

## Особенности диэлектрического гистерезиса сегнетоэлектриков-релаксоров в синусоидально изменяющемся электрическом поле

*А.В. Скрылёв<sup>1</sup>, Г.М. Акбаева<sup>2</sup>, В.В. Бородина<sup>3</sup>, А.Е. Панич<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *Институт высоких технологий и пьезотехники Южного федерального университета, Ростов-на-Дону*

<sup>2</sup> *НИИ Физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону*

<sup>3</sup> *Институт водного транспорта им. Г.Я. Седова филиал ФГБОУ ВО «ГМУ им. адм. Ф.Ф. Ушакова», Ростов-на-Дону*

**Аннотация:** Исследованы петли диэлектрического гистерезиса сегнетомягкой керамики на основе ЦТС с температурой Кюри  $T_c = 210^\circ\text{C}$ . Исследования проводились на частоте 50 Гц в двух режимах. В первом из них поле включалось на 0,07 сек., во втором - действовало непрерывно. Амплитуда поля  $E_m$  изменялась в пределах от 2,5 до 25 кВ/см и переключалась ступенчато с интервалом 15 мин. Определялось коэрцитивное поле  $E_c$  и переключаемая поляризованность  $P_m$ . Переключаемая поляризованность в области насыщения оказывается не больше, в отличие от  $\text{BaTiO}_3$  и других материалов, а меньше соответствующих значений, полученных при кратковременном включении.

**Ключевые слова:** пьезокерамика, пьезоматериал, горячее прессование, диэлектрический гистерезис

### Введение

Исследованы петли диэлектрического гистерезиса пятикомпонентного состава сегнетопьезокерамики на основе ЦТС с добавлением модификатора  $\text{PbTiO}_3$   $\text{PbZrO}_3$   $\text{PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3$   $\text{PbW}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}\text{O}_3$   $\text{PbW}_{3/5}\text{Li}_{2/5}\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3$  [1] и температурой Кюри  $T_c = 210^\circ\text{C}$ . Данный материал является сегнетомягким, ему присущи свойства сегнетоэлектрика-релаксора: размытый максимум температурной зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$ , температурно-частотная дисперсия  $\epsilon$ , указывающая на диэлектрическую релаксацию, которая может быть описана законом Фогеля-Фулчера; на микрофотографиях наличие «твид-структуры» в неполяризованной керамике и сегнетоэлектрических доменов в поляризованной (рис. 1) [2], т.е. этот состав обладает релаксорными свойствами, когда находится в деполяризованном состоянии и проявляет «классические» свойства сегнетоэлектрика в поляризованном. Подобные фазовые переходы под влиянием постоянного электрического поля, характерны и для других релаксоров [3-4].



Рис. 1. – Микрофотографии неполяризованной (а) и поляризованной (б) керамики при увеличении  $\times 1400$  (а) и  $\times 1350$  (б)

### Методика эксперимента и результаты

В работе использовались образцы в виде диска  $\varnothing 10 \times 1$  мм, вырезанные из блока, полученного методом горячего прессования. Electrodes наносились путём вжигания серебряносодержащей пасты. Исследования проводились на частоте 50 Гц в двух режимах. В первом из них поле включалось на 0,07 с, во втором поле действовало непрерывно; амплитуда поля  $E_m$  переключалась с интервалом 15 минут. Петли диэлектрического гистерезиса регистрировались на осциллографе в режиме запоминания [5]. Такие сравнительные исследования позволяют наблюдать влияние внешних факторов (температуры, постоянного поля, давления) на динамику доменной структуры, стабилизированной в процессе временного старения без существенного влияния измерительного напряжения.

При кратковременном включении поля данная керамика имеет петлю гистерезиса обычного вида (не обнаруживает внутреннего поля смещения). С увеличением амплитуды поля  $E_m$  поляризованность в этом режиме плавно возрастает и в полях  $E_m \approx 25$  кВ/см не обнаруживает насыщения. В режиме непрерывного включения поля с увеличением амплитуды  $E_m > 7$  кВ/см поляризованность начинает быстро возрастать и при  $E_m = 10$  кВ/см переходит в насыщение, оставаясь в области сильных полей существенно

меньших  $P_m$ , полученной при импульсном включении, последующее уменьшение  $E_m$  (кривые 3') сопровождается монотонным спадом  $P_m$ , которое остается меньше, чем на кривых прямого хода (рис. 2).

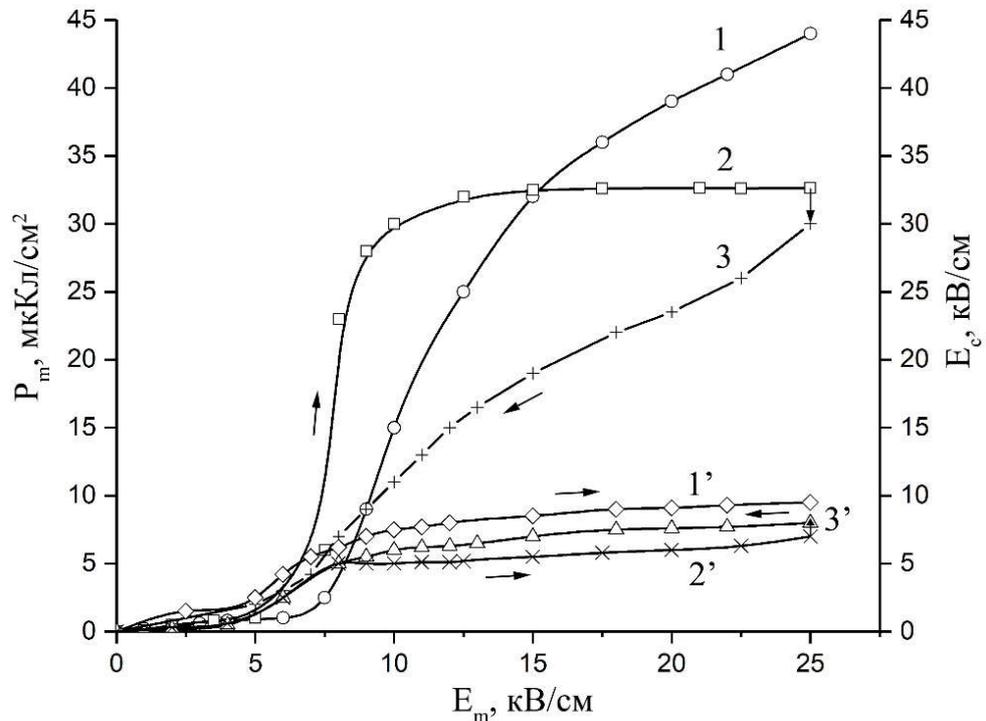


Рис. 2. - Зависимости максимальной поляризованности  $P_m(E_m)$  и коэрцитивного поля  $E_c(E_m)$  от амплитуды приложенного напряжения: кривые 1 и 1' при импульсном включении поля; кривые 2 и 2' (прямой ход) и кривые 3 и 3' (обратный ход) в непрерывном режиме

В полях  $E_m < 7$  кВ/см кривые 1', 2' и 3' сближаются. Коэрцитивное поле в непрерывном режиме при значениях больше 8 кВ/см монотонно возрастает с ростом величины  $E_m$ . При уменьшении величины  $E_m$  кривая  $E_c(E_m)$  практически следует по аналогичной кривой прямого хода, оставаясь несколько выше. В режиме импульсного включения поля  $E_c$  с увеличением  $E_m$  изменяется аналогичным образом, оставаясь несколько повышенной по сравнению с  $E_c$  в непрерывном режиме.

На рисунке 3 приведены петли диэлектрического гистерезиса исследуемого состава при импульсном включении поля и непрерывном. Амплитуда поля  $E_m = 25 \text{ кВ/см}$  в обоих случаях.

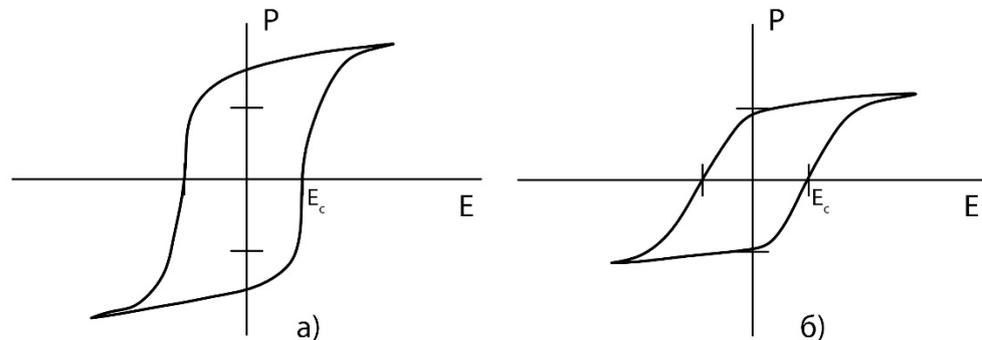


Рис. 3. – Петли диэлектрического гистерезиса исследуемого состава при импульсном(а) и непрерывном(б) включении поля

Как следует из рисунка, форма петли гистерезиса при переходе в режим непрерывного переключения поля не претерпевает существенных изменений: сохраняется насыщение при  $E = \pm E_m$ , несколько уменьшено коэрцитивное поле. Такое изменение петли диэлектрического гистерезиса характерно для «замораживания» части переключаемой поляризованности (режим располяризатора в [6]).

### Обсуждение

Многочисленными исследованиями диэлектрического гистерезиса в таких режимах установлены закономерности формирования диэлектрического гистерезиса в сегнетомягкой керамике  $\text{BaTiO}_3$  [7] и сегнетожёсткой  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  [8]. При измерении зависимости амплитудных значений поляризованности  $P_m$  от амплитуды поля  $E_m$  в импульсном режиме наблюдается слабый гистерезис у  $\text{BaTiO}_3$  (рис. 4) (различие  $P_m(E_m)$  при увеличении и последующем уменьшении  $E_m$ ) и отсутствие гистерезиса у  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  (рис. 5). При непрерывном воздействии переменного поля с амплитудой, превышающей у  $\text{BaTiO}_3$   $2 \text{ кВ/см}$ , а у  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  –  $45 \text{ кв/см}$  происходит резкое возрастание величины переключаемой поляризованности и

постепенное формирование из пропеллерообразной зависимости  $P(E)$  «нормальной петли диэлектрического гистерезиса» (рис. 6).

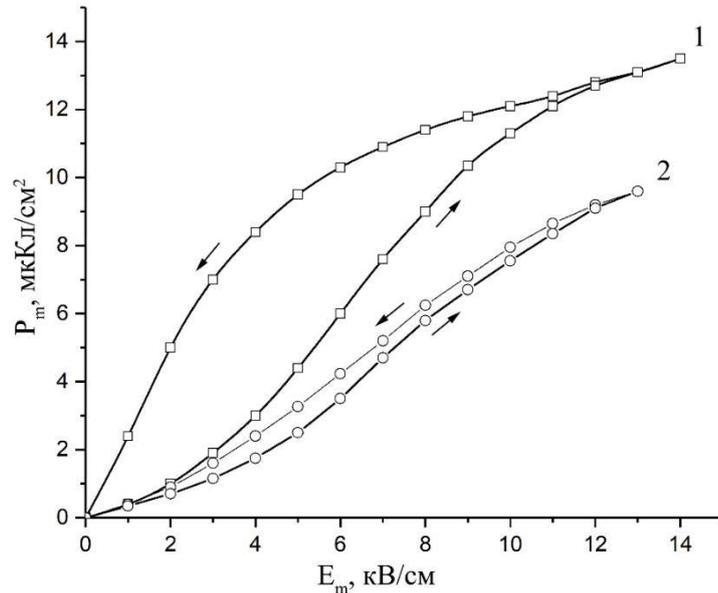


Рисунок 4 – Основные кривые поляризации керамики  $BaTiO_3$  (прямой и обратный ход): кривая 1 – при непрерывном воздействии переменным полем; кривая 2 – при импульсном включении поля (0,07 сек)

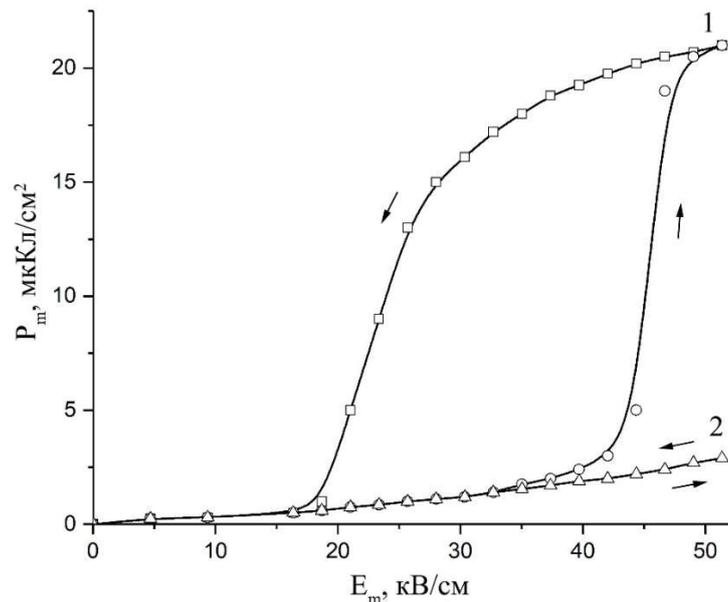


Рисунок 5 – Основные кривые поляризации керамики  $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$  (ТС-1) (прямой и обратный ход), кривая 1 – при непрерывном воздействии переменным полем; кривая 2 – при импульсном включении поля (0,07 сек)

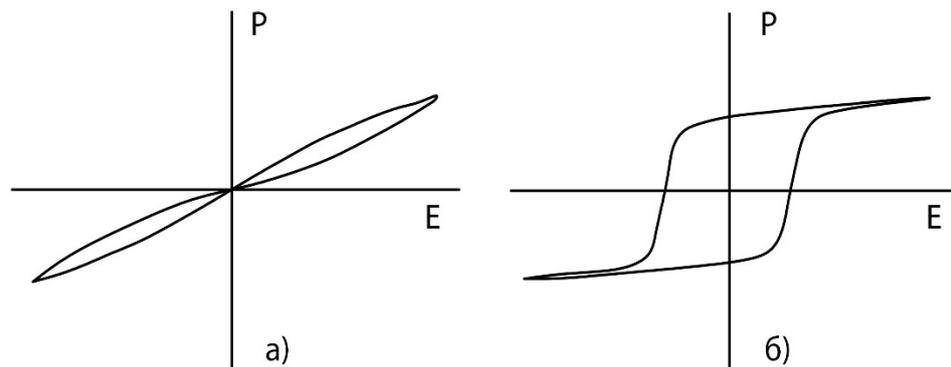


Рисунок 6 – Петли диэлектрического гистерезиса по данным [9] при кратковременном включении переменного поля с амплитудой 45 кВ/см для состаренного образца ТС-1 (а) и после длительного непрерывного воздействия поля той же амплитуды (б). Масштаб сетки по вертикали на рис.

6 (б) уменьшен по сравнению с рис. 6 (а) в 10 раз

Уменьшение амплитуды поля  $E_m$  (обратный ход) сопровождается в начале достаточно медленным убыванием  $P_m$  и только в полях порядка коэрцитивного начинается релаксационный спад  $P_m$ .

В отличие от описанных выше явлений, исследуемая керамика демонстрирует при тех же условиях эксперимента принципиально иное поведение (рис. 2).

Обычно полагают, что явление деградации в сегнетомягкой керамике, находящейся под влиянием сильных переменных полей, обусловлено её разогревом за счёт потерь на гистерезис и нарушением структуры керамики за счёт переменных механических напряжений.

Однако, в первом случае увеличение температуры сегнетоэлектрика должно сопровождаться уменьшением спонтанной поляризованности по закону  $P_m \sim T^{1/2}$ , а коэрцитивного поля по закону  $E_c \sim T^{3/2}$ . Во втором случае должно наблюдаться увеличение коэрцитивного поля и расширение петли в области насыщения за счёт релаксационных явлений. Этим явлениям

противоречат данные, представленные на рисунке 3, где приведены петли гистерезиса при импульсном и непрерывном включениях поля.

### **Выводы**

Согласно [8] установлено сосуществование в сегнетоэлектриках-релаксорах типа  $ABO_3$  со свинцом сегнетоэлектрического и антисегнетоэлектрического упорядочения кластеров мезоскопического размера. Исследуемая керамика по типу доменной структуры и диэлектрическим свойствам в слабых полях относится к сегнетоэлектрикам-релаксорам, поэтому авторы полагают, что отличительные особенности поведения керамики в сильных полях обусловлены, главным образом, взаимодействием сегнето- и антисегнетоэлектрических кластеров.

Подобные идеи о «конкурентном» сосуществовании сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических кластеров высказывались авторами [10] по результатам исследования сегнеторелаксора ЦТСЛ.

Исходя из вышеизложенного, авторы настоящего сообщения полагают, что зарождение и движение быстрых 180-градусных антипараллельных зародышей доменов при непрерывном длительном переключении поляризованности способно обеспечивать фазовое превращение части сегнетоэлектрических кластеров в антисегнетоэлектрическую фазу с уменьшением переключаемой поляризованности в объёме образца.

### **Благодарности**

Исследования проведены при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации комплексного проекта «Разработка и создание высокотехнологичного производства мобильного гидроакустического комплекса освещения обстановки в различных акваториях Мирового океана на основе современных пьезоэлектрических средств нового поколения» (Договор № 03.G25.31.0276 от 29.05.2017).

---

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП "Высокие технологии" ЮФУ.

### Литература

1. Akbaeva G.M., Dantsiger A.Ya., Razumovskaya O.N. Ferroelectric Solid Solutions with Low Coercive Force for Memory Devices // Proceedings of the International Conference "Electroceramics – IV". Aachen, Germany: 1994. pp. 535-538.
  2. Нестеров А.А., Панич А.А., Скрылёв А.В., Малыхин А.Ю. Способы управления процессом формирования микроструктуры пьезокерамики на основе легированных фаз титаната свинца и её электрофизическими свойствами // Инженерный вестник Дона, 2012, №3 URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2012/1044/](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2012/1044/).
  3. Бородин В.З., Захаров Ю.Н., Бородина В.А. Электрофизические свойства сегнетокерамики ПКР-7М в интервале 20-500С // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Тверь: Тверской государственный университет, 1993. С. 43-47.
  4. Raevskii I. P. et al. Field - induced kinetic ferroelectric phase transition in relaxor  $Pb_{0.94}Ba_{0.5}Nb_{0.5}O_3$  solid solution crystal // Rostov International Meeting on High Temperature Superconductivity (IMHTS-2R). Rostov-on-Don: 2000. pp. 155-161.
  5. Ходаков А.Л., Бородин В.З. Исследование процесса установления поляризации сегнетоэлектриков // Сб. тр. III Межвузовской конференции по диэлектрикам и полупроводникам. Л.: Лениздат, 160. С. 76-77.
  6. Лайнс М, Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
  7. Панич А.А., Мараховский М.А., Мотин Д.В. Кристаллические и керамические пьезоэлектрики // Инженерный вестник Дона, 2011, №15 URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2011/325/](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2011/325/).
-

8. Расторопов С.Б., Бородин В.З., Приходьков А.В., Панич А.Е. Диэлектрический гистерезис в керамических материалах на основе титаната свинца // Известия РАН Серия физическая. 1993. №57. С. 110-114.
9. Mihailova B., Maier B.J., Steilmann T., Dul'kin E., Roth M. Electric-field-induced local structural phenomena in Pb-based ABO<sub>3</sub>-type relaxor ferroelectrics // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. 2015. №62. pp. 11.
10. Xu Z., Dai Xunhu, and Viehland Dwight Incommensuration in La-modified antiferroelectric lead zirconate titanate ceramics // Applied Physics Letters. 1995. №65(25). pp. 3287-3289.

### References

1. Akbaeva G.M., Dantsiger A.Ya., Razumovskaya O.N. Proceedings of the International Conference "Electroceramics – IV". Aachen, Germany: 1994. pp. 535-538.
2. Nesterov A.A., Panich A.A., Skrylev A.V., Malykhin A.Yu. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2012, №3 URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2012/1044](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2012/1044)
3. Borodin V.Z., Zakharov Yu.N., Borodina V.A. Segnetoelektriki i p'ezoelektriki. Tver': Tverskoy gosudarstvennyy universitet, 1993. pp. 43-47.
4. Raevskiy I.P. et al. Rostovskiy mezhdunarodnyy simpozium po vysokotemperaturnoy provodimosti (IMHTS-2R). Rostov-on-Don: 2000. pp. 155-161.
5. Khodakov A.L., Borodin V.Z. Sb. tr. III Mezhvuzovskoy konferentsii po dielektrikam i poluprovodnikam. L.: Lenizdat, 160. pp. 76-77.
6. Layns M, Glass A. Segnetoelektriki i rodstvennye im materialy [Ferroelectrics and related materials]. M.: Mir, 1981. 736 pp.
7. Panich A.A., Marakhovskiy M.A., Motin D.V. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2011, №15 URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2011/325](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2011/325)



8. Rastoropov S.B., Borodin V.Z., Prihod'kov A.V., Panich A.E. Izvestiya RAN Seriya fizicheskaya. 1993. №57. pp. 110-114.
9. Mihailova B., Maier B.J., Steilmann T., Dul'kin E., Roth M. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. 2015. №62.
10. Xu Z., Dai Xunhu, and Viehland Dwight. Applied Physics Letters. 1995. №65(25). pp. 3287-3289.