

На правах рукописи

Елисеев Антон Юрьевич

**ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ
ГИСТЕРЕЗИС КЕРАМИКИ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА
СВИНЦА И МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА БАРИЯ
КАЛЬЦИЯ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Тверь - 2016

Работа выполнена на кафедрах «Технической физики и инновационных технологий» и прикладной физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной университет».

Научный руководитель доктор физико-математических наук, профессор **Малышкина Ольга Витальевна**.

**Официальные
оппоненты:**

Политова Екатерина Дмитриевна, доктор физико-математических наук, профессор, АО «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова», заведующий лабораторией оксидных материалов.

Киселев Дмитрий Александрович, Ph.D., кандидат физико-математических наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», старший научный сотрудник кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский технологический университет» (МИРЭА)

Защита состоится 20 октября 2016г. в 15-00 час. на заседании диссертационного совета Д 212.263.09 при Тверском государственном университете по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ТвГУ по адресу: 170000, г. Тверь, ул. Володарского, 44а и в сети Интернет на сайте ТвГУ <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан _____ августа 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Барabanова Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

Вопросы преобразования энергии, ее перехода из одного вида в другой достаточно хорошо разработаны на макроскопическом уровне, в частности, превращения электрической и механической энергии в тепловую. Обратные процессы – получение электрической энергии из тепловой и (или) механической – имеют очень низкий коэффициент полезного действия и широко развиты только в макромасштабах (электростанции различного типа). Проблемы диссипации энергии находятся в начальной стадии разработки, когда речь идет о микроскопических процессах, протекающих в твердых телах. Здесь на первый план выходит проблема потерь энергии, в частности зависимость выделения тепла (при электрических и механических воздействиях на атомарном уровне) от структурных особенностей вещества. Полного ответа на данный вопрос на настоящий момент не существует.

Причины, по которым появляется тот или иной вид потерь энергии в веществе много, но все электрические и механические потери можно разделить на три основные группы [1]: нормальные колебания решетки, взаимодействие между составляющими (зернами и др.) микроструктуры и проводимость. В сегнетоэлектрических материалах в значительной степени проявляется четвертая составляющая потеря, обусловленная движением доменных стенок в процессе переключения в электрических полях. Существенный вклад в диэлектрические потери могут вносить как структурные особенности (размер зерен керамических материалов), так и замещающие компоненты (атомы или оксидные группы в монокристаллах твердых растворов). Поскольку процессы переключения при использовании больших электрических полей могут приводить к энергетическим потерям, проявляющимся в виде значительной генерации тепла (саморазогрев образца) [2, 3, 4], рассмотрение связи особенностей процессов переключения с температурой саморазогрева для разных типов сегнетоэлектрических материалов является актуальной задачей, как в научном, так и в прикладном отношении.

Целью работы являлось выявление связи саморазогрева образцов монокристаллов твердых растворов ниобата бария–кальция $\text{Ca}_{0.32}\text{Ba}_{0.68}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN32) и пьезокерамики цирконата-титаната свинца $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ 1% (ЦТС-19) с процессами переключения в электрических полях.

В соответствии с целью были поставлены следующие основные задачи:

1. Разработка метода наблюдения петель диэлектрического гистерезиса с одновременным контролем температуры образца при выдержке в переменных электрических полях разных частот.

2. Разработка метода компьютерной обработки петель диэлектрического гистерезиса для дальнейшего анализа.
3. Получение широкого спектра петель диэлектрического гистерезиса для образцов CBN32 и пьезокерамики ЦТС-19.
4. Проведение аналитического анализа диэлектрических характеристик исследуемых материалов в условиях саморазогрева.

Научная новизна.

Выявлены физические закономерности саморазогрева монокристаллических твердых растворов ниобата бария кальция и пьезоэлектрической керамики цирконата-титаната свинца в переменных электрических полях.

Установлена связь процессов разогрева образцов сегнетоэлектрических материалов с переключением спонтанной поляризации и зависимость температуры саморазогрева как от амплитуды и частоты электрического поля, так и от формы (синусоидальный или меандр) сигнала.

Проведен анализ влияния характеристик переключающего электрического поля и формы сигнала на дисперсию переключаемой поляризации.

Предложен и апробирован способ оценки теплоемкости единицы объема сегнетоэлектрических материалов по величине тепловой энергии, генерируемой образцами в процессе саморазогрева.

Экспериментально показано влияние размера зерен на процессы переключения, протекающие в пьезокерамических материалах на основе цирконата-титаната свинца.

Теоретическая и практическая значимость

Показано существование корреляции между частотными зависимостями переключаемой поляризации и температурой саморазогрева.

Установлено, что макроскопические механизмы процессов переключения, приводящие к саморазогреву образцов, не зависят от типа материала.

Продемонстрирована возможность оценки коэффициента теплоемкости единицы объема сегнетоэлектрических материалов по зависимостям тепловой энергии, выделяемой в процессе переключения спонтанной поляризации, от скорости саморазогрева образцов.

Разработанный в диссертации алгоритм цифровой обработки растрового изображения петель диэлектрического гистерезиса, может быть использован для проведения количественного анализа физических характеристик процессов переключения сегнетоэлектрических материалов.

Результаты, полученные в работе, дают новые представления об особенностях процессов переключения в структурно неупорядоченных сегнетоэлектрических материалах.

Методология и методы исследования

В работе использовалась методология комплементарного применения различных методов, включающая комплексные исследования процессов переключения спонтанной поляризации методом Сойера-Тауера с одновременным дистанционным контролем температуры с помощью тепловизора (Testo-875-1); цифровую обработку данных (оцифровка полученной в эксперименте информации с применением программ для работы с графическими (растровыми и векторными) массивами для дальнейшего количественного анализа результатов). Для контроля структурных характеристик керамики использовали растровую электронную микроскопию.

Положения, выносимые на защиту

- Впервые экспериментально обнаруженную зависимость саморазогрева образцов монокристаллов CBN32 и керамики ЦТС-19 в процессе формирования петли диэлектрического гистерезиса от параметров переключающего электрического поля.
- Существование критической частоты электрического поля, при которой происходит разогрев образцов сегнетоэлектрических материалов до температуры, достаточной для формовки петли диэлектрического гистерезиса.
- Возможность применения количественных характеристик процессов саморазогрева и петель диэлектрического гистерезиса для оценки величины переключаемого объема и значения коэффициента теплоемкости единицы объема образцов сегнетоэлектрических материалов.

Достоверность результатов диссертации обеспечивается корректной постановкой исследовательских задач; применением современных методов регистрации и обработки экспериментальных результатов; апробацией на международных и всероссийских конференциях; публикациями в рецензируемых изданиях.

Апробация результатов. Международная молодежная научная конференция «Актуальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения» 2013 (Анапа); XXV Российская конференция по электронной микроскопии 2014 (Черноголовка); Conference on Application of Polar Dielectrics 2014 (Vilnius); International Conference “Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials” (PFM-2014) 2014 (Ekaterinburg); XX Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков 2014 (Красноярск); 12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity and 9th International Conference Functional Materials and Nanotechnologies 2014 (Riga); VI Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» 2015 (Москва); Workshop on Phase Transition and Inhomogeneous State in Oxides 2015 (Kazan)

Основное содержание работы опубликовано в 3 статьях во всероссийских и зарубежных реферируемых печатных изданиях, рекомендованных ВАК, и 1 статье в рецензируемом издании.

Личный вклад автора. Настоящая работа выполнялась на кафедрах «Технической физики и инновационных технологий» и прикладной физики Тверского государственного университета. Диссертантом совместно с научным руководителем проводились выбор темы, планирование работы, постановка задач и обсуждение полученных результатов. Автором лично выполнены измерения петель диэлектрического гистерезиса, проведены расчеты, обработаны полученные результаты.

Работа по теме диссертации проводилась в соответствии с тематическими планами НИР в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ №11.1937-2014/К и №4.1325.2014/К.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 144 страницы основного текста, 102 рисунка, 14 таблиц, список литературы из 133 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, определена цель исследований, поставлены задачи работы. Показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы, публикациях по теме диссертации, личном вкладе автора, структуре и объеме работы.

Первая глава посвящена обзору литературы и постановке задачи исследований. Представлены современные применения сегнетоэлектрических материалов в разных областях науки и техники. Приведены результаты исследования основных диэлектрических характеристик исследуемых материалов: пьезоэлектрической керамики состава ЦТС-19 и монокристаллов CBN32. Рассмотрена проблема тепловыделения, возникающая в сегнетоэлектрических материалах под воздействием сильных электрических полей и/или полей высокой частоты. Подробно расписаны механизмы потерь в сегнетоактивных материалах.

В литературном обзоре описаны работы, целью которых являлось исследование процессов тепловыделения в многослойных пьезоэлектрических актюаторах с разными размерами и характеристиками. Показано наличие взаимосвязи между температурой саморазогрева, различными параметрами материалов и электрических полей, в которых осуществляется выдержка.

Отмечается, что потери, обусловленные процессами переключения в сегнетоэлектриках (диэлектрический гистерезис), могут быть как вредными, так и полезными. Таким образом, несмотря на то, что на настоящий момент саморазогрев актюаторов на основе керамики ЦТС рассматривается как ограничение, благодаря ряду преимуществ (высокое время отклика, более дешевое производство по сравнению с аналогами) они могут занять прочную позицию в области микро-электромеханических систем (MEMS).

На основе анализа литературных данных сформулирована постановка задач исследований.

Вторая глава посвящена описанию используемой в работе экспериментальной установки по исследованию петель диэлектрического гистерезиса, тестированию используемого оборудования, подробно изложен развиваемый автором метод компьютерной обработки и анализа результатов.

В первом пункте главы описывается модернизация классической установки наблюдения петель диэлектрического гистерезиса для исследования процессов переключения в полях широкого диапазона частот с разной формой сигнала.

Во втором пункте дается подробное изложение метода компьютерной обработки экспериментальных данных, полученных с помощью цифровой фотокамеры с экрана аналогового осциллографа.

Приведена оценка погрешности полученных в работе результатов.

В третьей главе излагаются экспериментальные результаты исследования петель диэлектрического гистерезиса образцов монокристалла СВН32 в процессе выдержки в синусоидальных полях разных частот амплитудой 1270 В/мм. Показано, что под воздействием переменного электрического поля имеет место эволюция (формовка) петли диэлектрического гистерезиса (рис. 1), сопровождающаяся саморазогревом образца (рис.2,а). Трансформация петли в полную (рис. 1,б,в,г) происходит только на тех частотах, при которых образец в процессе разогрева достигал температуры 80 °С, выше которой имеет место резкое уменьшение коэрцитивного поля, приводящее к увеличению величины переключаемой поляризации. При этом вид температурных зависимостей коэрцитивного поля и переключаемой поляризации аналогичен наблюдаемому в условиях обычного нагрева в термостатируемой камере [5]. На частотах электрического поля ниже определенного значения, названного нами критической частотой, трансформация частной петли в полную отсутствовала.

Температура саморазогрева, до которой разогревается образец при воздействии на него переменным электрическим полем, имеет максимальное значение в диапазоне частот электрического поля 120 – 300 Гц. С дальнейшим увеличением частоты переключающего поля она снижается (рис. 2,б).

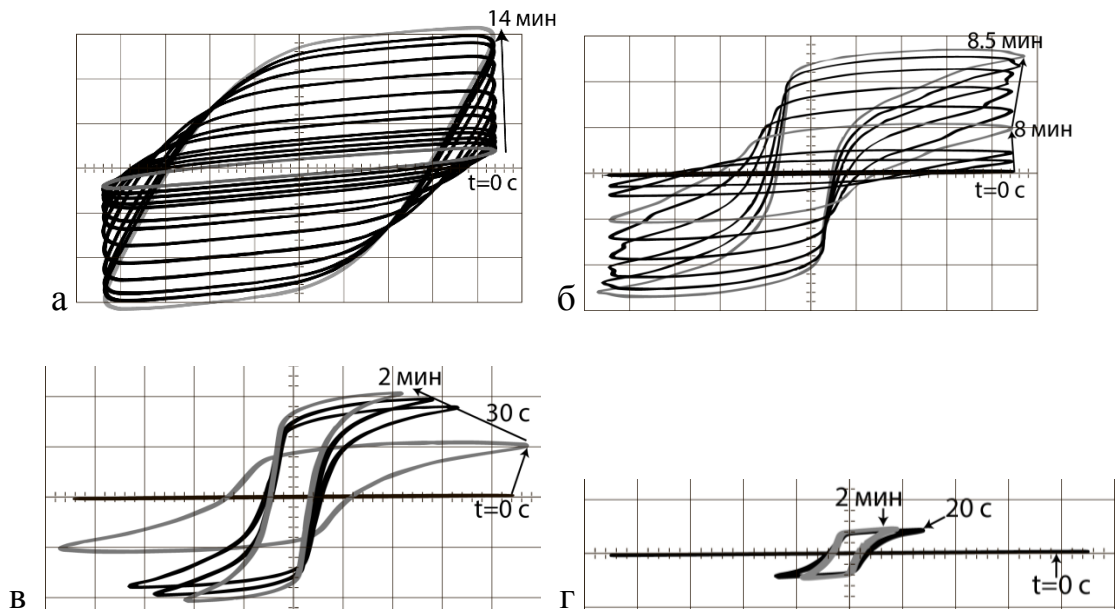


Рис. 1. Эволюции петли диэлектрического гистерезиса при выдержке образца CBN32 в синусоидальном поле частотой 100 (а), 120 (б), 300 (в) и 1500 (г) Гц. Масштаб по оси ОХ: 280 В/дел; ОУ: 0.2 (а) и 2 (б, в, г) В/дел.

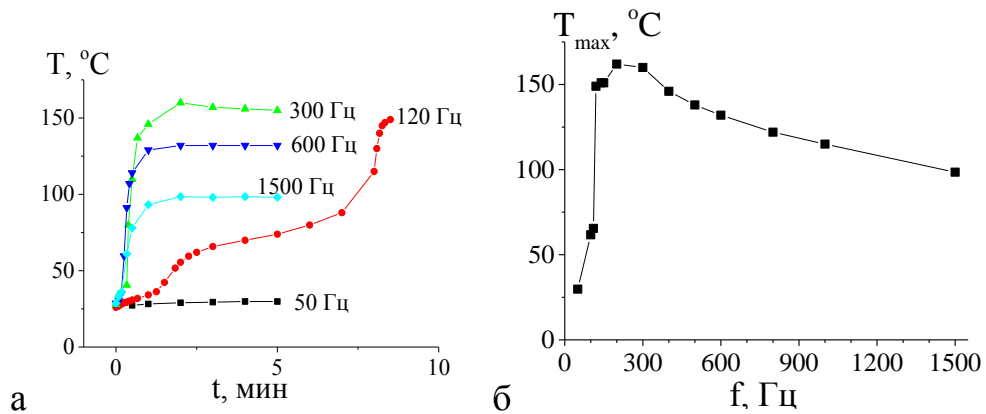


Рис. 2. Зависимости температуры саморазогрева от времени выдержки в синусоидальном поле разных частот (а) и максимальной температуры саморазогрева от частоты переключающего поля для образца CBN32 (б).

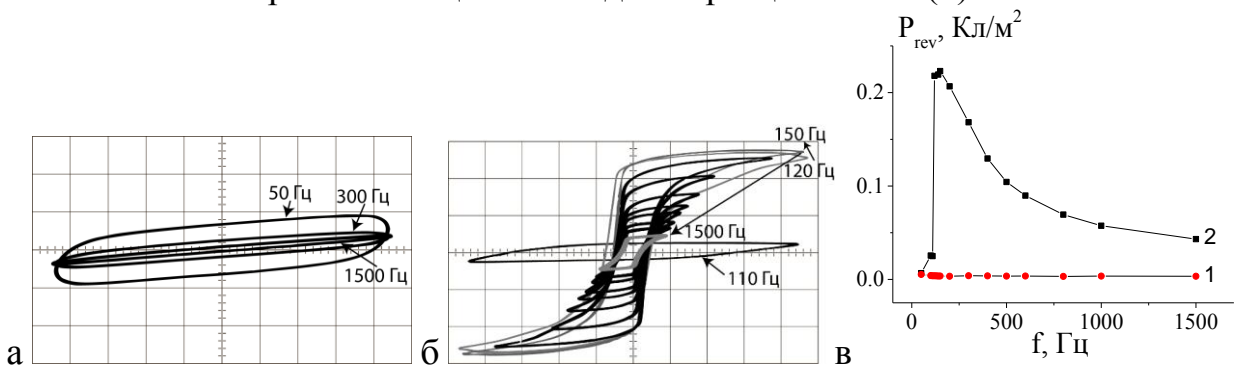


Рис. 3. Петли диэлектрического гистерезиса (а, б) и зависимость переключаемой поляризации от частоты (в) для образца CBN32 в поле напряженностью 1270 В/мм: а, в (кривая 1) – в момент подачи поля разной частоты; б, в (кривая 2) – максимальное значение

Увеличение частоты переключающего электрического поля приводит к уменьшению переключаемой поляризации (P_{rev}) не только для частных петель (наблюдаемых в начальный момент подачи на образец электрического поля), но и для сформированных петель гистерезиса (рис. 3). При этом отмечается, что зависимость $P_{rev}(f)$ для полных петель диэлектрического гистерезиса коррелирует с частотной зависимостью температуры саморазогрева (рис. 2,б и рис. 3,в (кривая 2)).

В четвертой главе описаны экспериментальные исследования эволюции петель диэлектрического гистерезиса керамики цирконата-титаната свинца.

Вначале главы рассматриваются процессы переключения в электрическом поле с частотой 50 Гц для образцов площадью 4.9 и 0.25 см². Показано, что у образцов керамики ЦТС-19, также, как и у монокристаллов CBN32, при выдержке образца в переменном электрическом поле происходит изменение формы петли диэлектрического гистерезиса с одновременным саморазогревом образца. Вид петли гистерезиса (рис. 4а) и температура саморазогрева (рис. 4б) зависели от подаваемого на образец электрического напряжения.

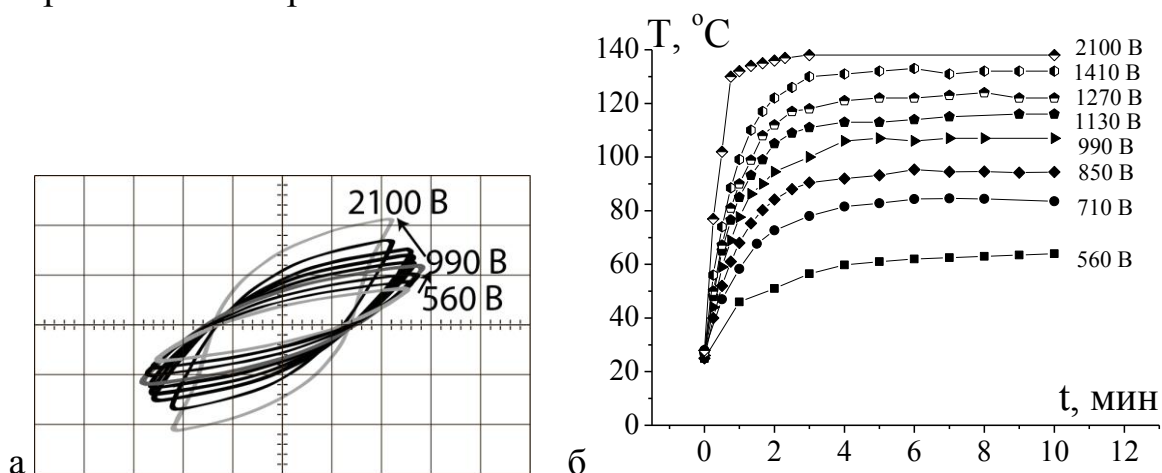


Рис. 4. Петли диэлектрического гистерезиса (масштаб по оси ОХ: 280 В/дел, ОУ: 20 В/дел), наблюдаемые по окончании формовки (а) и зависимости температуры саморазогрева от времени (б) для образца ЦТС-19 площадью 4.9 см². Цифрами отмечено подаваемое на образец напряжение. $f = 50$ Гц.

Несмотря на то, что согласно общей теории процессов переключения коэрцитивное поле является характеристикой материала и не должно зависеть от геометрических параметров исследуемых образцов, в работе показана зависимость температуры саморазогрева от площади исследуемых образцов (рис. 5). Соответственно раскрытие петель диэлектрического гистерезиса при одинаковом значении амплитуды электрического поля (E_m) на одинаковой частоте имело место только для образца большей площади.

В работе отмечено, что в переменных полях, при которых частные петли не раскрывались, так же, как и в постоянных полях саморазогрев образцов отсутствовал.

Исследования процессов переключения в синусоидальном поле и в импульсных полях в форме меандра разных частот проведены для образца площадью 0.25 см^2 . Показано, что максимальная температура саморазогрева и величина переключаемой поляризации керамики ЦТС-19, так же, как и для СBN32 зависят от частоты переключающего электрического поля. Установлено, что трансформация петли в полную происходит при достижении образцом ЦТС-19 температуры 100°C .

В синусоидальном поле (рис. 6), образец разогревался до данной температуры на частотах выше 220 Гц.

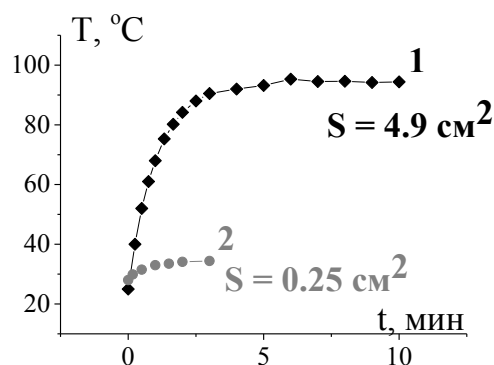


Рис. 5. Зависимость температуры саморазогрева для образцов ЦТС-19 от площади. $E_m = 850 \text{ В/мм}$, $f = 50 \text{ Гц}$.

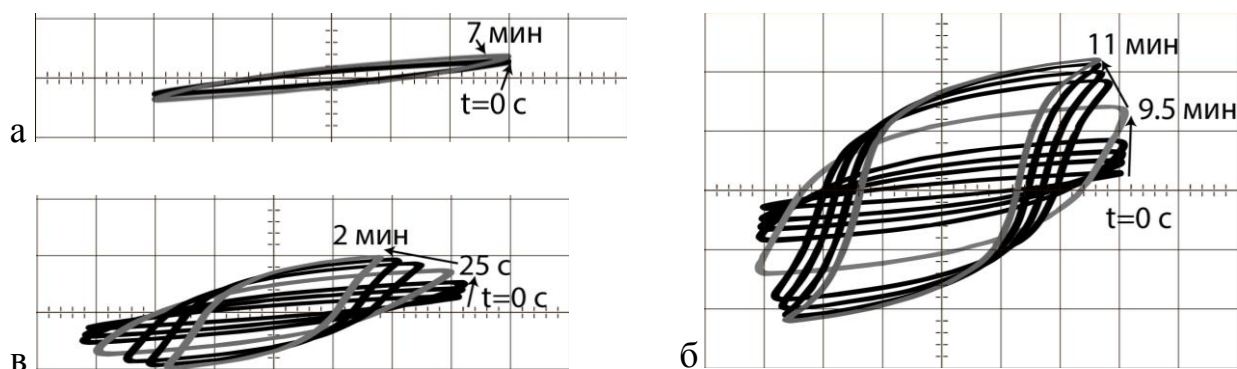


Рис. 6. Эволюция петли диэлектрического гистерезиса при выдержке образца ЦТС-19 площадью 0.25 см^2 в синусоидальном поле частотой 210 (а), 220 (б) и 600 (в) Гц. $E_m = 850 \text{ В/мм}$. Масштаб по оси ОХ: 280 В/дел; ОУ: 2 В/дел.

При равных амплитудах подаваемого на образец напряжения в импульсных полях минимальная частота, на которой температура достигала критического значения, достаточного для трансформации петли в полную (рис. 7а), оказывалась меньше, чем при выдержке образцов в синусоидальном поле (рис. 6б). Уменьшение амплитуды импульсов переключающего поля приводит к увеличению критической частоты (рис. 7б,в), необходимой для трансформации петли в насыщенную. Если для электрических импульсов напряжением 850 В критическая частота составляла 150 Гц, то для 700 В – 360 Гц и для 600 В – 630 Гц.

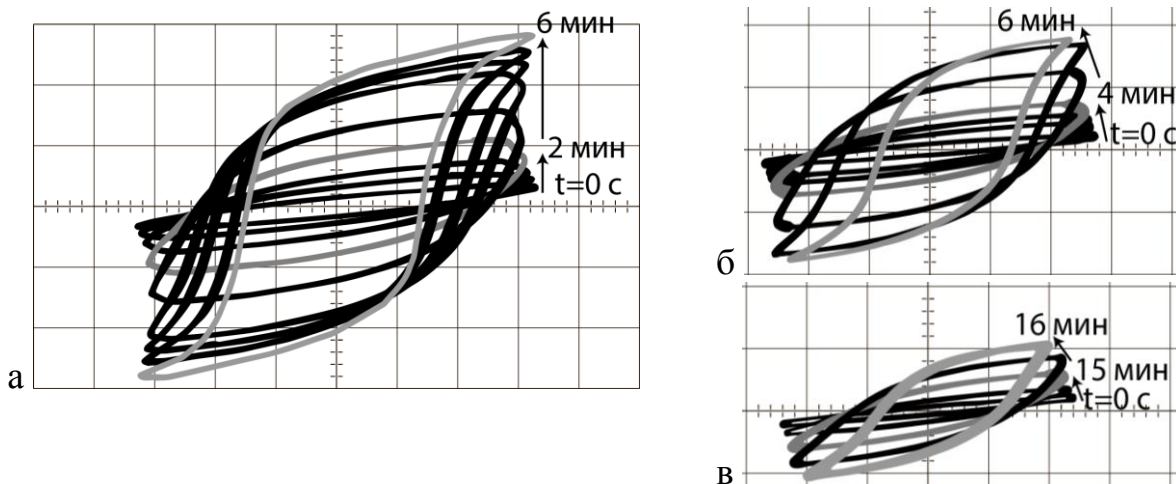


Рис. 7. Эволюции петли диэлектрического гистерезиса при выдержке образца ЦТС-19 в импульсных полях в форме меандра, частотой 150 (а), 360 (б) и 630 (в) Гц. $E = 850$ (а), 700 (б) и 600 (в) В/мм. Масштаб по оси ОХ: 280 В/дел; ОУ: 2 В/дел.

Пятая глава посвящена обсуждению результатов. Показано, что для всех исследуемых материалов имеет место одинаковое поведение петель диэлектрического гистерезиса в зависимости от частоты переключающего электрического поля (рис. 8). Во всех случаях имеется критическая частота, ниже которой наблюдаются только частные петли диэлектрического гистерезиса.

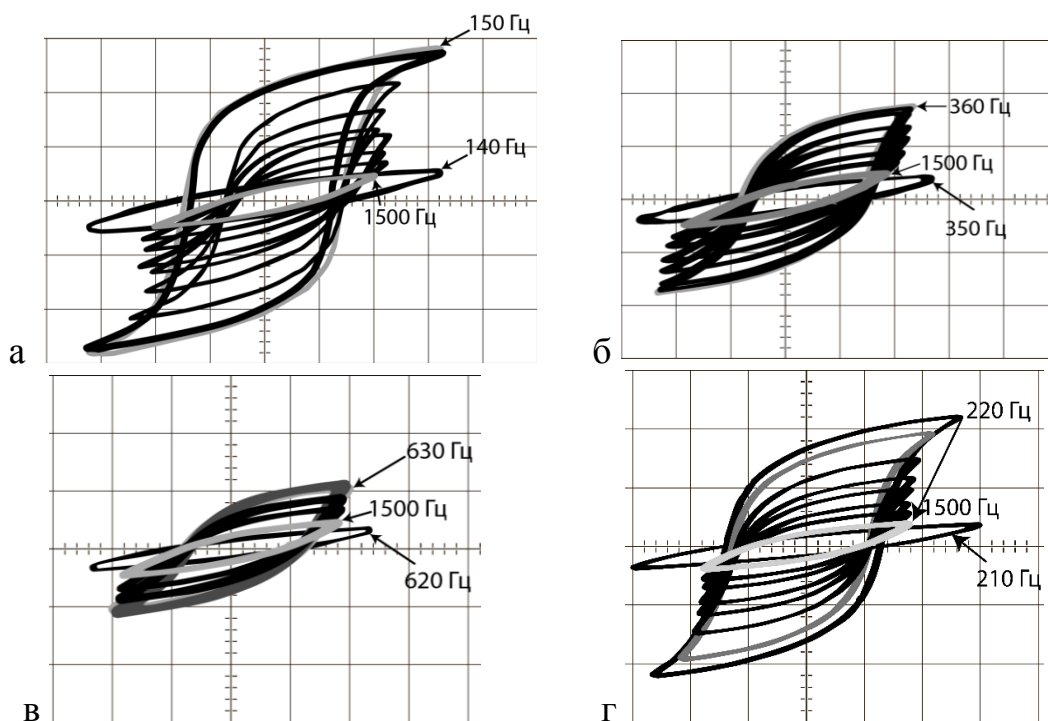


Рис. 8. Насыщенные петли диэлектрического гистерезиса для образца ЦТС-19 в импульсных полях в форме меандра $E = 850$ (а), 700 (б), 600 (в) В/мм и в синусоидальном поле $E_m = 850$ В/мм (г). $S = 0.25$ см². Масштаб по оси ОХ: 280 В/дел; ОУ: 2 В/дел.

При выдержке образцов в электрическом поле критической частоты, образец разогревался до температуры, достаточной для трансформации петли из частной в полную. Дальнейшее увеличение частоты электрического поля приводит к уменьшению как температуры саморазогрева, так и величины переключаемой поляризации (рис. 9). Соответственно площадь петли также уменьшалась. При этом значение критической частоты в общем случае зависит от материала и параметров переключающего поля (таблица 1).

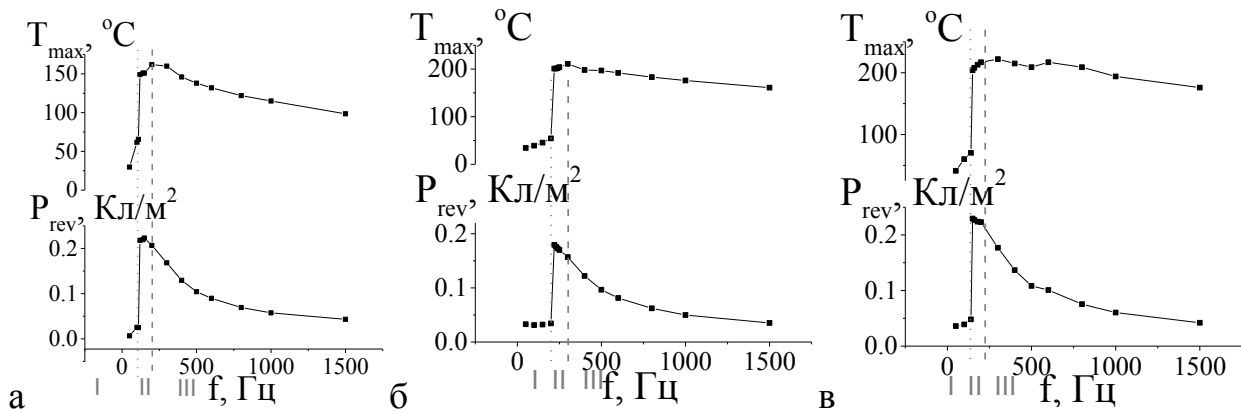


Рис. 9. Наличие трех областей на частотной зависимости переключаемой поляризации, коррелирующей с максимальной температурой при выдержке в синусоидальном поле образца CBN32 $E_m = 1270$ В/мм (а), образца ЦТС-19 $E_m = 850$ В/мм (б) и образца ЦТС-19 в импульсном поле в форме меандра $E = 850$ В/мм (в) в диапазоне частот от 50 до 1500 Гц, $S = 0.25$ см².

Таблица 1. Значения критической частоты

Образец	Параметры переключающего электрического поля		
	Форма	Амплитуда, В	Критическая частота, Гц
CBN32	Синусоидальная	1270	120
ЦТС-19	Синусоидальная	850	220
		850	150
	Меандр	700	360
		600	630

В работе выявлено наличие трех областей (рис. 9) на частотных зависимостях переключаемой поляризации и максимальной температуры.

В первой области (I на рис. 9) зависимости переключаемой поляризации от частоты электрического поля соответствует ее линейный рост за счет саморазогрева образца. В этом интервале частот наблюдаются только частные петли диэлектрического гистерезиса (рис. 6, а).

Вторая частотная область (II на рис. 9) соответствует наибольшим температурам саморазогрева. В этом случае происходит уменьшение ко-

эрцитивного поля за счет увеличения температуры образца, что приводит к трансформации петель в полные. Переключаемая поляризация имеет максимальное значение для данной величины переключающего электрического поля.

Третья область (III на рис. 9) характеризуется экспоненциальным спадом переключаемой поляризации с увеличением частоты поля. Для объяснения подобного поведения в работе используется теория Мерца [6], согласно которой для переключения образца необходимо определенное время. Поскольку при увеличении частоты электрического поля время его воздействия на образец в течение одного полупериода уменьшается, то уменьшение времени воздействия и есть та причина, которая приводит к уменьшению значения переключаемой поляризации. Одновременное снижение температуры саморазогрева свидетельствует о том, что его причиной являются процессы переключения.

Сравнение процессов переключения для керамик ЦТС-19 и ЦТССт-3, имеющих близкий состав, но разный размер зерен (размер зерен керамики ЦТССт-3 почти в два раза меньше, чем у ЦТС-19 [7]), показало, что в одинаковых по величине полях керамика ЦТССт-3 имеет более высокую температуру саморазогрева (максимальная температура при выдержке в поле 1130 В/мм составила 115°C для ЦТС-19 (рис. 4,б) и 135°C для ЦТССт-3 (рис. 10), в поле 1270 В/мм – 120°C и 140°C соответственно).

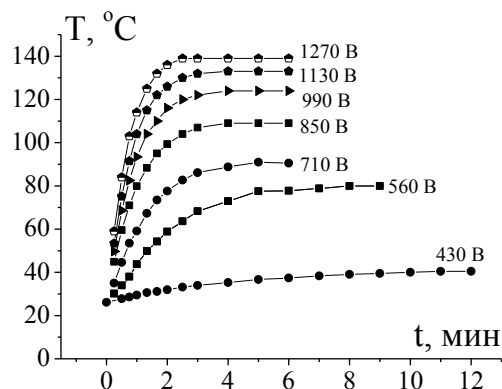


Рис. 10. Зависимости температуры саморазогрева от времени для образца ЦТССт-3 площадью 4.9 см². Цифрами отмечено подаваемое на образец напряжение. $f = 50$ Гц.

В работе проведен анализ механизмов саморазогрева. Показано, что рассмотрение возможных причин саморазогрева сводится к изучению механизмов диэлектрических потерь, которые определяются площадью петли диэлектрического гистерезиса. Исходя из общих физических принципов, можно записать:

$$EP = \frac{UQ}{dS} = \frac{UIt}{V} = \frac{Wt}{V} = \frac{W}{Vf} = \frac{Q_v}{f}, \quad (1)$$

где E – напряженность подаваемого на образец электрического поля; P – поляризация, рассчитанная по петле диэлектрического гистерезиса; U – напряжение, подаваемое на образец; d – толщина образца; Q – заряд; S – площадь образца; V – объём образца; I – ток переключения, протекающий за время одного цикла ($t = 1/f$); f – частота переменного поля, в котором проводились измерения петли диэлектрического гистерезиса; W – мощность электрического тока. Величина $Q_v = EPf$ есть мощность, рассеиваемая

мая единицей объема образца [Вт/м³]. По сути это та энергия, которая приводит к увеличению температуры образца. С одной стороны, как видно из выражения (1) температура должна расти с увеличением частоты, с другой стороны, в результате цикла проведенных экспериментов было установлено, что температура саморазогрева образцов начинает уменьшаться выше критической частоты. Как было показано в обзоре литературы, данный факт не учитывается в существующих на данный момент работах [2, 3, 4], рассматривающих вопросы саморазогрева в сегнетоэлектрических материалах.

Аппроксимация экспериментальных данных с использованием экспоненциальной регрессии в пакете Mathcad14 позволила получить аналитическое выражение зависимости поляризации от частоты (f) электрического поля, в котором происходит переключение:

$$P(f) = P_s \cdot \exp(-f \cdot \tau) + P_{irr}. \quad (2)$$

Здесь P_s – максимально возможное значение переключаемой поляризации, которое может быть получено при выдержке образца в данном поле; P_{irr} – непереключаемая составляющая поляризации [8]; τ – постоянная времени, характеризующая экспоненциальный спад величины переключаемой поляризации. Соответствующие численные данные для всех исследуемых материалов представлены в таблице 2. Сопоставление экспериментальных результатов с рассчитанными по формуле (2) приведено на рисунке 11.

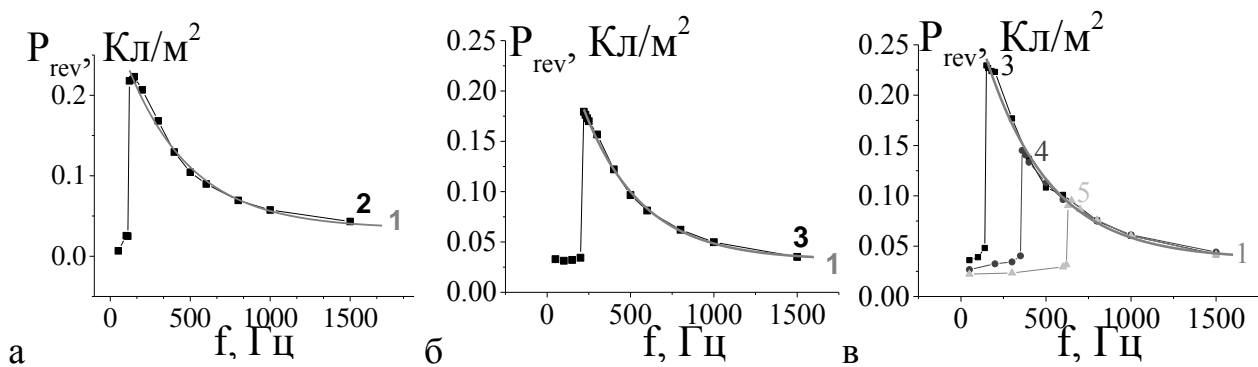


Рис. 11. Зависимость переключаемой поляризации сформированной петли диэлектрического гистерезиса от частоты синусоидального поля (а, б) и прямоугольных импульсов (в). Кривые 1 – расчет, 2–5 – эксперимент. а – SBN32 ($E_m = 1270$ В/мм); б, в – ЦТС-19 ($E = 850$ (кривая 3), 700 (кривая 4) и 600 (кривая 5) В/мм).

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (2)

Материал	Поле	P_s , Кл/м ²	P_{irr} , Кл/м ²	τ , 10 ⁻³ с
SBN32	Синусоидальное	0.26±0.01	0.03±0.005	2.5±0.01
ЦТС-19	Синусоидальное	0.28±0.01	0.03±0.005	2.83±0.01
	Меандр	0.29±0.01	0.04±0.005	2.62±0.01

Из графика частотной зависимости переключаемой поляризации в импульсном поле в форме меандра (рис. 11, в) видно, что расчетная кривая полностью согласуется с полученными экспериментальными данными для всех исследуемых амплитуд электрического поля. Таким образом, несмотря на то, что критическая частота определяется амплитудой электрического поля, значение переключаемой поляризации при частотах поля выше критической не зависят от амплитуды переключающего электрического поля.

В то же время если значение P_{rev} для частот выше критических не зависит от амплитуды внешнего электрического поля, то максимальное значение P_{rev} , наблюдаемое в эксперименте, зависит как от формы переключающего сигнала, так и от его амплитуды. Так для ЦТС-19 в синусоидальном поле 850 В/мм переключаемая поляризация составляет $0.64 \cdot P_s$, в импульсном поле в форме меандра 850 В/мм – $0.77 \cdot P_s$, 700 В/мм – $0.49 \cdot P_s$ и 600 В/мм – $0.32 \cdot P_s$. Таким образом, значение максимально возможной и экспериментально наблюдаемой переключаемой поляризации для синусоидального поля оказывается ниже, чем аналогичное значение для импульсных полей в форме меандра при прочих равных условиях (рис. 11, б, в).

Отношение максимального теоретического значения переключаемой поляризации P_s для монокристаллов CBN32 в синусоидальном поле амплитудой 1270 В/мм к максимальному значению P_{rev} , наблюдаемому в эксперименте, составляет $0.84 \cdot P_s$.

В работе предложено использовать явление саморазогрева для оценки теплоемкости единицы объема сегнетоэлектрических материалов по величине тепловой энергии, генерируемой образцами в процессе переключения в переменных электрических полях. В основе данного подхода лежит формула, полученная в работе [2]:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho c} \cdot \frac{v}{V} \cdot Q_v. \quad (3)$$

Данная формула связывает мощность, рассеиваемую единицей объема вещества (Q_v), со скоростью нагрева (dT/dt) в начальный момент времени. Здесь $\rho c = c_v$ – теплоемкость единицы объема, ρ – плотность, c – удельная теплоемкость. Величина v/V есть отношение переключаемого объема образца к общему объему, определяемая в работе через отношение переключаемой поляризации (P_{rev}) к максимально возможной (P_s) $\frac{v}{V} = \frac{P_r}{P_s}$. Ко-

эффициент наклона прямой $K = \frac{1}{c_v} \cdot \frac{v}{V}$ был получен из графика функции $dT/dt(Q_v)$. В качестве примера на рисунке 12 приведены зависимости $dT/dt(Q_v)$ для образца керамики ЦТС-19, полученные в синусоидальном

поле амплитудой 850 В/мм в диапазоне частот 50-1500 Гц (рис. 12, а) и частотой 300 Гц с амплитудой от 280 до 1270 В/мм (рис. 12, б).

В результате проведенных расчетов были получены значения теплоемкости единицы объема для керамики ЦТС-19 (таблица 3) и монокристалла CBN32 ($c_v = (2.94 \pm 0.08) \cdot 10^6$ Дж/м³К).

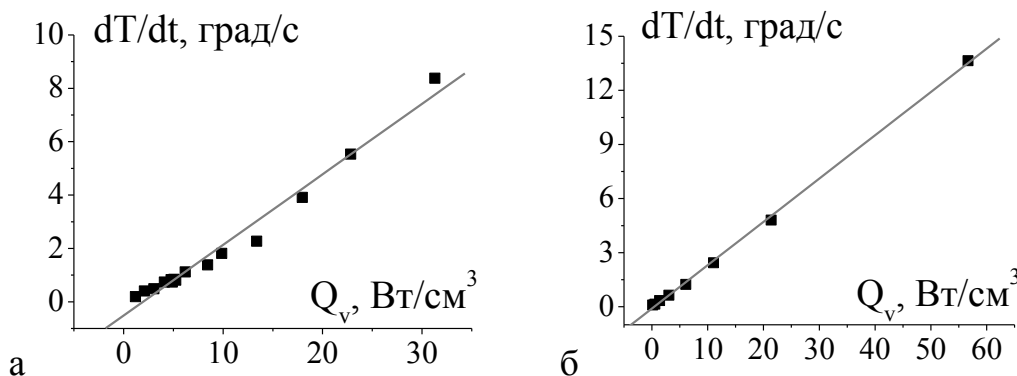


Рис. 12. Зависимость скорости нагрева образца ЦТС-19 в начальный момент подачи синусоидального поля от мощности, рассеиваемой единицей объема образца. а – $E_m = 850$ В/мм, $f = 50 \dots 1500$ Гц; б – $f = 300$ Гц, $E_m = 280 \dots 1270$ В/мм. $S = 0.25$ см²

Таблица 3. Расчет теплоемкости образца

поле		Отношение объемов (v/V)	Коэффициент наклона ($\frac{1}{c_v} \frac{v}{V}$), 10^{-6}	Теплоемкость c_v , 10^6 Дж/м ³ К
синусоидальное	300 Гц	0.64	0.26 ± 0.005	2.4 ± 0.2
	850 В		0.24 ± 0.005	2.6 ± 0.2
меандр	850 В	0.77	0.25 ± 0.005	3.1 ± 0.2
	700 В	0.49	0.19 ± 0.005	2.5 ± 0.2
	600 В	0.32	0.17 ± 0.005	1.8 ± 0.2

В общем случае теплоемкость единицы объема зависит от температуры и, по имеющимся литературным данным [9], значение c_v для ЦТС составляет $2,25 \cdot 10^6$ ($T = 27$ °С) и $2,45 \cdot 10^6$ ($T = 127$ °С) Дж/м³К. Поскольку температура образца в процессе формовки петли поднималась до температуры порядка 200 °С (рис. 9) и достаточно сильно зависела от частоты, то, очевидно, что разброс значений может быть связан именно с колебаниями температуры образца. Так, для случая меньшей амплитуды электрического поля, соответствующей меньшей температуре разогрева образца, значения теплоемкости меньше (таблица 3). Для кристалла CBN28 по имеющимся литературным данным [10] значение c_v составляет $3,47 \cdot 10^6$ Дж/м³К, SBN61 – $2,36 \cdot 10^6$ Дж/м³К. Данные для CBN32 в литературе отсутствуют.

Основные результаты и выводы.

1. Впервые проведен комплекс экспериментов по исследованию взаимосвязи процессов переключения и саморазогрева образцов керамики на основе цирконата-титаната свинца и монокристаллов твердых растворов ниобата бария-кальция.
2. Показана независимость макроскопического механизма процессов переключения от типа материала. Установлено существование корреляции между частотными зависимостями переключаемой поляризации и температуры саморазогрева. Для всех исследуемых материалов на частотных зависимостях присутствуют три области. Первая область соответствует частным петлям диэлектрического гистерезиса и линейному росту температуры с увеличением частоты; вторая – максимальным температурам саморазогрева и максимальным значениям переключаемой поляризации; третья характеризуется экспоненциальным спадом переключаемой поляризации с ростом частоты и одновременным снижением температуры саморазогрева.
3. Установлено, что разогрев образцов происходит только в процессе формирования петли диэлектрического гистерезиса. Выявлено наличие критической частоты электрического поля, при которой разогрев материалов происходит до температуры, достаточной для эволюции петли диэлектрического гистерезиса из частной в полную. Значения критической частоты в общем случае различны и зависят от типа материала, его геометрических размеров, амплитудного значения напряженности электрического поля и формы сигнала.
4. На основе аппроксимации экспериментальных данных получено аналитическое выражение для описания уменьшения переключаемой поляризации с ростом частоты электрического поля, соответствующее экспоненциальному закону. Определено максимально возможное значение переключаемой поляризации монокристаллов CBN32 и керамики ЦТС-19 для заданных значений напряженности поля и формы сигнала. Отношение переключаемой поляризации к максимально возможной зависит как от типа материала, так и от амплитудного значения напряженности электрического поля и формы сигнала. Для CBN32 он составляет 0.84; для ЦТС-19 в синусоидальном поле амплитудой 850 В/мм – 0.64, в импульсных полях в форме меандра – 0.77 (при $E = 850$ В/мм), 0.49 ($E = 700$ В/мм) и 0.32 ($E = 600$ В/мм).
5. Выявлено влияние внутренней структуры (размера зерен) керамики ЦТС на макроскопические характеристики процессов переключения и саморазогрева в переменном электрическом поле.
6. Предложен способ оценки теплоемкости единицы объема сегнетоэлектрических материалов по величине тепловой энергии, генерируемой образцами в процессе саморазогрева. Полученные данные имеют хо-

рошее согласие с литературными данными как для монокристалла CBN32, так и для керамики ЦТС-19.

Основные результаты диссертации опубликованы

в журналах из списка ВАК:

- A-1. Malyshkina O.V., Eliseev A.Yu. Power dissipation during dielectric loop evolution in PZT ceramics // *Ferroelectrics*. 2015. V.480. P.10-15.
- A-2. Малышкина О.В., Елисеев А.Ю., Головнин В.А., Дайнеко А.В., Иванова А.И., Барабанова Е.В. Формирование микроструктуры керамики многослойных актюаторов. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2015. №9. С.40-44.
- A-3. Пугачев С.И., Эмбиль И.А., Малышкина О.В., Барабанова Е.В., Елисеев А.Ю. Влияние состава на эволюцию петель диэлектрического гистерезиса пьезокерамики на основе цирконата титаната свинца // *Морские интеллектуальные технологии*. 2014. №4(26). Т.2. С.66-72.

в других рецензируемых изданиях:

- A-4. Елисеев А.Ю., Малышкина О.В., Пугачев С.И., Эмбиль И.А. Саморазогрев керамики ЦТС в переменном электрическом поле // *Морские интеллектуальные технологии*. 2015. № 4 (30). Т. 2. С. 62 – 65

Цитируемая литература:

1. Uchino, K. Loss mechanisms and high power piezoelectrics / K. Uchino, J.H. Zheng, Y.H. Chen, X.H. Du, J. Ryu, Y. Gao, S. Ural, S. Priya, S. Hirose // *Journal of materials science*. – 2006. – V.41. – P. 217–228.
2. Zhang, Q.M. Effect of driving field and temperature on the response behavior of ferroelectric actuator and sensor materials / Q.M. Zhang, H. Wang, J. Zhao // *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* – 1995. – V.6. – P. 84–93.
3. Senousy, M.S. Self-heat generation in piezoelectric stack actuators used in fuel injectors / M.S. Senousy, R.K.N.D. Rajapakse, D. Mumford, M.S. Gadala // *Smart Mater. Struct.* – 2009. – V.18. – P. 045008.
4. Pritchard J, Ramesh R and Bowen C.R Time–temperature profiles of multi-layer actuators // *Sens. Actuators*. 2004. V.115. P. 140–145
5. Малышкина, О.В. Пироэлектрические и диэлектрические свойства монокристаллов ниобата кальция-бария / О.В. Малышкина, В.С. Лисицын, J. Dec, T. Lukasiewicz // *ФТТ*. – 2014. – Т. 56. – С. 1763–1766.
6. Merz, W.Y. Domain formation and domain wall motions in ferroelectric BaTiO₃ single crystals / W.Y. Merz // *Phys. Rev.* –1954. – V. 95. – P. 690–705.
7. Пугачев, С.И. Экспериментальное исследование СВЧ-металлизации пьезокерамики / С.И. Пугачев, И.А. Эмбиль, О.В. Малышкина, А.А. Топчиёв // *Морские интеллектуальные технологии*. – 2014. – Т.2. – С. 60 – 64.
8. Smith, R.C. A Model for Rate-dependent Hysteresis in Piezoceramic Materials Operating at Low Frequencies / R.C. Smith, Z. Ounaies, R. Wieman // NASA/CR-2001-211062 ICASE. – Report No. 2001-26.
9. Каллаев, С.Н. Особенности теплофизических свойств релаксорной керамики на основе цирконата-титаната свинца / С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, А.Р. Билалов, М.Х. Рабаданов, С.А. Садыков, К. Борманис // *ФТТ*. – 2009. – Т.51. – С.1436.
10. Song, H. Growth and properties of Ca_{0.28}Ba_{0.72}Nb₂O₆ single crystals / H. Song, H. Zhang, X. Xu, X. Cheng, J. Wang, M. Jiang // *Materials Research Bulletin*. – 2005. – V. 40. – P. 643.

Технический редактор А.В. Жильцов
Подписано в печать 09.08.2016. Формат 60 × 84 ¹/₁₆.
Усл. печ. л. 1,25. Тираж 100 экз. Заказ №302.
Тверской государственный университет
Редакционно-издательское управление
Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33.
Тел. РИУ: (4822) 35-60-63.