (Piezoelectric Resonance Analysis Programme). TASI Technical Software Inc. – URL: [www.tasitechnical.com](http://www.tasitechnical.com) (дата обращения: 24.01.2024).

51. STEP (Electromechanical Response Characterization Program). TASI Technical Software Inc. – URL: [www.tasitechnical.com](http://www.tasitechnical.com) (дата обращения: 24.01.2024).

52. Rayleigh, L. XXV. Notes on electricity and magnetism. - III. On the behavior of iron and steel under the operation of feeble magnetic forces // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. – 1887. – V. 23. – P. 225-245.

53. Damjanovic, D. The Rayleigh law in piezoelectric ceramics / D. Damjanovic, M. Demartin // *Journal of Physics D. Applied Physics*. – 1996. – V. 29. – P. 2057-2060.

54. Piquette, J. C. A non-linear material model of lead magnesium niobate (PMN) / J. C. Piquette, S. E. Forsythe // *Journal of the Acoustical Society of America*. – 1997. – V. 101. – P. 289-296.

55. A simple unified analytical model for ferroelectric thin film capacitor and its application for non-volatile memory operation / D. Y. Chen, M. Azuma, L. D. McMillan, C. A. Paz de Araujo // *Proceedings of the International Symposium on the Application of Ferroelectrics (ISAF 94)*. – 1994. – P. 25-28.

56. Guthner, P. Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy / P. Guthner, K. Dransfeld // *Applied Physics Letters*. – 1992. – V. 61. – P. 1137-1145.

57. Yamada, M. First-order quasi-phase matched LiNbO<sub>3</sub> waveguide periodically poled by applying an external field for efficient blue second-harmonic generation / M. Yamada, N. Nada, M. Itoh, K. Watanabe // *Applied Physics Letters*. – 1993. – V. 62. – P. 435-440.

58. Ming, N. -B. The growth striations and ferroelectric domain structures in Czochralski-grown  $\text{LiNbO}_3$  single crystals / N. -B. Ming, J. -F. Hong, D. Feng // *Journal of Materials Science*. – 1982. – V. 17. – P. 1663-1732.

59. Periodic domain structures formed under electron-beam irradiation in  $\text{LiNbO}_3$  plates and Ti:  $\text{LiNbO}_3$  planar waveguides of the Y-cut / L. Kokhanchik, M. Borodin, S. Shandarov [et al.] // *Physics of the Solid State*. – 2010. – V. 52. – P. 1722-1751.

60. Mailis, S. UV laser induced ferroelectric domain inversion in lithium niobate single crystals // *Journal of Optics*. – 2010. – V. 12. – Acc. No 095601.

61. Soergel, E. Visualization of ferroelectric domains in bulk single crystals // *Applied Physics*. – 2005. – V. B 81. – P. 729-779.

62. Potnis, P. R. A review of domain modelling and domain imaging techniques in ferroelectric crystals / P. R. Potnis, N. -T. Tsou, J. E. Huber // *Materials*. – 2011. – V. 4. – P. 417-463.

63. Atomic-scale study of electric dipoles near charged and uncharged domain walls in ferroelectric films / Jia C. -L., Mi S. -B., Urban K. [et al.] // *Nature Materials*. – 2008. – V. 7. – P. 57-117.

64. Gruverman, A. Piezoresponse force microscopy and nanoferroic phenomena / Alexei Gruverman, Marin Alexe, Dennis Meier // *Nature Communications*. – 2019. – V. 10. – P. 1661-1669.

65. Growth of native oxide on a silicon surface / M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 1990. – V. 68. – P. 1272-1352.

66. Soergel, E. Piezoresponse force microscopy (PFM) // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2011. – V. 44. – 464003 (17 pp.)

67. Rabe, U. Vibrations of free and surface-coupled atomic force microscope cantilevers: theory and experiment / U. Rabe, K. Janser, W. Arnold // *Review of Scientific Instruments*. – 1996. – V. 67. – P. 3281-3373.

68. Electrostatic topology of ferroelectric domains in  $\text{YMnO}_3$  / T. Jungk, A. Hoffmann, M. Fiebig, E. Soergel // *Applied Physics Letters*. – 2010. – V. 97. – 012904.
69. Uchino, K. *Advanced piezoelectric materials (Second edition)* / K. Uchino. – London: Elsevier Ltd., 2017.
70. Jaffe, B. *Piezoelectric ceramics* / B. Jaffe, Jr. W. R. Cook, H. Jaffe. – London: Academic Press, 1971.
71. Single PZN/PT-polymer composites for ultrasound transducer applications / T. Ritter, X. Geng, K. K. Shung [et al.] // *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*. – 2000. – V. 47. – P. 792-800.
72. A high-temperature double-mode piezoelectric ultrasonic linear motor / X. Li, J. Chen, Z. Chen, S. Dong // *Applied of Physics Letters*. – 2012. – V. 101. – P. 072902-1 - 072902-6.
73. Lead-free piezoelectric ceramics with large dielectric and piezoelectric constants manufactured from  $\text{BaTiO}_3$  nano-powder / T. Karaki, K. Yan, T. Miyamoto, M. Adachi // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2007. – V. 46. – P. L97-L98.
74. Ringgaard, E. Lead-free piezoceramics based on alkali niobates / E. Ringgaard and T. Wurlitzer // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2005. – V. 25. – Is. 12. – P. 2701-2706.
75. New insights into the properties of  $\text{K}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{NbO}_3$  ceramics obtained by hydrothermal synthesis / L. A. Ramajo, F. Rubio-Marcos, A. Del Campo [et al.] // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40. – P. 14701-14712.
76. Prado-Espinosa, A. Influence of secondary phases on ferroelectric properties of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics / A. Prado-Espinosa, M. Castro, L. Ramajo // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43. – P. 5505-5508.
77. Egerton, L. Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium-sodium niobate / L. Egerton, D. M. Dillom // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1959. – V. 42. – P. 438-442.

78. Enhanced piezoelectricity around the tetragonal/orthorhombic morphotropic phase boundary in (Na,K)NbO<sub>3</sub>-ATiO<sub>3</sub> solid solutions / R. Wang, R. J. Xie, K. Hanada [et al.] // Journal of Electroceramics. – 2008. – V. 21. – P. 263-266.

79. Perovskite (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>(LiSb)<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> lead-free piezoceramics / G. Zang, J. Wang, H. Chen [et al.] // Applied of Physics Letters. – 2006. – V. 88. – P. 212908-1 - 212908-3.

80. Saito, Y. Lead-free piezoceramics / Y. Saito, H. Takao, T. Tani [et al.] // Nature. – 2004. – V. 432. – P.84-87.

81. Dielectric and piezoelectric properties of NaNbO<sub>3</sub>-based solid solutions / L. A. Reznichenko, L. A. Shilkina, O. N. Razumovskaya [et al.] // Inorganic Materials. – 2003. – V. 39, No. 2. – P. 139-150.

82. Matsubara, M. Piezoelectric properties of (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)(Nb<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>-K<sub>5.4</sub>CuTa<sub>10</sub>O<sub>29</sub> ceramics / M. Matsubara, K. Kikuta, S. Hirano // Journal of Applied Physics. – 2005. – V. 97. – P. 114105-1 - 114105-3.

83. Seo, I. T. Effect of CuO on the sintering and piezoelectric properties of 0.95(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.05SrTiO<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics / I. T. Seo, K. H. Cho, H. Y. Park // Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – V. 91. – P. 3955-3960.

84. Effect of CuO on the sintering temperature and piezoelectric properties of (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics / H. Y. Park, J. Y. Choi, M. K. Choi [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – V. 91. – P. 2374-2377.

85. Origin of high piezoelectric activity in ferroelectric (K<sub>0.44</sub>Na<sub>0.52</sub>Li<sub>0.04</sub>) - (Nb<sub>0.84</sub>Ta<sub>0.1</sub>Sb<sub>0.06</sub>)O<sub>3</sub> ceramics / E. K. Akdogan, K. Kerman, M. Abazari, A. Safari // Applied of Physics Letters. – 2008. – V. 92. – P. 112908-1 - 112908-3.

86. Hollenstein, E. Temperature stability of the piezoelectric properties of Li-modified KNN ceramics / E. Hollenstein, D. Damjanovic, N. Setter // Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – V. 27. – P. 4093-4097.

87. Piezoelectric properties and densification based on control of volatile mass of potassium and sodium in  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$  ceramics / Y. H. Lee, J. H. Cho, B. I. Kim, D. K. Choi // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2008. – V. 47. – Is. 6. – P. 4620-4622.

88. Topolov, V. Yu. Features of coexistence of tetragonal and orthorhombic phases in lead-free ferroelectric solid solutions // *Functional Materials Letters*. – 2023. – V. 16. – No. 2. – P. 2350011-1 - 2350011-4.

89. Dielectric relaxation and charged domain walls in  $(K,Na)NbO_3$ -based ferroelectric ceramics / A. A. Esin, D. O. Alikin, A. P. Turygin [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2017. – V. 121. – P. 074101-1 - 074101-6.

90. Full set of material constants of  $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3-BaZrO_3-(Bi_{0.5}Li_{0.5})TiO_3$  lead-free piezoelectric ceramics at the morphotropic phase boundary / H. Shi, J. Chen, R. Wang, S. Dong // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 655. – P. 290-295.

91. Anisotropy of electromechanical properties of layered bismuth-containing ferroelectric ceramics with a high degree of texture / A. N. Rybianets, I. A. Shvetsov, E. I. Petrova [et al.] // *Ferroelectrics*. – 2022. – V. 591, No 1. – P. 113-120.

92. Accurate evaluation of complex material constants of porous piezoelectric ceramics / A. Rybianets, L. Kushkuley, Y. Eshel, A. Nasedkin // *Proceedings 2006 IEEE International Ultrasonic Symposium (IUS)*. – 2006. – Acc. No. 9474463. – P. 1533-1536.

93. Rybianets, A. N. Automatic iterative evaluation of complex material constants of highly attenuating piezocomposites / A. N. Rybianets, R. Tasker // *Ferroelectrics*. – 2007. – V. 360. – Is. 1. – P. 90-95.

94. Frequency dependences of complex constants of lead-free ferroelectric ceramics / I. A. Shvetsov, M. A. Lugovaya, E. I. Petrova [et al.] // *Ferroelectrics*. – 2020. – V. 561. – No 1. – P. 142-147.

95. Кайно, Г. Акустические волны. Устройства, визуализация и аналоговая обработка сигналов / Г. Кайно. – Москва: Мир, 1990. – 656 с.

96. Uchino, K. *Ferroelectric devices* / K. Uchino. – New York: Dekker/CRC Press, 2000.
97. Mercadelli, E. *Porous piezoelectric ceramics* / E. Mercadelli, A. Sanson, C. Galassi // *Piezoelectric Ceramic* / E. Suaste-Gomez. – Rijeka: In Tech Europe, 2010. – Ch. 6. – P. 111-128.
98. *Fabrication, modelling and use of porous ceramics for ultrasonic transducer applications* / F. Levassort, J. Holc, E. Ringgaard [et al.] // *Journal of Electroceramics*. – 2007. – V. 19. – P. 127-139.
99. *Effect of pore size and porosity on the piezoelectric and acoustic properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  ceramics* / T. Bakaric, T. Rojac, A. -P. Abellard [et al.] // *Advances in Applied Ceramics: Structural, Functional and Bioceramics*. – 2016. – V. 115. – Is. 2. – P. 66-71.
100. *Bone quantitative ultrasound* / P. Laugier, H. Guillaume. – London, New York: Springer Dordrecht Heidelberg, 2011.
101. *Processing routes to macroporous ceramics: A Review* / A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort, L. J. Gauckler // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2006. – V. 89. – P. 1771-1789.
102. *Fabrication of macroporous alumina with tailored porosity* / F. Tang, H. Fudouzi, Y. Sakka // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2003. – V. 86. – P. 2050-2054.
103. *Preparation of porous materials with controlled pore size and porosity* / F. Tang, H. Fudouzi, T. Uchikoshi, Y. Sakka // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2004. – V. 24. – P. 341-344.
104. *Electromechanical properties of porous piezoelectric ceramics* / M. L. Dunn, M. Taya // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1993. – V. 76. – P. 1697-1706.
105. *Effects of sintering behavior on microstructure and piezoelectric properties of porous PZT ceramics* / A. Yang, C.-A. Wang, R. Guo [et al.] // *Ceramics International*. – 2010. – V. 36. – P. 549-554.

106. Intrinsic and extrinsic size effects in fine-grained morphotropic-phase-boundary lead zirconate titanate ceramics / C. A. Randall, N. Kim, J. Kucera [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2005. – V. 81. – P. 677-688.
107. Experimental evaluation of cylindrical ceramic tubes composed of porous  $\text{Pb}(\text{Zr Ti})\text{O}_3$  ceramics / S. Kumamoto, K. Mizumura, Y. Kurihara [et al.] // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1991. – V. 30 (9B). – P. 2292-2294.
108. Gaillard-Groleas, C. Critical behavior in piezoelectric ceramics / C. Gaillard-Groleas, M. Lagier, D. Sornette // *Physical Review Letters*. – 1990. – V. 64. – P. 1577-1580.
109. Electro-elastic properties of porous piezoelectric ceramics obtained by tape casting / F. Craciun, C. Galassi, E. Roncari [et al.] // *Ferroelectrics*. – 1998. – V. 205. – P. 49-67.
110. Craciun, F. Experimental evidence for similar critical behavior of elastic modulus and electric conductivity in porous ceramic materials / F. Craciun, C. Galassi, E. Roncari // *Europhysics Letters*. – 1998. – V. 41. – P. 55-60.
111. Critical behavior of ultrasonic wave velocities in porous piezoelectric ceramics / F. Craciun, G. Guidarelli, C. Galassi, E. Roncari // *Proceedings IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS)*. – 1997. – P. 573-576.
112. Saggio-Woyansky, J. Processing of porous ceramics / J. Saggio-Woyansky, C. E. Scott, W. P. Minnear // *American Ceramic Society Bulletin*. – 1992. – V. 71 (11). – P. 1674-1682.
113. Liu, Dean-Mo. Fabrication of hydroxyapatite ceramic with controlled porosity // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. – 1997. – V. 8. – P. 227-232.
114. Pugh, R. J. Dispersion and stability of ceramic powders in liquid // *Surface and Colloidal Chemistry in Advanced Ceramic Processing* / R. J. Pugh, L. Bergstrom. – New York: Markel Dekker Inc., 1992. – V. 51. – P.1674-1682.
115. Loebmann, P. Densification and crystallization of lead titanate aerogels / P. Loebmann, W. Glaubitt // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1997. – V. 80. – P. 2658-2666.

116. A microstructural study of porous piezoelectric ceramics obtained by different methods / E. Roncari, C. Galassi, F. Craciun [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2001. – V. 21. – P. 409-417.
117. Rybyanets, A.N. Porous ceramic and piezocomposites: modeling, technology, and characterization // *Advances in Porous Ceramics* / A. Newton. – New York: Nova Science Publishers Inc., 2017. – Ch. 2. – P. 53-109.
118. Rybyanets, A.N. Porous piezoceramics: theory, technology, and properties // *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*. – 2011. – V. 58. – No 7. – P. 1492-1507.
119. Rybianets, A. New low-Q ceramic piezocomposites for ultrasonic transducer applications / A. Rybianets, Y. Eshel, L. Kushkuley // *Proceedings 2006 IEEE International Ultrasonic Symposium (IUS)*. Vancouver, Canada, 02-06 October, 2006. – Vancouver: IEEE, 2006. – Acc. No. 9474540. – P. 1911-1914.
120. O'Donnell, M. General relationship between ultrasonic attenuation and dispersion / M. O'Donnell, E. T. Jaynes, J. G. Miller // *Journal of the Acoustical Society of America*. – 1978. – V. 63. – P. 1935-1938.
121. Rybyanets, A. N. Recent advances in medical ultrasound // *Piezoelectrics and Related Materials: Investigations and Applications* / Ivan A. Parinov. – New York: Nova Science Publishers Inc., 2012. – Ch. 5. – P. 143-187.
122. Wide band gap ferromagnetic semiconductors and oxides / S. J. Pearton, C. R. Abernathy, M. E. Overberg [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – V. 93. – P. 1-13.
123. Eerenstein, W. Multiferroic and magnetoelectric materials / W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott // *Nature*. – 2006. – V. 442. – P. 759-765.
124. Scott, J. F. Applications of modern ferroelectrics // *Science*. – 2007. – V. 315. – P. 954-959.
125. Damjanovic, D. Hysteresis in piezoelectric and ferroelectric materials // *The Science of Hysteresis* / I. Mayergoyz and G. Bertotti. – London, UK: Elsevier Inc., 2005. – V. 3. – Ch. 4. – P. 337-465.

126. Boser, O. Statistical theory of hysteresis in ferroelectric materials // Journal of Applied Physics. – 1987. – V. 62. – P. 1344-1348.
127. Hagemann, H. J. Loss mechanisms and domain stabilization in doped BaTiO<sub>3</sub> // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1978. – V. 11 (15). – P. 3333-3338.
128. Hughes, D. Preisach modeling of piezoceramic and shape memory alloy hysteresis / D. Hughes, J. T. Wen // Smart Materials Structures. – 1997. – V. 6. – P. 287-300.
129. Cima, L. Characterization and model of ferroelectrics based on experimental Preisach density / L. Cima, E. Laboure, P. Muralt // Review of Scientific Instruments. – 2002. – V. 73. – P. 3546-3552.
130. Stewart, M. Ferroelectric hysteresis measurement & analysis / M. Stewart, M. G. Cain, D. A. Hall. – Teddington, Middlesex, United Kingdom: National Physical Laboratory, 1999.
131. IEEE 180-1986 Standard Definitions of Primary Ferroelectric Terms. – URL: <https://standards.ieee.org/ieee/180/362/> (дата обращения: 24.01.2024).
132. Main, J. A. Precision position control of piezoelectric actuators using charge feedback / J. A. Main, E. Garcia, D. V. Newton // Journal of Guidance, Control and Dynamics. – 1995. – V. 18 (5). – P. 1068-1073.
133. Damjanovic, D. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics // Reports on Progress in Physics. – 1998. – V. 61. – P. 1267-1324.
134. 90° domain reorientation and electric-field-induced strain of tetragonal lead zirconate titanate ceramics / T. Tsurumi, Y. Kumano, N. Ohashi [et al.] // Japanese Journal of Applied Physics. – 1997. – V. 36. – P. 5970-5982.
135. Zipparo, M. J. Piezoceramics for high-frequency (20 to 100 MHz) single-element imaging transducers / M. J. Zipparo, K. K. Shung, T. R. Shrout // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. – 1997. – V. 44. – P. 1038-1045.

136. Sawyer, C. B. Rochelle salt as a dielectric / C. B. Sawyer, C. H. Tower // *Physical Review*. – 1930. – V. 35. – P. 269-273.
137. Diamant, H. Bridge for accurate measurement of ferroelectric hysteresis / H. Diamant, K. Drenck, R. Pepinsky // *Review of Scientific Instruments*. – 1957. – V. 28. – P. 30-33.
138. Glazer, M. Automatic sampling circuit for ferroelectric hysteresis loops / M. Glazer, P. Groves, D. T. Smith // *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. – 1984. – V. 17 (2). – P. 95-101.
139. Yarberr, V. R. Automated system for electrical field-polarization studies in ferroelectrics / V. R. Yarberr, I. J. Fritz // *Review of Scientific Instruments*. – 1979. – V. 50. – P. 595-601.
140. Hysteresis measurements of remanent polarization and coercive field in polymers / B. Dickens, E. Balizer, A. S. DeReggi, S. C. Roth // *Journal of Applied Physics*. – 1992. – V. 72. – P. 4258-4264.
141. Dias, C. J. Hysteresis measurements on ferroelectric composites / C. J. Dias, D. K. Das-Gupta // *Journal of Applied Physics*. – 1993. – V. 74. – P. 6317-6321.
142. Mason, W. P. *Physical acoustics and the properties of solids* / W. P. Mason. – New York: Van Nostrand, 1958. – 402 p.
143. Depolarization of multidomain ferroelectric materials / D. Zhao, T. Lenz, G.H. Gelinck [et al.] // *Nature Communications*. – 2019. – V. 10, No 2547. – P. 1-11.
144. Berlincourt D. A., Curran D. R., Jaffe H. *Physical acoustics*. – New York: Academic Press, 1964. – 169 p.
145. Rybianets, A. SAW method for measuring of relaxation process in ferroelectric ceramics Proceedings 2007 IEEE International Ultrasonic Symposium (IUS). New York, USA, 28-31 October, 2007. – New York: IEEE, 2007. – P. 1909-1912.

146. Characterization of domain structure and domain wall kinetics in lead-free  $\text{Sr}^{2+}$  doped  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  piezoelectric ceramics by piezoresponse force microscopy / A. P. Turygin, D. O. Alikin, A. S. Abramov [et al.] // *Ferroelectrics*. – 2017. – V. 508. – Is. 1. – P. 77-86.
147. Siegel, R. W. Characterization of defects in materials / R. W. Siegel, R. Sinclair, J. R. Weertman. – Pittsburg, PA: Materials Research Society, 1987. – V. 82.
148. Fabbri, G. Characterization techniques for porous piezoelectric materials / G. Fabbri, C. Galassi, F. Craciun // *Ferroelectrics*. – 2003. – V. 293. – P. 291-305.
149. Frequency dependence of the coercive field of  $0.71\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.29\text{PbTiO}_3$  single crystal from 0.01 Hz to 5 MHz / Zhaojiang Chen, Yang Zhang, Shiyang Li [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2017. – V. 110. – P. 202904-1 - 202904-5.
150. Schultheiß, J. Orienting anisometric pores in ferroelectrics: Piezoelectric property engineering through local electric field distributions / J. Schultheiß, J. I. Roscow, J. Koruza // *Physical Review Materials*. – 2019. – V. 3. – P. 084408-1 - 084408-13.

## Приложение А

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

*Главы в зарубежных совместных монографиях*

A1. Complex Electrophysical Parameters of Lead-Free Piezoelectric Ceramics Based on Lithium-Sodium Niobates Solid Solutions / E. I. Petrova, M. A. Lugovaya, **N. A. Shvetsova** [et al.] // Proceedings of the 2017 International Conference on "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications" / Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Vijay K. Gupta. – NY: Nova Science Publishers Inc., 2018. – Ch. 31. – P. 225-231. – ISBN: 978-1-53614-083-5.

A2. Surface Acoustic Waves Method for Piezoelectric Material Characterization / **N. A. Shvetsova**, A. N. Reznitchenko, I. A. Shvetsov [et al.] // Proceedings of the 2015 International Conference on «Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications», Devoted to the 100th Anniversary of the Southern Federal University / A. Ivan, Shun-Hsyung Chang, Vitaly Yu. Topolov. – NY: Nova Science Publishers Inc., 2016. – Ch. 55. – P. 415-422. – ISBN: 978-1-63484-577-9.

A3. Rybyanets, A. N. Characterization Techniques for Piezoelectric Materials and Devices / A. N. Rybyanets, A. A. Naumenko, **N. A. Shvetsova** // Nano- and Piezoelectric Technologies, Materials and Devices. Ser. "Physics Research and Technology, Nanotechnology Science and Technology" / Ivan A. Parinov. – NY: Nova Science Publishers Inc., 2013. – Ch. 1. – P. 1-50. – ISBN: 978-1-62948-230-9.

A4. General relationships between ultrasonic attenuation and dispersion: theoretical analysis and experimentals / A. N. Rybyanets, A. A. Naumenko, S. A. Shcherbinin, M. A. Lugovaya, **N. A. Shvetsova**, E. I. Petrova // Piezoelectrics and Nanomaterials: Fundamentals, Developments and Applications / Ivan A. Parinov. – NY: Nova Science Publishers Inc., 2015. – Ch. 7. – P. 169-190.

– URL: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84956813095&partnerID=MN8TOARS>

A5. Microstructure Peculiarities and Electromechanical Properties of Porous Piezoceramics / **Natalia A. Shvetsova**, Igor A. Shvetsov, Ekaterina I. Petrova [et al.] // Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications : Proceedings of the International Conference PHENMA 2021-2022 / Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Arkady N. Soloviev. – Cham: Springer, – 2023. – V. 20. – P. 175-188. – (Springer Proceedings in Materials, V. 20).  
 – DOI: 10.1007/978-3-031-21572-8\_15.  
 – URL: [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-031-21572-8\\_15](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-031-21572-8_15)

A6. Structural Peculiarities of Porous Ferroelectric Ceramics / G. M. Konstantinov, Y. B. Konstantinova, **N. A. Shvetsova** [et al.] // Proceedings of the 2015 International Conference on «Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications», Devoted to the 100th Anniversary of the Southern Federal University / Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Vitaly Yu. Topolov. – NY: Nova Science Publishers Inc., 2016. – Ch. 23. – P. 169-176. – ISBN: 978-1-63484-577-9.

A7. Porous and Composite Materials Based on Lead-Free Ferroelectric Ceramics for Ultrasonic Transducers Applications / E. I. Petrova, M. A. Lugovaya, I. A. Shvetsov, **N. A. Shvetsova** [et al.] // Advanced Materials - Proceedings of the 2017 International Conference on "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications", PHENMA 2017 / Parinov I., Chang S. H., Gupta V. – NY: Springer Proceedings in Physics. – 2018. – V. 207. – P. 49-63.  
 – DOI: 10.1007/978-3-319-78919-4\_4.  
 – URL: [https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-319-78919-4\\_4](https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-319-78919-4_4)

A8. Losses and dispersion in porous piezoceramics: theoretical analysis and experimentals / A. N. Rybyanet, A. A. Naumenko, S. A. Shcherbinin, I. A. Shvetsov, M. A. Lugovaya, **N. A. Shvetsova**, E. I. Petrova // Advances in Porous Ceramics / A. Newton. – NY: Nova Science Publishers Inc., 2016. – Ch. 5. – P. 159-181. – URL: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-85021924296&partnerID=MN8TOARS>

A9. Optimization of Finite Element Models for Porous Ceramic Piezoelements by Piezoelectric Resonance Analysis Method / A. N. Rybyanets, A. V. Nasedkin, A. A. Naumenko, **N. A. Shvetsova** [et al.] // Advanced Materials - Studies and Applications / Ivan A. Parinov. – NY: Nova Science Publishers Inc., 2015. – Ch. 11. – P. 147-168. – URL: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84956737667&partnerID=MN8TOARS>

A10. Modeling and experimental study of HIFU transducers and acoustic fields / A. N. Rybyanets, A. A. Naumenko, **N. A. Shvetsova** [et al.] // Advanced Materials: Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications / Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Vitaly Yu. Topolov. – NY: Springer Proceedings in Physics. – 2016. – V. 175. – Ch. 44. – P. 621-638. – DOI: 10.1007/978-3-319-26324-3. – URL: [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-26324-3\\_44](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-26324-3_44)

A11. Ferroelectrically Hard Porous Ceramics: Fabrication, Properties and Ultrasonic Transducer Applications / I. A. Shvetsov, E. I. Petrova, M. A. Lugovaya, **N. A. Shvetsova** [et al.] // Advanced Materials - Proceedings of the 2017 International Conference on "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications", PHENMA 2017 / Parinov I., Chang S. H., Gupta V. – NY: Springer Proceedings in Physics. – 2018. – V. 207. – P. 33-47. – DOI: 10.1007/978-3-319-78919-4\_3. – URL: [https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-319-78919-4\\_3](https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-319-78919-4_3)

*Статьи в журналах, индексируемых в БД SCOPUS, Web of Science*

A12. Microstructural features and complex electromechanical parameters of lead-free ferroelectric ceramics / **N. A. Shvetsova**, M. A. Lugovaya, I. A. Shvetsov [et al.] // Ferroelectrics. – 2022. – Vol. 591, No 1. – P. 136-142. – DOI: 10.1080/00150193.2022.2041931. – URL: <https://doi.org/10.1080/00150193.2022.2041931>

A13. Complex Elastic, Dielectric and Piezoelectric Parameters of Lead-Free Ferroelectric Ceramics / A. N. Rybyanets, M. A. Lugovaya, I. A. Shvetsov, E. I. Petrova, **N. A. Shvetsova** // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2018. – Vol. 10, No 1. – P. 01012-1 - 01012-4. – DOI: 10.21272/jnep.10(1).01012.

A14. Electromechanical losses and dispersion in textured piezoceramics based on layered bismuth-containing compositions / I. A. Shvetsov, M. A. Lugovaya, E. I. Petrova, **N. A. Shvetsova** [et al.] // Ferroelectrics. – 2022. – Vol. 591, No 1. – P. 128-135. – DOI: 10.1080/00150193.2022.2081005. – URL: <https://doi.org/10.1080/00150193.2022.2081005>

A15. The Study of Relaxation and Transient Processes in Ferroelectric Ceramics Using the Method of Impedance Spectroscopy / I. A. Shvetsov, M. A. Lugovaya, **N. A. Shvetsova** [et al.] // Technical Physics Letters. – 2020. – Vol. 46, No 4. – P. 368-370. – DOI: 10.1134/S1063785020040264. – URL: <https://link.springer.com/article/10.1134%2FS1063785020040264>

A16. Application of the Impedance Spectroscopy Method for the Study of Relaxation Processes in Ferroelectric Ceramics / I. A. Shvetsov, E. I. Petrova, **N. A. Shvetsova** [et al.] // Ferroelectrics. – 2020. – Vol. 561, No 1. – P. 69-74. – DOI: 10.1080/00150193.2020.1736917. – URL: <https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1736917>

A17. Method of Electromechanical Characterization of Ferroelectric Materials / **N. A. Shvetsova**, S. A. Shcherbinin, M. A. Lugovaya [et al.] // Ferroelectrics. – 2020. – Vol. 561, No 1. – P. 100-105. – DOI: 10.1080/00150193.2020.1736921. – URL: <https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1736921>

A18. Ultrasonic Methods for the Study of Relaxation Phenomena in Dissipative Media / **N. A. Shvetsova**, I. A. Shvetsov, E. I. Petrova, and A. N. Rybyanets // Ferroelectrics. – 2023. – Vol. 612, No 1. – P. 123-128. – DOI: 10.1080/00150193.2023.2211297. – URL: <https://doi.org/10.1080/00150193.2023.2211297>

A19. General Relations between Elastic Losses and Dispersion in Dissipative Media / M. A. Lugovaya, **N. A. Shvetsova**, A. N. Reznichenko [et al.] // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2020. – Vol. 84, No 9. – P. 1086-1088. – DOI: 10.3103/S1062873820090233. – URL: <https://link.springer.com/article/10.3103/S1062873820090233>

A20. Anomalies in the complex parameters of the transparent ferroelectric ceramics PLZT near the diffused phase transition / E. I. Petrova, M. A. Lugovaya, A. N. Reznichenko, **N. A. Shvetsova**, A. N. Rybyanets // Ferroelectrics. – 2019. – Vol. 538, No 1. – P. 113-119. – DOI: 10.1080/00150193.2019.1569993. – URL: <https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1569993>

A21. Dispersion characteristics of complex electromechanical parameters of porous piezoceramics / I. A. Shvetsov, M. A. Lugovaya, M. G. Konstantinova, P. A. Abramov, E. I. Petrova, **N. A. Shvetsova**, and A. N. Rybyanets // Journal of Advanced Dielectrics. – 2022. – Vol. 12, No 2. – P. 2160004-1 - 2160004-5. – DOI: 10.1142/s2010135x21600043. – URL: <https://www.worldscientific.com/doi/10.1142/S2010135X21600043>

A22. Extreme Electromechanical Characteristics and Microstructural Features of Ferro- Piezoceramics Based on Lead Titanate / A. N. Rybyanets, M. A. Lugovaya, G. M. Konstantinov, **N. A. Shvetsova**, D. I. Makarev // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2018. – Vol. 82, No 3. – P. 246-250. – DOI: 10.3103/S1062873818030218. – URL: <https://link.springer.com/article/10.3103/S1062873818030218>

A23. Microstructural features and complex electromechanical parameters of  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.53}\text{O}_3 + 1\% \text{Nb}_2\text{O}_5$  porous piezoceramics / **N. A. Shvetsova**, E. I. Petrova, M. A. Lugovaya [et al.] // Ferroelectrics. – 2022. – Vol. 591, No 1. – P. 143-149. – DOI: 10.1080/00150193.2022.2041932. – URL: <https://doi.org/10.1080/00150193.2022.2041932>

A24. Lead-free porous and composite materials for ultrasonic transducers applications / A. N. Reznichenko, M. A. Lugovaya, E. I. Petrova, **N. A. Shvetsova**, A. N. Rybyanets // *Ferroelectrics*. – 2019. – Vol. 539, No 1. – P. 93-100.  
– DOI: 10.1080/00150193.2019.1570018.  
– URL: <https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1570018>

A25. Microstructure characterization and properties of porous piezoceramics / **N. A. Shvetsova**, I. A. Shvetsov, M. A. Lugovaya [et al.] // *Journal of Advanced Dielectrics*. – 2022. – Vol. 12, No 2. – P. 2160006-1 - 2160006-4.  
– DOI: 10.1142/S2010135X21600067.  
– URL: <https://www.worldscientific.com/doi/10.1142/S2010135X21600067>

A26. Elastic Losses and Dispersion in Porous Piesoceramics / M. A. Lugovaya, I. A. Shvetsov, **N. A. Shvetsova** [et al.] // *Ferroelectrics*. – 2021. – Vol. 571, No 1. – P. 263-267. – DOI: 10.1080/00150193.2020.1736909.  
– URL: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00150193.2020.1736909>

A27. Ceramic-Matrix Piezocomposites: Microstructural Features and Dielectric Properties / A. N. Rybyanets, A. V. Nasedkin, **N. A. Shvetsova** [et al.] // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2023. – Vol. 87, No 9. – P. 1337-1342. – DOI: 10.3103/S1062873823703264.  
– URL: <https://link.springer.com/article/10.3103/S1062873823703264>

A28. Ceramic matrix piezocomposites: method of fabrication and microstructure peculiarities / A. N. Rybyanets, I. A. Shvetsov, E. I. Petrova, M. A. Lugovaya, **N. A. Shvetsova** // *Ferroelectrics*. – 2023. – Vol. 605, No 1. – P. 88-92. – DOI: 10.1080/00150193.2023.2169014. – URL: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00150193.2023.2169014>

A29. Finite element simulation of ultrasonic standing wave fields inside cylindrical piezoelectric transducers / S. A. Shcherbinin, I. A. Shvetsov, A. V. Nasedkin, **N. A. Shvetsova**, A. N. Rybyanets // *Ferroelectrics*. – 2019. – Vol. 539, No 1. – P. 117-122. – DOI: 10.1080/00150193.2019.1570020.  
– URL: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00150193.2019.1570020>

A30. Numerical Simulation and Optimization of Acoustic Fields and Designs of Composite HIFU Transducers / A. N. Rybyanets, I. A. Shvetsov, E.I. Petrova, M. A. Lugovaya, **N. A. Shvetsova** // *Ferroelectrics*. – 2019. – Vol. 543, No 1. – P. 48-53. – DOI: 10.1080/00150193.2019.1592447. – URL: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00150193.2019.1592447>

A31. Recent Advances in Porous Piezoceramics Applications / A. N. Rybyanets, D. I. Makarev, **N. A. Shvetsova** // *Ferroelectrics*. – 2019. – Vol. 539, No 1. – P. 101-111. – DOI: 10.1080/00150193.2019.1570019. – URL: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00150193.2019.1570019>

A32. New Techniques and Designs of Focusing Piezoelectric Transducers for Ultrasonic Diagnostics and Therapy / **N. A. Shvetsova**, D. I. Makarev, I. A. Shvetsov [et al.] // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2018. – Vol. 82, No 3. – P. 251-256. – DOI: 10.3103/S1062873818030279. – URL: <https://link.springer.com/article/10.3103/S1062873818030279>

A33. Study of nonlinear processes in ferroelectric ceramics in weak electric fields / **N. A. Shvetsova**, S. A. Shcherbinin, I. A. Shvetsov [et al.] // *Technical Physics Letters*. – 2020. – Vol. 46, No 7. – P. 713-716. – DOI: 10.1134/S1063785020070251. – URL: [https://link.springer.com/article/10.1134/S1063785020070251?wt\\_mc=Internal.Event.1.SEM.ArticleAuthorOnlineFirst](https://link.springer.com/article/10.1134/S1063785020070251?wt_mc=Internal.Event.1.SEM.ArticleAuthorOnlineFirst)

A34. Piezoelectric hysteresis in ferroelectric ceramics in a weak electric field / I. A. Shvetsov, **N. A. Shvetsova**, E. I. Petrova [et al.] // *Ferroelectrics*. – 2023. – Vol. 605, No 1. – P. 93-98. – DOI: 10.1080/00150193.2023.2169015. – URL: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00150193.2023.2169015>

A35. Nonlinear and Relaxation Processes in Piezoceramics in the Region of Weak Electric Fields / **N. A. Shvetsova**, I. A. Shvetsov, E. I. Petrova [et al.] // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2023. – Vol. 87, No 9. – P. 1390-1396. – DOI: 10.3103/S1062873823703367. – URL: <https://link.springer.com/article/10.3103/S1062873823703367>

A36. The study of domain orientation processes in ferroelectric ceramics in weak electric fields / **N. A. Shvetsova**, S. A. Shcherbinin, I. A. Shvetsov [et al.] // Ferroelectrics. – 2021. – Vol. 576, No 1. – P. 100-105.  
– DOI: 10.1080/00150193.2021.1888266.  
– URL: <https://doi.org/10.1080/00150193.2021.1888266>

A37. Study of transient and relaxation processes in ferroelectric ceramics in weak electric fields / I. A. Shvetsov, **N. A. Shvetsova**, S. A. Shcherbinin [et al.] // Ferroelectrics. – 2021. – Vol. 576, No 1. – P. 94-99.  
– DOI: 10.1080/00150193.2021.1888265.  
– URL: <https://doi.org/10.1080/00150193.2021.1888265>

A38. Piezoelectric Relaxation in Piezoceramics in the Region of Weak Permanent Electric Fields / I. A. Shvetsov, **N. A. Shvetsova**, E. I. Petrova [et al.] // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2023. – Vol. 87, No 9. – P. 1383-1389. – DOI: 10.3103/S1062873823703355.  
– URL: <https://link.springer.com/article/10.3103/S1062873823703355>

### *Патенты на изобретения*

A39. Патент № 2616683 С1 Российская Федерация, МПК F17D 1/16 Устройство для снижения вязкости нефти и нефтепродуктов : № 2015149556 : заявл. 19.11.2015 : опубл. 18.04.2017, Бюл. № 11 / А. Н. Рыбьянец, Д. И. Макарьев, **Н. А. Швецова**, В. Л. Сухоруков ; патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет".  
– URL: [https://www1.fips.ru/registers-doc-view/fips\\_servlet?DB=RUPAT&DocNumber=2616683&TypeFile=html](https://www1.fips.ru/registers-doc-view/fips_servlet?DB=RUPAT&DocNumber=2616683&TypeFile=html) (дата обращения 24.01.2024)

A40. Патент № 2748502 С1 Российская Федерация, МПК А61Н 23/00, А61Н 7/00, А61Н 7/02, Н01L 41/00. Способ комплексной косметической обработки поверхностных тканей пациента и устройство для его осуществления : № 2020115704 : заявл. 12.05.2020 : опубл. 26.05.2021, Бюл. №15 / А. Н. Рыбьянец, Н. А. Колпачева, И. А. Швецов, **Н. А. Швецова**.

- 17 с: ил. – URL: [https://new.fips.ru/registers-doc-view/fips\\_servlet?DB=RUPAT&DocNumber=2748502&TypeFile=html](https://new.fips.ru/registers-doc-view/fips_servlet?DB=RUPAT&DocNumber=2748502&TypeFile=html) (дата обращения 24.01.2024)

А41. Патент № 2623693 С2 Российская Федерация, МПК Н01L 41/20, С04В 35/49 Способ получения композиционного пьезоматериала : № 2015151735 : заявл. 03.12.2015 : опубл. 28.06.2017, Бюл. № 19 / А. А. Науменко, А. Н. Рыбьянец, **Н. А. Швецова** ; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Пироэлемент".

– URL: [https://www1.fips.ru/registers-doc-view/fips\\_servlet?DB=RUPAT&DocNumber=2623693&TypeFile=html](https://www1.fips.ru/registers-doc-view/fips_servlet?DB=RUPAT&DocNumber=2623693&TypeFile=html) (дата обращения 24.01.2024)

А42. Патент № 2713835 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/491, С04В 38/00, Н01L 41/187. Способ получения композиционного пьезоматериала : № 2019115680 : заявл. 22.05.2019 : опубл. 07.02.2020, Бюл. № 4 / М. А. Луговая, А. Н. Рыбьянец, **Н. А. Швецова**.

– URL: [https://www1.fips.ru/registers-doc-view/fips\\_servlet?DB=RUPAT&DocNumber=2713835&TypeFile=html](https://www1.fips.ru/registers-doc-view/fips_servlet?DB=RUPAT&DocNumber=2713835&TypeFile=html) (дата обращения 24.01.2024)

Приложение Б  
ПЕРЕЧЕНЬ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

- PRAP – программа анализа пьезоэлектрического резонанса  
STEP – программа характеристики электромеханического отклика  
СМПО – силовая микроскопия пьезоотклика  
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия  
НРК – метод неразрушающего контроля  
МФГ – морфотропная фазовая граница  
 $p$  – пористость  
 $\rho$  – плотность  
 $T_C$  – температура Кюри  
 $T_i$  – механическое напряжение  
 $S_i$  – механическая деформация  
 $D_i$  – диэлектрическое смещение  
 $E$  – электрическое поле  
 $E_C$  – коэрцитивное поле  
 $P_r$  – остаточная поляризация  
 $P_s$  – поляризация насыщения  
 $k_{ij}$  – коэффициент электромеханической связи  
 $\varepsilon_{ij}$  – диэлектрическая проницаемость  
 $\beta_{ij}$  – диэлектрическая непроницаемость  
 $d_{ij}$  – пьезоэлектрический модуль  
 $e_{ij}, h_{ij}, g_{ij}$  – пьезоэлектрические константы  
 $S_{ij}$  – упругая податливость  
 $C_{ij}$  – упругая жесткость  
 $Z_A$  – акустический импеданс  
 $R$  – сопротивление  
 $X$  – реактанс

$Y$  – адмитанс

$G$  – проводимость

$B$  – реактивная проводимость

$f_p$  – частота параллельного резонанса

$f_s$  – частота последовательного резонанса

$f_r$  – частота резонанса

$f_a$  – частота антирезонанса

$f_n$  – частота минимума импеданса

$f_m$  – частота максимума импеданса

$Q_M$  – механическая добротность

$\tan\delta$  - тангенс угла диэлектрических потерь

$\omega$  – угловая частота

$V$  – скорость звука

$\alpha$  – коэффициент затухания

## БЛАГОДАРНОСТИ

В заключении хочется искренне поблагодарить и выразить особую признательность моему наставнику и учителю - научному руководителю Рыбянцу Андрею Николаевичу, благодаря которому физика стала основной частью моей жизни, за поддержку и вдохновение, веру в меня, терпение, понимание и, конечно же, за неоценимую помощь при работе над диссертацией.

Выражаю слова благодарности всем, кто помогал в моей работе над диссертацией: коллективу отделения сегнетопъезоматериалов, приборов и устройств НИИ физики: Макарьеву Дмитрию Ивановичу, Резниченко Анне Никифоровне, Швецову Игорю, Луговой Марии, Петровой Екатерине за помощь в проведении экспериментов и в изготовлении экспериментальных образцов; Буниной Ольге Алексеевне и Куприной Юлии Александровне (отдел кристаллофизики ЮФУ) за помощь в проведении рентгеноструктурных исследований, а также Наседкину Андрею Викторовичу (кафедра математического моделирования ЮФУ).

Отдельные слова благодарности выражаю моему первому преподавателю физики в университете Тополову Виталию Юрьевичу, его занятия стали первой ступенью в моей реализации в качестве физика.

Спасибо коллегам из разных научных и учебных организаций: Шуру Владимиру Яковлевичу и Турыгину Антону Павловичу из Уральского федерального университета, Хохловой Вере Александровне и Сапожникову Олегу Анатольевичу из Московского государственного университета.

Благодарю всех коллег и друзей из Института физики ЮФУ за поддержку и помощь в работе - и не только над диссертацией.

Особые слова благодарности выражаю моей семье за веру в меня, поддержку, помощь и терпение.