

**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

**Автореферат**

*диссертации на соискание ученой степени*

**кандидата физико-математических наук**

Работа выполнена в Отделении сегнетопъезоматериалов, приборов и устройств Научно-исследовательского института физики Федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет».

<i>Научный руководитель:</i>	доктор физико-математических наук <b>Рыбняец</b> Андрей Николаевич (Южный федеральный университет, НИИ физики, отделение сегнетопъезоматериалов, приборов и устройств, зав. отделением, главный научный сотрудник)
<i>Официальные оппоненты:</i>	доктор физико-математических наук, профессор <b>Коротков</b> Леонид Николаевич (Воронежский государственный технический университет, кафедра твердотельной электроники, профессор)
	доктор физико-математических наук <b>Солнышкин</b> Александр Валентинович (Тверской государственный университет, кафедра физики конденсированного состояния, профессор)

Защита диссертации состоится **17 апреля 2024** года в **15.00** часов на заседании диссертационного совета **ЮФУ801.01.06** по физико-математическим наукам (специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния и 1.3.20. Кристаллография, физика кристаллов) в здании Научно-исследовательского института физики ЮФУ по адресу: г. Ростов-на-Дону, пр-т Стачки, 194, ауд. 411.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке Южного федерального университета по адресу: г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж и на сайте Южного федерального университета по адресу: <https://hub.sfedu.ru/diss/show/1326301/>

Автореферат разослан

\_\_\_\_\_ марта 2024 года

Отзыв на диссертацию или автореферат (укажите дату, свои фамилию, имя, отчество полностью, ученую степень со специальностью, ученое звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail, с согласием на обработку персональных данных и с обязательной нумерацией страниц), заверенные подписью рецензента и гербовой печатью учреждения, просим направлять в формате .pdf - на e-mail: [geguzina@sfedu.ru](mailto:geguzina@sfedu.ru), а также посылать в 2 экз. по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр-т Стачки, 194, НИИФ ЮФУ, Гегузиной Г.А., ученому секретарю диссовета ЮФУ801.01.06.

Ученый секретарь диссертационного совета ЮФУ801.01.06

при НИИ физики ЮФУ

Гегузина Галина Александровна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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 сегнетопьезокерамику (СПК) на основе релаксоров, пьезоактивные 1–3 композиты и пористые керамики, привела к развитию современных концепций микроструктурного конструирования материалов, ультразвуковых преобразователей и других устройств. Конструирование и практическое применение различных пьезоэлектрических материалов, а также сравнение параметров 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  $\text{Zr}/\text{Ti}$ , 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].

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:** плотные и пористые СПК на основе твердых растворов (ТР) ЦТС состава  $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Ti_{0.47}Zr_{0.53}O_3 + 1$  масс. %  $Nb_2O_5$ , полученные методом обычного спекания и выжигания порообразователя, а также бессвинцовая сегнетопъезокерамика на основе ТР ниобата калия-натрия (КННТ) состава  $(Na_{0.48}K_{0.52})(Nb_{0.9}Ta_{0.1})O_3 + 0.8$  масс. %  $CdO + 0.5$  масс. %  $MgO$ , полученная 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 НИР № FENW-2023-0015/Г30110/23-08-ИФ Министерства науки и высшего образования РФ.

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

1. Рентгено- и микроструктурные исследования, а также измерения электромеханических параметров для различных срезов образцов бессвинцовой 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. Комплексные диэлектрические, упругие и электромеханические характеристики пористой сегнетопъезокерамики состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1$  масс. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  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  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1$  масс. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  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  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1$  масс. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 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 бессвинцовых 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; Symposium 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).

**Личный вклад автора.** Автором лично выполнены предметный поиск и анализ научно-исследовательской и патентной литературы по тематике диссертации, получены все основные экспериментальные результаты, выводы и основные научные положения, выносимые на защиту, разработаны измерительные стенды и методики измерения. Автором изготовлены экспериментальные образцы СПК, проведен анализ их микро- и доменной структур, измерены комплексные электромеханические параметры СПК различных структур и составов. Совместно с научным руководителем проведен анализ полученных результатов, сформулированы задачи, проработаны научные положения.

**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 автореферата приведен список основных авторских публикаций (отмечены литерой А) по теме настоящей диссертации.

**Структура и объем 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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* приведены цель, задачи, обоснование актуальности и новизны научной тематики, объекты исследования, а также описаны научная значимость и практическое применение экспериментальных результатов, сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту.

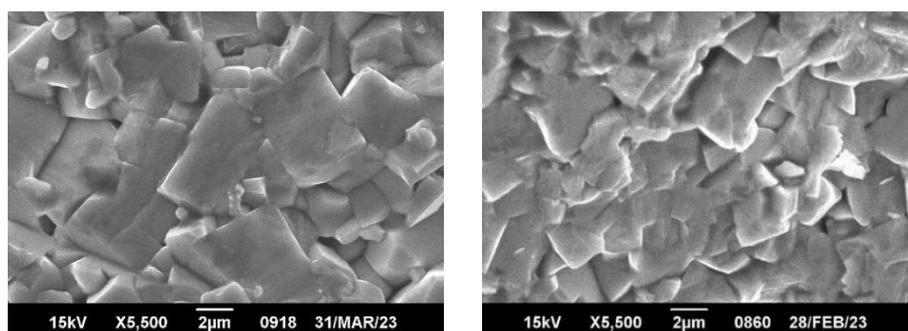
В *первом* разделе приведен обзор научно-технической и патентной литературы, касающейся разработки и способов изготовления сегнетоэлектрических материалов, а также описаны методы исследования керамических и композиционных сегнетоэлектрических материалов, основанные на использовании стандартов по пьезоэлектричеству IRE и IEEE [14], пьезоэлектрического резонансного анализа PRAP, а также электромеханической характеристики пьезоматериалов STEP и силовой микроскопии пьезоотклика в дополнении со сканирующей электронной микроскопией.

Во *втором* разделе представлены результаты рентгеноструктурного анализа, исследования микро- и доменной структуры бесвинцовой СПК состава  $(\text{Na}_{0.48}\text{K}_{0.52})(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3 + 0.8 \text{ масс. \% CdO} + 0.5 \text{ масс. \% MgO}$ , изготовленной методом горячего прессования, а также приведены полные наборы комплексных диэлектрических, электромеханических, упругих параметров исследованной СПК и их частотные зависимости в диапазоне от 100 кГц до 70 МГц [A1 – A3].

Фазовый состав образцов и данные для анализа XRD-профилей были получены порошковым методом с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV с отфильтрованным  $\text{Cu-K}\alpha$  излучением на стандартной приставке в режиме  $\theta - 2\theta$

сканирования в диапазоне углов  $2\theta = (10 \dots 80)$  град. Выявлено, что образцы КННТ обладают орторомбической пространственной решеткой с параметрами  $a = 5.700 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.631 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.95 \text{ \AA}$ . Сравнение XRD-профилей, в которых рентгеновская дифракция снималась с поверхностями 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. Как показали расчеты, степень ориентации кристаллитов составляет 30%, при этом параметры решетки для всех образцов, полученных в различных срезах, совпадают в пределах точности измерения.

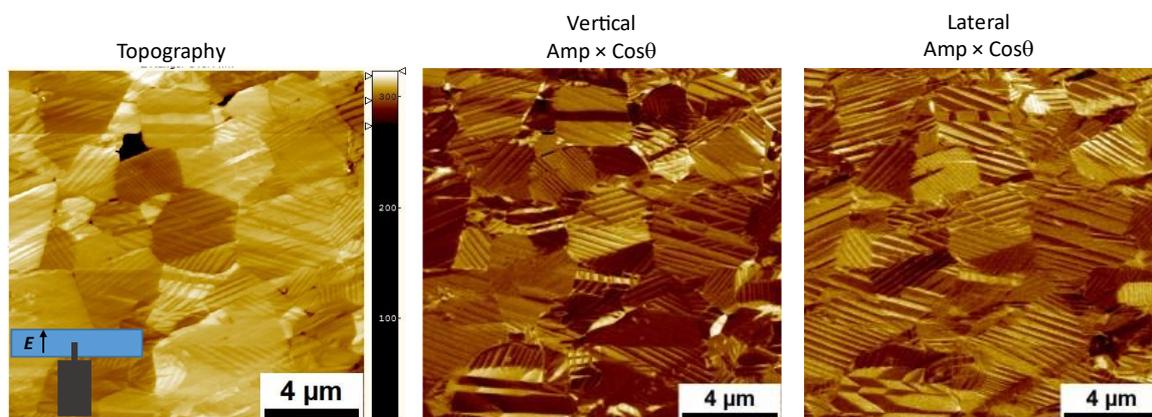
Качественно характер текстуры оценивался визуально с помощью электронного микроскопа. Приведенные микрофотографии (рисунок 1) показывают, что пластинчатые кристаллиты СПК КННТ преимущественно ориентированы развитыми гранями в плоскости образца, перпендикулярной оси давления при горячем прессовании, являющимся причиной формирования кристаллической текстуры в керамике КННТ.



(a)

(б)

Рисунок 1 – СЭМ изображения кристаллитов на сколах вдоль поверхности (а) и по толщине (б) образца пьезокерамики КННТ



(a)

(б)

(в)

Рисунок 2 – СМПО изображения структуры доменов в пьезокерамике КННТ (образец поляризован вертикально): (а) – топограмма, (б) – вертикальная  $\text{Amp} \times \cos\theta$ , (в) – латеральная  $\text{Amp} \times \cos\theta$

Кристаллиты поляризованных образцов КННТ обладают сложной доменной структурой (рисунок 2), имеющей различные доменные узоры (в основном, периодические ламели). На сколе образца хорошо видна преимущественная ориентация слоистой структуры 60°- и 120°-ных доменов, наличие которых характерно для орторомбической симметрии КННТ [7].

Для подтверждения наличия в керамике КННТ осевой текстуры, подобной наблюдаемой в тетрагональных вольфрамовых бронзах (ТКВБ) и слоистых висмутсодержащих СПК [А1, А3], были исследованы экспериментальные образцы, вырезанные параллельно и перпендикулярно оси горячего прессования. Измерения комплексных электромеханических характеристик позволили установить, что образцы СПК КННТ, вырезанные перпендикулярно оси давления при горячем прессовании, обладают более высокими значениями диэлектрических, упругих и пьезоэлектрических параметров в сравнении с образцами КННТ, ориентированными параллельно оси давления ( $\varepsilon_{33}^T = 3.0 \cdot 10^{-9}$  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.

Таблица 1 – Комплексные характеристики СПК КННТ, измеренные на стандартных модах колебаний

Параметр	Действительная часть	Мнимая часть	Параметр	Действительная часть	Мнимая часть
Физические параметры			Толщинная мода		
$\rho$ (кг/м <sup>3</sup> )	$4.45 \cdot 10^3$	–	$f_p$ (Гц)	$7.85 \cdot 10^6$	–
$Z_A$ (MRayl)	22	–	$k_t$	0.49	- 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)	$2.54 \cdot 10^5$	–	$C_{33}^E$ (Н/м <sup>2</sup> )	$154.1 \cdot 10^9$	- $2.175 \cdot 10^9$
$S_{11}^E$ (м <sup>2</sup> /Н)	$8.34 \cdot 10^{-12}$	- $0.048 \cdot 10^{-12}$	$e_{33}$ (Кл/м <sup>2</sup> )	9.41	- 0.016
$S_{12}^E$ (м <sup>2</sup> /Н)	- $2.18 \cdot 10^{-12}$	$0.025 \cdot 10^{-12}$	$h_{33}$ (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)	$1.82 \cdot 10^{-9}$	- $0.008 \cdot 10^{-9}$
$\varepsilon_{33}^T$ (Ф/м)	$2.93 \cdot 10^{-9}$	- $0.058 \cdot 10^{-9}$	Сдвиговая мода по толщине		
$k_p$	0.46	- 0.00114	$f_p$ (Гц)	$3.13 \cdot 10^6$	–
$\sigma^p$	0.26	- 0.00143	$k_{15}$	0.63	- 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)	$4.81 \cdot 10^5$	–	$S_{55}^E$ (м <sup>2</sup> /Н)	$25.74 \cdot 10^{-12}$	- $3.349 \cdot 10^{-12}$
$k_{33}$	0.55	- 0.000129	$e_{15}$ (Кл/м <sup>2</sup> )	10.59	- 1.951
$S_{33}^D$ (м <sup>2</sup> /Н)	$6.64 \cdot 10^{-12}$	- $0.036 \cdot 10^{-12}$	$h_{15}$ (В/м)	$23.19 \cdot 10^8$	- $0.241 \cdot 10^8$
$S_{33}^E$ (м <sup>2</sup> /Н)	$9.58 \cdot 10^{-12}$	- $0.054 \cdot 10^{-12}$	$d_{15}$ (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)	0.04	- 0.00003
$g_{33}$ (В·м/Н)	0.03	- 0.0001	$\varepsilon_{11}^T$ (Ф/м)	$7.21 \cdot 10^{-9}$	- $2.315 \cdot 10^{-9}$
$\varepsilon_{33}^S$ (Ф/м)	$3.39 \cdot 10^{-9}$	- $0.035 \cdot 10^{-9}$	$\varepsilon_{11}^S$ (Ф/м)	$4.56 \cdot 10^{-9}$	- $0.888 \cdot 10^{-9}$

Измерения полного набора комплексных параметров текстурированной СПК КННТ для среза, перпендикулярного оси горячего прессования (табл. 1), проводились с использованием программы PRAP [8] и анализатора импеданса Agilent 4294A (Agilent Technologies, США). Для этого были изготовлены образцы стандартных форм и размеров (стержень, сдвиговая пластина, диск), соответствующих классу симметрии 6mm [9]. Из таблицы 1 видно, что текстурированная керамика 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.

Исследования частотных зависимостей комплексных параметров текстурированной керамики КННТ в диапазоне от 100 кГц до 70 МГц проводились с помощью разработанного нами метода PRAP-анализа пьезорезонансных спектров основного и высших резонансов толщинной моды колебаний дисковых пьезокерамических элементов [10, А4 – А6].

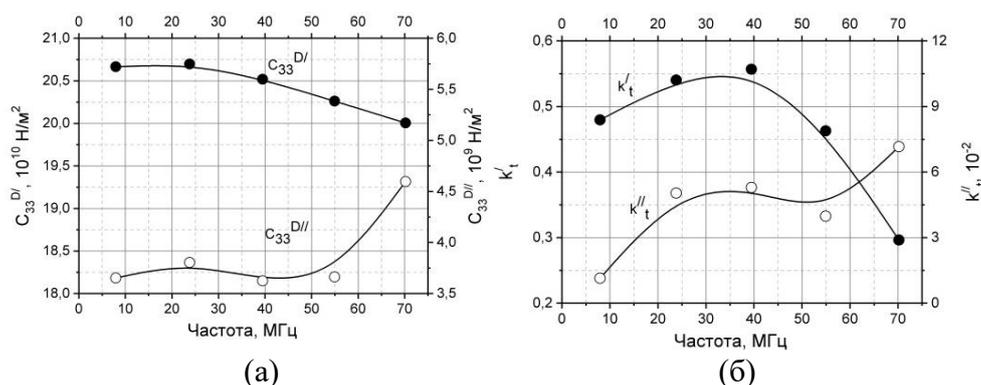


Рисунок 3 – Частотные зависимости комплексного модуля упругости  $C_{33}^D$  (а) и коэффициента электромеханической связи  $k_t$  (б) СПК диска КННТ перпендикулярного среза

Частотные зависимости  $C_{33}^{D'}$  и коэффициента электромеханической связи  $k_t'$  толщинной моды колебаний, где наблюдается уменьшение  $C_{33}^{D'}$  и увеличение  $k_t'$  с ростом частоты, для перпендикулярного среза образца КННТ (рисунок 3) 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 [11, А1 – А3, А7, А8]. Аномальная упругая и электромеханическая дисперсия в нашем случае определяется наличием кристаллической текстуры и отмеченными выше особенностями доменной структуры кристаллитов КННТ.

С увеличением частоты скорость звука  $V_t^D = (C_{33}^{D'}/\rho)^{1/2}$  и коэффициент электромеханической связи  $k_t$  толщинной моды колебаний пьезокерамического диска приближаются к значениям  $V_{33}^D = (1/\rho S_{33}^{D'})^{1/2}$  и  $k_{33}$ , характерным для пьезокерамической пластины, что и приводит к наблюдаемому уменьшению модуля

упругости  $C_{33}^{D'}$  и возрастанием коэффициента связи  $k_t'$  с частотой. Увеличение  $k_t'$  в области частот до 40 МГц (см. рисунок 3, б), 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 [12].

Уникальные электромеханические характеристики СПК КННТ позволили использовать ее в высокочастотных ультразвуковых преобразователях для устройств диагностики и неразрушающего контроля, в медицинской аппаратуре и оборудовании для нефтедобывающей промышленности [A9, A17].

В *третьем* разделе диссертации представлены результаты исследования микроструктуры, а также комплексных электромеханических характеристик пористой СПК состава  $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3 + 1$  масс. %  $Nb_2O_5$  с различной относительной пористостью  $p$  в интервале от 0 до 50% [A7, A8, A10].

Для изготовления экспериментальных образцов применялись модифицированные методы выжигания порообразователя и получения керамоматричных композитов [13, A11, A12, A18]. Исследования микроструктуры проводили с использованием электронных сканирующих микроскопов JEOL JSM-6390LA и TM-100, Hitachi на сколотых поверхностях образцов СПК.

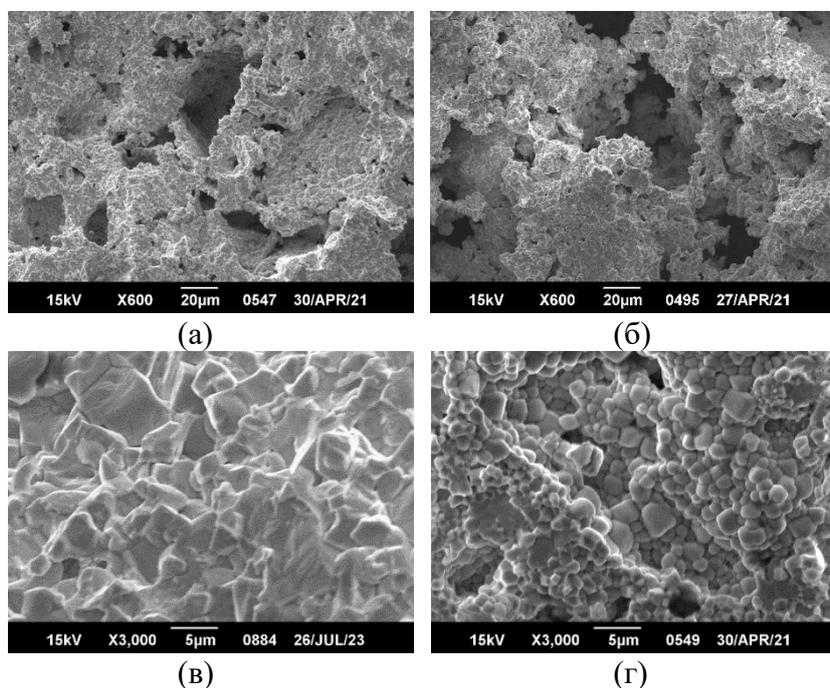


Рисунок 4 –  
Микроструктура  
пористой СПК  
( $p = 30\%$  (а),  $p = 50\%$   
(б)) и зеренная структура  
плотной (в) и пористой  
(г) СПК одинакового  
состава  
 $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3 +$   
 $+ 1$  масс. %  $Nb_2O_5$

Для пористых СПК (рисунок 4, а, б) характерным является случайное распределение неправильной формы пор, имеющих размеры от 10 мкм до 30 мкм. Плотная пьезокерамика, полученная традиционным спеканием, характеризуется хаотичной упаковкой зерен неправильной формы размерами от 3 мкм до 10 мкм. Пьезокерамический каркас пористой СПК отличается плотной упаковкой зерен

правильной многогранной формы размером от 2 мкм до 5 мкм, что существенно меньше размера зерен плотной пьезокерамики одинакового состава (рисунок 4, в, г). Проведенный нами СЭМ анализ микроструктуры позволил также установить, что для пористых СПК системы ЦТС характерно наличие мезоструктурных квазистержневых элементов, сформированных группами кристаллитов, ориентированных в направлении толщины образца и определяющих основные особенности электромеханических свойств пьезокерамики [А7, А10].

Комплексные характеристики СПК состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$  с различной относительной пористостью  $p$  в интервале от 0 до 40% определялись с помощью программы анализа пьезоэлектрического резонанса (PRAP) и импеданс-анализатора Agilent 4294A и на толщинных и радиальных модах колебаний стандартных дисковых образцов [8].

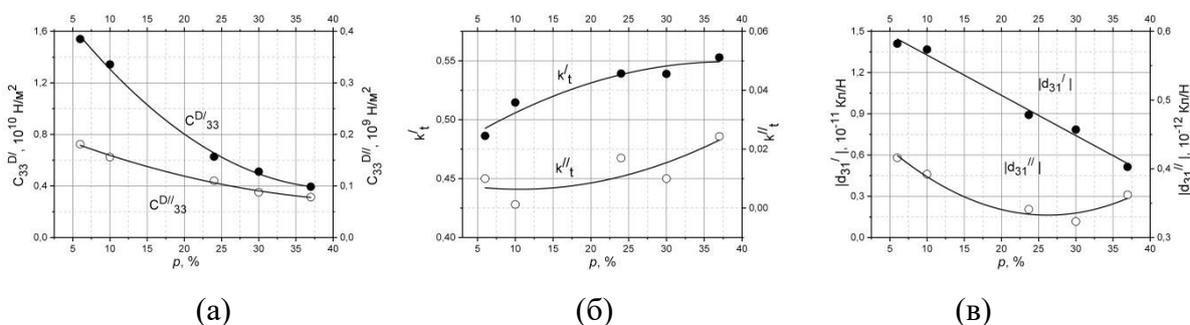


Рисунок 5 – Зависимости от относительной пористости  $p$  значений действительной и мнимой частей модуля упругости  $C_{33}^D$  (а), коэффициента электромеханической связи  $k_t$  (б) и пьезомодуля  $d_{31}$  (в) образцов пористой СПК системы ЦТС

Установлено, что зависимости комплексных упругих, диэлектрических и электромеханических характеристик пористой СПК от пористости (рисунок 5) определяются уменьшением жесткости и ослаблением механического зажатия пьезокерамического каркаса в поперечном направлении, а также ростом электромеханических потерь, вызванных взаимодействием резонансных колебаний пьезоэлемента с микро- и мезоструктурными компонентами пористой СПК.

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, сформированных группами кристаллитов, ориентированных в определенных направлениях [А10]. Полученные наборы комплексных параметров СПК системы ЦТС с различной пористостью использованы при разработке пьезоэлектрических и ультразвуковых устройств с помощью метода конечно-элементного моделирования.

Исследование частотных зависимостей комплексных параметров экспериментальных образцов на частотах до 20 МГц проводились с помощью метода анализа пьезорезонансных спектров основного и высших резонансов

пористых пьезоэлементов [14, А4 – А6]. Метод позволяет производить измерения образцов стандартных размеров на высоких частотах без необходимости изготовления тонких и, соответственно, более хрупких экспериментальных образцов, а также получать более точные (в сравнении со Стандартом IEEE [14]) параметры и измерять мнимые части, характеризующие потери в материале [15].

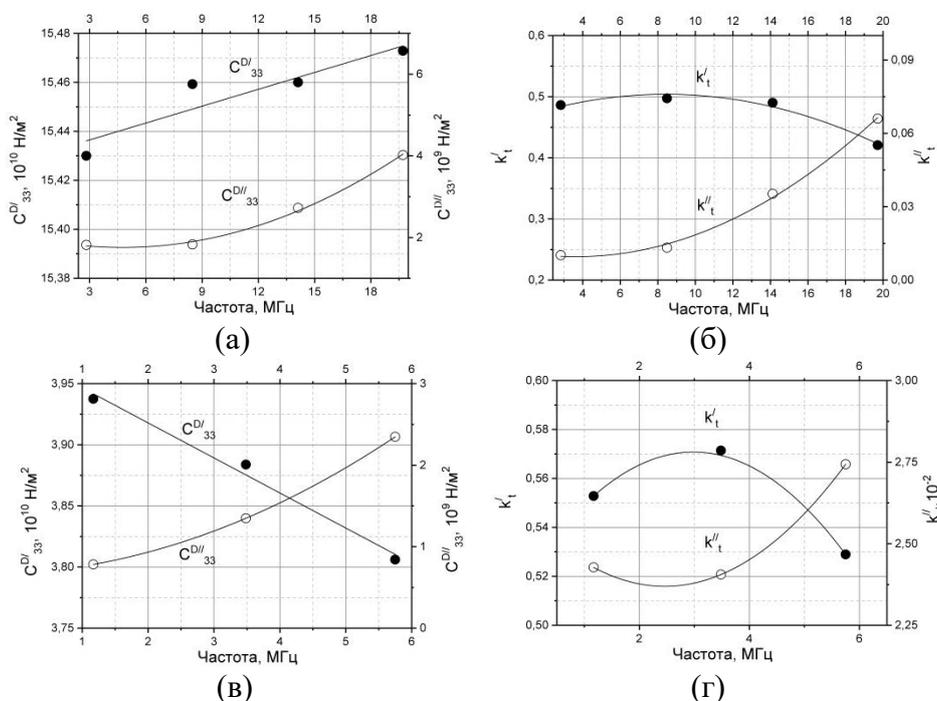


Рисунок 6 – Частотные зависимости комплексного модуля упругости  $C_{33}^D$  и коэффициента электромеханической связи  $k_t$  (а, б) плотного ( $p = 6\%$ ) и (в, г) пористого ( $p = 37\%$ ) дисков СПК состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$

Поведение действительных частей модуля упругости  $C_{33}^{D'}$  различно для плотной и пористой пьезокерамики (рисунок 6, а, в). Упругая дисперсия для плотной СПК 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 обусловлено 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, для пористой СПК характерна аномальная дисперсия – уменьшение  $C_{33}^{D'}$  с частотой. В то же время поведение мнимой части модуля упругости для пористой пьезокерамики аналогично изменению  $C_{33}^{D''}$  для плотной пьезокерамики.

Частотные зависимости 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 ростом частоты (рисунок 6, б, г). 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 (рисунок 6) 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 [A7, A8, A10].

С увеличением частоты скорость звука  $V_t^D = \sqrt{C_{33}^{D'}/\rho}$  и коэффициент электромеханической связи  $k_t$  толщинной моды колебаний пористых 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 модуля упругости  $C_{33}^{D'}$  (рисунок 6) и увеличение коэффициента электромеханической связи  $k'_t$ .

Результаты исследований показали наличие у пористой пьезокерамики состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс.}\% \text{ Nb}_2\text{O}_5$  лучших по сравнению с плотной ЦТС электромеханических параметров, что позволило использовать ее в устройствах для неразрушающего контроля (НРК), в современных ультразвуковых приложениях медицинской терапии и диагностики, в пьезоэлектрических обратноосмотических, ультра- и микрофильтрационных мембранах с улучшенной производительностью и др. [15, A13, A17].

**Четвертый** раздел диссертации посвящен исследованиям процессов переключения и сегнетоэлектрического гистерезиса, а также доменно-ориентационных и релаксационных процессов в пористых и плотных СПК системы ЦТС в слабых и сильных электрических полях [A14 – A16]. Для исследований процессов переключения сегнетоэлектрических образцов в области сильных полей были использованы система электромеханических измерений (STEPV) и программа электромеханической характеристики сегнетоэлектрических материалов (STEP) [16], а для описания доменно-ориентационных и релаксационных процессов в области слабых полей - метод, основанный на использовании импедансной спектроскопии и анализе пьезорезонансных спектров (PRAP) [8, A4 – A6].

В подразделе 4.1 представлены результаты прецизионных измерений и анализа пьезорезонансных спектров для толщинной и радиальной мод колебаний тонких СПК дисков в области слабых постоянных электрических полей, много меньших коэрцитивного поля (рисунки 7 – 10). Объектом исследований была

выбрана СПК состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$ , принадлежащая тетрагональной границе области морфотропного фазового перехода, для которой характерно наличие тетрагональных  $180^\circ$ -ных и  $90^\circ$ -ных доменов. Считается [17], что в процессе поляризации все  $180^\circ$ -ные доменные ориентации полностью реализуются.

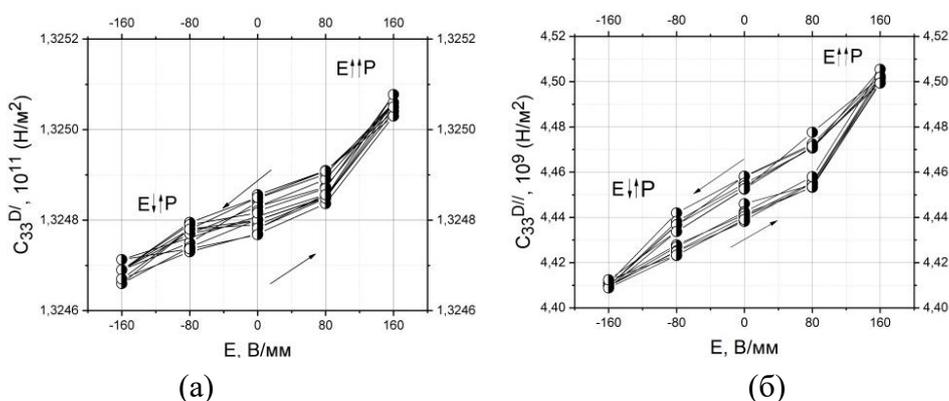


Рисунок 7 – Экспериментальные зависимости от напряженности постоянного электрического поля  $E$  (а) действительной  $C_{33}^{D'}$  и (б) мнимой  $C_{33}^{D''}$  частей модуля упругости  $C_{33}^D$  СПК элемента состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$

Дополнительная поляризация образца при положительном подаваемом напряжении (направления поляризации  $P$  и поля  $E$  совпадают) способствует увеличению  $C_{33}^{D'}$  и  $C_{33}^{D''}$  (рисунок 7) в силу обратимых смещений  $90^\circ$ -ных доменных стенок, приводящих к увеличению остаточной поляризации и росту затухания в результате взаимодействия резонансных колебаний пьезоэлемента с неоднородными механическими напряжениями и движущимися  $90^\circ$ -ными доменными стенками. При отрицательных значениях  $E$  направления  $P$  и  $E$  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.

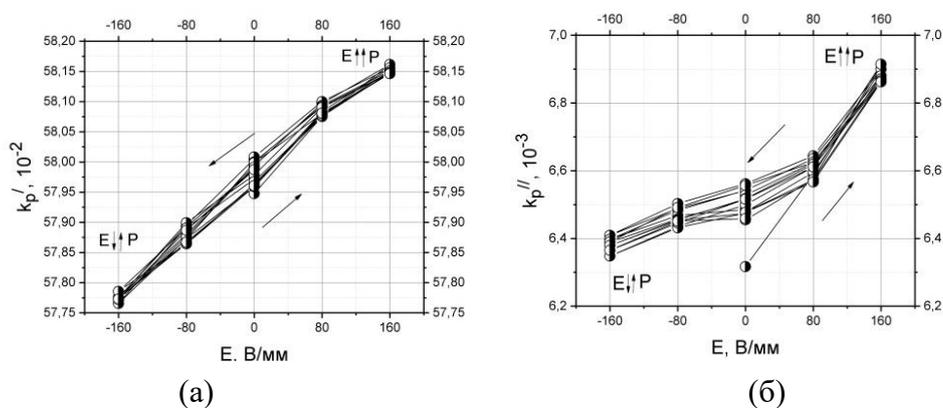


Рисунок 8 – Экспериментальные зависимости действительной  $k_p'$  (а) и мнимой  $k_p''$  (б) частей коэффициента электромеханической связи радиальной моды колебаний СПК элемента состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$  от напряженности постоянного электрического поля  $E$

Дополнительная поляризация СПК при совпадающих направлениях поля  $E$  и поляризации  $P$  (рисунок 8) приводит к росту  $k_p'$  и  $k_p''$  в результате увеличения остаточной поляризации [17], а также появления неоднородных механических напряжений. Отрицательные значения прилагаемого поля сопровождаются уменьшением значений  $k_p'$  и  $k_p''$ , что обусловлено ослаблением механических напряжений в пьезокерамике вследствие ее частичной деполяризации за счет обратимых смещений  $90^\circ$ -ных доменных стенок.

Для описания переходных процессов и релаксационных явлений при воздействии слабого постоянного электрического поля были измерены и проанализированы временные зависимости комплексных параметров СПК состава  $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3 + 1 \text{ масс. \% } Nb_2O_5$ .

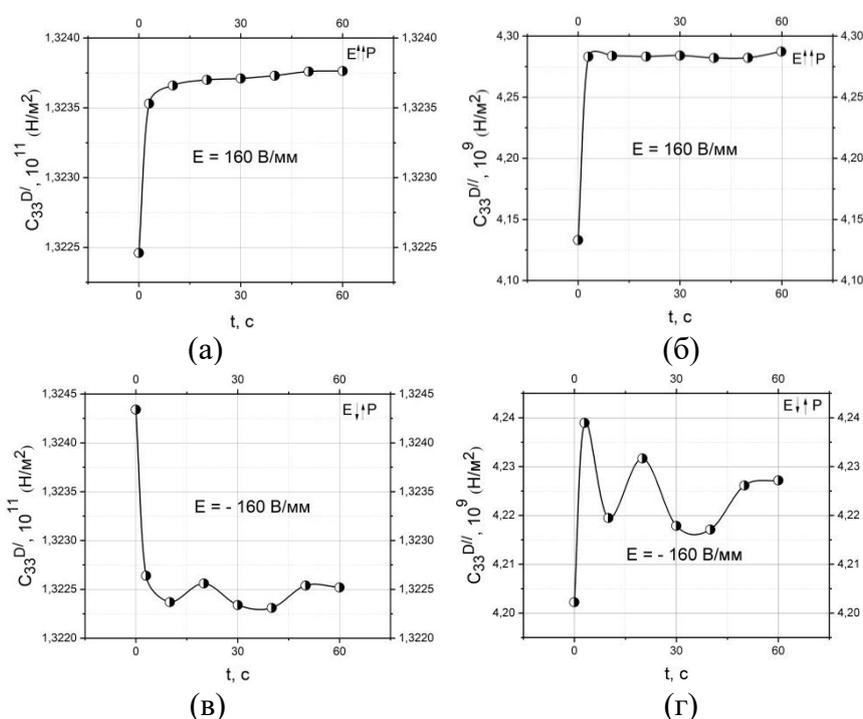


Рисунок 9 – Временные зависимости модуля упругости  $C_{33}^D$  дискового элемента состава  $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3 + 1 \text{ масс. \% } Nb_2O_5$  во внешнем электрическом поле  $E = 160 \text{ В/мм}$  (а, б) и  $E = -160 \text{ В/мм}$  (в, г)

Приложение положительного постоянного поля  $E$  приводит к резкому увеличению действительной части модуля упругости  $C_{33}^{D'}$  (рисунок 9, а) приблизительно в течение 3 секунд вследствие дополнительной поляризации СПК с последующей стабилизацией на достигнутом уровне. Такое поведение вызвано реализацией всех возможных для данного поля обратимых смещений  $90^\circ$ -ных доменных стенок и экранированием носителями объемного заряда приложенного поля, предотвращающим дальнейшую поляризацию. Соответствующий рост и стабилизация мнимой части упругого модуля  $C_{33}^{D''}$  происходит из-за возникновения механических напряжений в результате обратимых смещений  $90^\circ$ -ных доменных

стенок, их закрепления и экранирования приложенного поля носителями объемного заряда (см. рисунок 9, б).

Приложение поля  $E$  противоположного направления приводит к резкому падению значений  $C_{33}^{D'}$  (см. рисунок 9, 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  $C_{33}^{D''}$  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  $C_{33}^{D''}$  (см. рисунок 9, г).

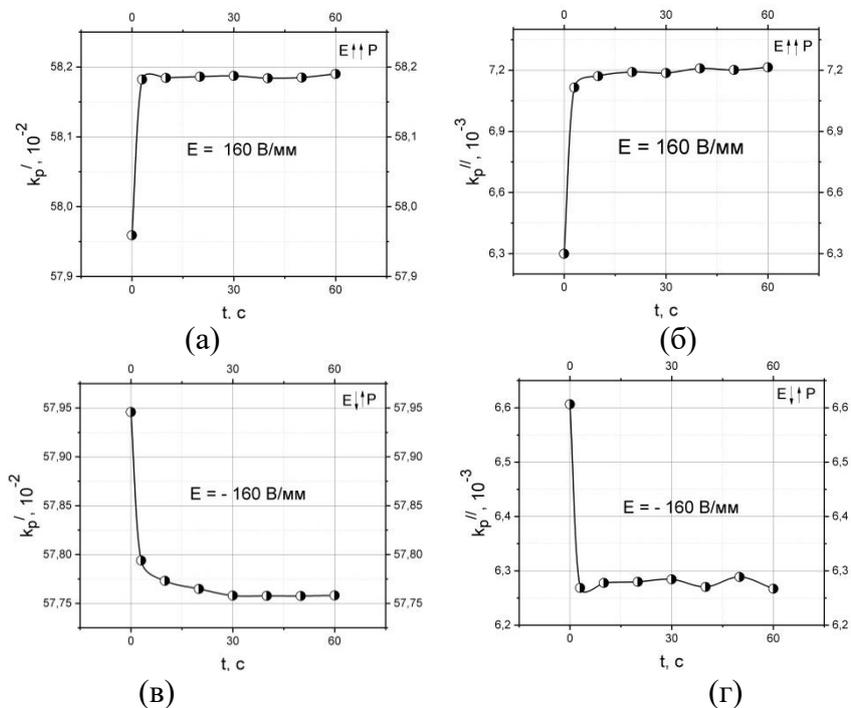


Рисунок 10 – Временные зависимости действительной  $k_p'$  и мнимой  $k_p''$  частей коэффициента электромеханической связи радиальной моды колебаний СПК диска состава  $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3 + 1$  масс. %  $Nb_2O_5$  при приложении положительного (а, б) и отрицательного (в, г) электрического поля  $E$

Приложение положительного электрического поля, вектор  $E$  которого сонаправлен с  $P$  (рисунок 10, а, б), приводит к резкому возрастанию 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 СПК образца при противоположных направлениях  $E$  и  $P$  (см. рисунок 10, в, 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.

Установлено, что характер полевых и временных зависимостей комплексных упругих, диэлектрических и электромеханических параметров СПК системы ЦТС под действием слабых постоянных электрических полей обусловлен главным образом доменно-ориентационными эффектами. При этом изменения действительных частей комплексных параметров определяются изменениями остаточной поляризации СПК, вызванными обратимыми смещениями  $90^\circ$ -ных доменных стенок. Изменения мнимых частей комплексных параметров [A14 – A16] обусловлены взаимодействием резонансных колебаний пьезоэлемента с неоднородными механическими напряжениями и движущимися  $90^\circ$ -ми доменными стенками, а также экранированием приложенного поля носителями объемного заряда.

В подразделе 4.2 исследованы особенности процессов переключения и электромеханического гистерезиса в сильных электрических полях в пористой СПК (относительная пористость  $p=24\%$ ) состава  $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3 + 1$  масс. %  $Nb_2O_5$  в сравнении с плотной СПК такого же состава. Сегнетоэлектрические петли электрического смещения (поляризации) и деформации регистрировались в биполярных электрических полях от 0 до 4 кВ/мм и в диапазоне частот (0.01...5) Гц с использованием синусоидальной формы сигнала. Измерения и анализ проводились с помощью системы электромеханических измерений (STEPHV) и программы характеризации электромеханического отклика (STEP) от TASI Technical Software Inc. [16], сочетающих моделирование механического и электрического поведения СПК в области сильных электрических полей.

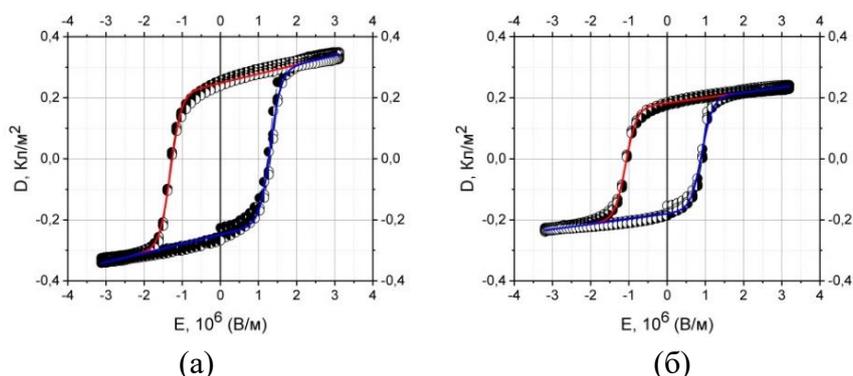


Рисунок 11 – Петли гистерезиса  $P$ - $E$  плотного (а) и пористого (б) образцов СПК состава  $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3 + 1$  масс. %  $Nb_2O_5$ , измеренные на частоте 0.01 Гц

Результаты STEP анализа петель гистерезиса  $P$  -  $E$  плотных и пористых образцов СПК, измеренных на частоте 0.01 Гц (рисунок 11), 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. 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.

Различие в величинах  $D_r$  и  $D_s$  плотной и пористой керамик 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  $E_C$  для пористой СПК связано с особенностями ее микро- и доменной структуры [А7, А8]. Снятие механического зажатия зерен пьезокерамического каркаса, лежащих на поверхности пор, и меньший размер зерна пористой СПК 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 ЦТС одинакового состава на частоте 1 Гц (рисунок 12). Как и при измерении на частоте 0.01 Гц, значения  $E_C$ ,  $D_r$  и  $D_s$ , измеренные на частоте 1 Гц, для пористой СПК значительно меньше, чем для плотной (см. рисунок 12). При этом значения  $E_C$  составляют 1.55 МВ/м и 1.15 МВ/м для плотных и пористых образцов СПК соответственно. Значения  $D_r$  и  $D_s$  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. Сравнение полученных значений показывает, что коэрцитивное поле  $E_C$ , а также остаточное электрическое смещение  $D_r$  и смещение 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.

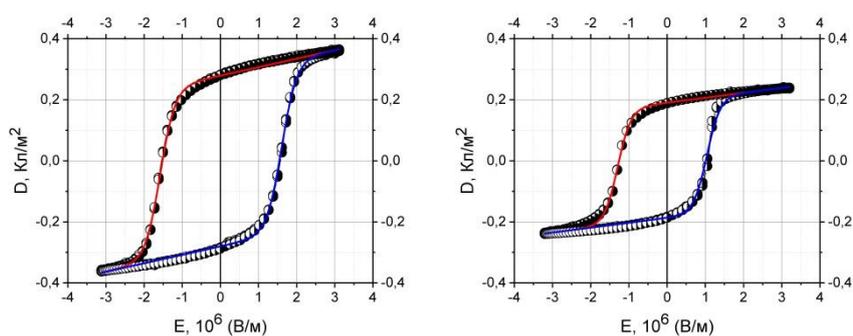


Рисунок 12 – Петли гистерезиса  $P - E$  плотного (а) и пористого (б) образцов СПК состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1$  масс. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , измеренные на частоте 1 Гц

Нами проведен сравнительный анализ петель деформации  $S - E$  плотной и пористой СПК, измеренных на частотах 0.01 и 1 Гц, отражающих вклад движения доменных стенок в деформацию при переключении, в зависимости от величины приложенного электрического поля (рисунки 13 и 14). Полное переключение

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

Образцы пористой СПК, несмотря на значительно меньшие 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. 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 напряженностях электрического поля.

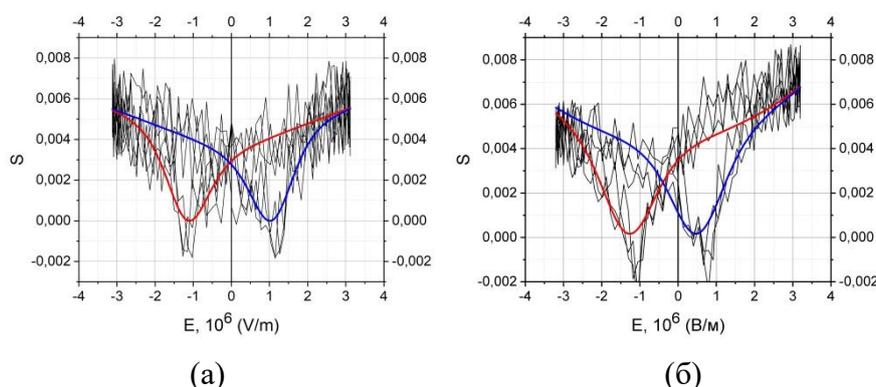


Рисунок 13 – Деформации, индуцированные сильным электрическим полем (петли  $S - E$ ), для плотной (а) и пористой (б) образцов СПК состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$ , измеренные на частоте 0.01 Гц

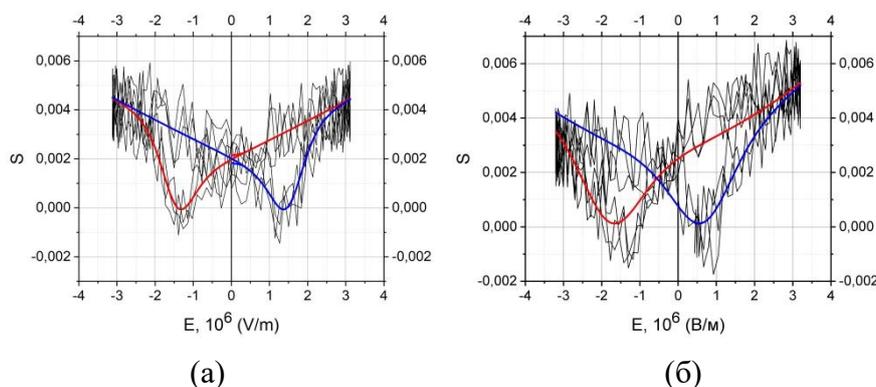


Рисунок 14 – Деформации, индуцированные сильным электрическим полем (петли  $S - E$ ), для плотной (а) и пористой (б) образцов СПК состава  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$ , измеренные на частоте 1 Гц

Максимальная величина индуцированной электрическим полем деформаций  $S$ , сопровождающих переключение поляризации для плотной и пористой СПК на частоте 0.01 Гц, составляет  $5.5 \cdot 10^{-3}$  и  $6 \cdot 10^{-3}$  соответственно (см. рисунок 13). Соответствующие значения  $S$ , измеренные при частоте 1 Гц (см. рисунок 14), составляют  $4.5 \cdot 10^{-3}$  и  $5 \cdot 10^{-3}$  соответственно. Принимая во внимание значительную асимметрию петель  $S - E$  для пористой СПК, можно утверждать, что, несмотря на меньшие значения остаточной поляризации  $P_r$  и поляризации насыщения  $P_s$ ,

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

Анализ петель сегнетоэлектрического гистерезиса и деформации с использованием программы и системы характеристики электромеханического отклика позволил установить, что различия в поведении плотной и пористой СПК при переключении обусловлены особенностями микро- и доменной структур пористой керамики.

В **заключении** приведены 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 бессвинцовой СПК КННТ.

2. Получен полный набор комплексных пьезоэлектрических, упругих и диэлектрических параметров горячепрессованной бессвинцовой 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 бессвинцовая 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  $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3 + 1$  масс. %  $Nb_2O_5$  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  $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3 + 1$  масс. %  $Nb_2O_5$  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  $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Ti_{0.47}Zr_{0.53}O_3 + 1$  масс. %  $Nb_2O_5$  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  $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3 + 1$  масс. %  $Nb_2O_5$ , и дана физическая интерпретация влияния пористости на полевые отклики поляризации и деформации в области сильных электрических полей.

12. Установлено, что пористая СПК состава  $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3 + 1$  масс. %  $Nb_2O_5$ , 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 ЦИТРОВАННОЙ 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: environmental friendly lead-free piezoelectric materials // *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. 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.
8. PRAP (Piezoelectric Resonance Analysis Programme). TASI Technical Software Inc. – URL: [www.tasitechnical.com](http://www.tasitechnical.com) (дата обращения: 24.01.2024).
9. 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.
10. Rybianets, A. N. Complete characterization of porous piezoelectric ceramics properties including losses and dispersion / A. N. Rybianets, A. V. Nasedkin // *Ferroelectrics*. – 2007. – V.360, No. 1. – P. 57-62.
11. 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.
12. Кайно, Г. Акустические волны. Устройства, визуализация и аналоговая обработка сигналов / Г. Кайно. – Москва: Мир, 1990. – 656 с.
13. Rybyanets, A.N. Porous ceramic and piezocomposites: modeling, technology, and characterization // *Advances in Porous Ceramics* / A. Newton. – New York: Nova Science Publishers Inc., 2017. – Chapter 2. – P. 53-109.
14. IEEE Standard on piezoelectricity. ANSI/IEEE Std. – New York: The Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 1987. – 176 p.
15. 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.
16. STEP (Electromechanical Response Characterisation Program). TASI Technical Software Inc. – URL: [www.tasitechnical.com](http://www.tasitechnical.com) (дата обращения: 24.01.2024).
17. Rybianets, A. SAW Method for Measuring of Relaxation Process in Ferroelectric Ceramics / A. Rybianets // *Proceedings 2007 IEEE International Ultrasonic Symposium (IUS)*. New York, USA, 28–31 October, 2007. – New York: IEEE, 2007. – P. 1909–1912.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

- A1. 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.
- A2. 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.
- A3. 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.
- A4. 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.

A5. 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.

A6. 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.

A7. Microstructure Peculiarities and Electromechanical Properties of Porous Piezoceramics / **Shvetsova N. A.**, Shvetsov I. A., Petrova E. I., Nasedkin A. V., Rybyanets A. N. // *Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications. Springer Proceedings in Materials*. – 2023. – Vol. 20. – P. 175-188. – DOI 10.1007/978-3-031-21572-8\_15.

A8. Microstructural features and complex electromechanical parameters of  $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Ti_{0.47}Zr_{0.53}O_3 + 1\% Nb_2O_5$  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.

A9. 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.

A10. 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.

A11. 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.

A12. 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.

A13. 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.

A14. 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.

A15. 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.

A16. 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.

### Патенты на изобретения

A17. 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)

A18. 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)