

ФИЗИКА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

УДК 537.226.4

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ BTS С ГРАДИЕНТОМ КОНЦЕНТРАЦИИ ОЛОВА

О. В. Малышкина¹, А. А. Мовчикова¹, К. Н. Пензов¹,
М. С. Шашков¹, R. Steinhausen², Н. Т. Langhammer², Н. Beige²

¹ Тверской государственный университет, Тверь, Россия

² Институт физики Университета Мартина-Лютера, Хале, Германия

Исследована не содержащая свинец керамика $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ (BTS) с изменяющейся по толщине образца концентрацией олова $0.075 \leq x \leq 0.15$. Установлено наличие дополнительных максимумов на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости и пирокoeffициента, а также аномалий остаточной поляризации, обусловленных многофазной структурой образцов. Показано, что цикл нагрев-охлаждение изменяет профиль поляризации, приводя к его выравниванию у образцов, полученных разными способами.

Ключевые слова: пьезоэлектрическая керамика, пирозлектрический эффект, остаточная поляризация, диэлектрическая проницаемость

1. Введение. В настоящее время значительный практический интерес представляют пьезопреобразователи на основе изгибных колебаний, являющиеся элементами пассивных интеллектуальных конструкций, регистрирующих информацию о состоянии объекта. Как активные интеллектуальные конструкции они содержат триаду: датчик (сенсор), процессор (анализ и принятие решения), актюатор (исполнительный механизм). Законченный прибор, составной частью которого является такой пьезопреобразователь, может обеспечивать тепловые измерения, измерения механической нагрузки, измерения отклонения и растяжения и др. Пьезопреобразователи позволяют создать миниатюрные радиодатчики с практически неограниченным сроком службы, без сменных элементов питания, пассивную интеллектуальную конструкцию можно сделать абсолютно герметичной. С помощью устройств на основе пьезоэффекта возможно осуществление устройств и систем гашения вибраций [1], что чрезвычайно актуально, например, для прецизионного машиностроения, электротехнической промышленности (мощные трансформаторы), судостроения, летательных и ракетных аппаратов и др. Устройства и системы гашения вибрации могут быть диверсифицированы и использованы для подавления акустических волн в воздухе и воде.

Возникновение изгибных пьезоэлектрических колебаний возможно в материале, у которого пьезоэлектрические свойства изменяются по толщине образца. Значение пьезоэффекта (т.е. амплитуда механических колебаний, индуцированных путём приложения к образцу внешнего электрического поля, или колебаний электрического заряда, индуцированного механическими деформациями образца) пропорционально собственной (спонтанной) поляризации. Таким образом, создание изгибных колебаний возможно в пьезоэлектрических материалах с градиентом поляризации по толщине образца.

Из общего теоретического рассмотрения, изгибные пьезоэлектрические колебания должны иметь место независимо от того, создается ли градиент поляризации в образце непосредственно или за счет градиента других физических свойств (например, температуры или концентрации химических компонент) [2, 3]. Использование градиента температуры на практике проще всего осуществимо, но для широкого практического применения наименее пригодно, поскольку требует привязки к специальному оборудованию (печи, элементы Пельтье, термостаты и т.п.). В последнее время наблюдается тенденция к созданию градиентных функциональных материалов [4, 5]. Градиентные функциональные материалы (functionally graded materials) – это материалы, у которых концентрация химических составляющих (или другая физическая характеристика) изменяется непрерывно или пошагово [6] по толщине.

В настоящее время основным примером такого материала является пьезокерамика на основе твердого раствора титаната–станната бария (BTS) [7]. В растворе титаната-станната бария $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$, основным является состав $BaTiO_3$, а $BaSnO_3$ – замещающим. Градиент пьезоэлектрических свойств в нем реализуется за счет слоев с разной концентрацией олова. Физические свойства твердых растворов $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$, однородных по составу в зависимости от процентного содержания олова изучены хорошо [8–13]. Однако в литературе отсутствуют данные о влиянии градиента химического состава на диэлектрические свойства керамики BTS.

2. Исследуемые образцы. Рассмотрим технологию получения градиента поляризации в образцах функциональной керамики $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ (BTS), на примере образцов BTS с градиентом концентрации олова $0,075 \leq x \leq 0,15$, состоящих из двух (составы BTS7.5 и BTS15), трех (BTS7.5; BTS10; BTS15) и четырех (BTS7.5; BTS10; BTS12.5 и BTS15) слоёв с разной концентрацией олова.

Получение образцов с градиентом концентрации олова возможно двумя разными способами, описанными ниже.

2.1. Прессование и спекание слоев порошка с разной концентрацией олова. Функциональная керамика BTS с градиентом концентрации олова синтезировалась путём последовательного прессования гранулированного порошка с различным содержанием олова и последующим спеканием в течение одного часа при температуре 1400 °С под одноосным давлением приблизительно 1 кПа. Данная технология позволяет получить материал с градиентом химического состава по толщине образца [7].

В работе исследованы диэлектрические и пьезоэлектрические свойства функциональной керамики BTS с различной концентрацией олова по толщине. Образцы получены спеканием двух (биморфные), трех (триморфные) и четырех (тетраморфные) слоев с различным содержанием олова: верхний – 7.5 мол % (BTS7.5), промежуточные – 10 мол % (BTS10) и 12.5 мол % (BTS12.5), нижний – 15 мол % (BTS15) (рис. 1) [7]. По результатам электронно-зондового микроанализа, градиент химического состава, приближенный к линейному, имеют четырехслойные образцы (рис. 2) [7].

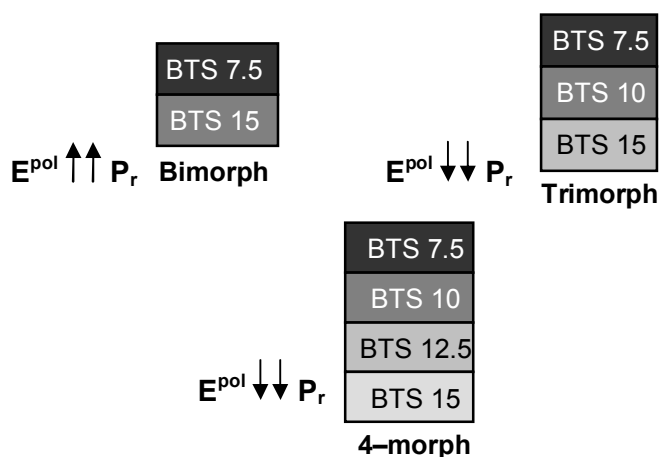


Рис. 1. Схема градиентных образцов керамики BTS, полученных послойным прессованием и спеканием гранулированных порошков

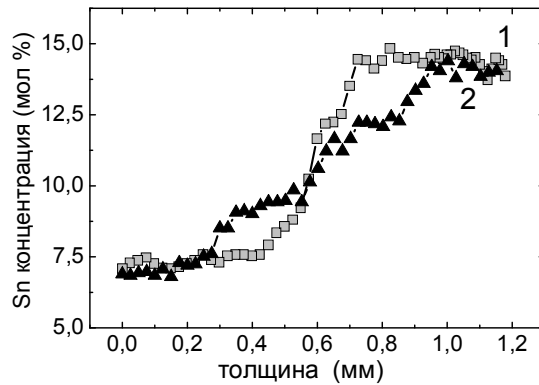


Рис. 2. Профиль концентрации олова в биморфной и четырехморфной функционально градиентной керамики $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ [7]. Кривая 1 – двухслойный образец, 2 – четырехслойный

2.2. Склеивание образцов с разной концентрацией олова.

Четыре образца керамики BTS, содержащие 7,5; 10; 12,5 и 15 % олова склеиваются в один. Полученный таким способом образец имеет распределение концентрации олова по толщине и профиль поляризации, представленные на рис. 3.

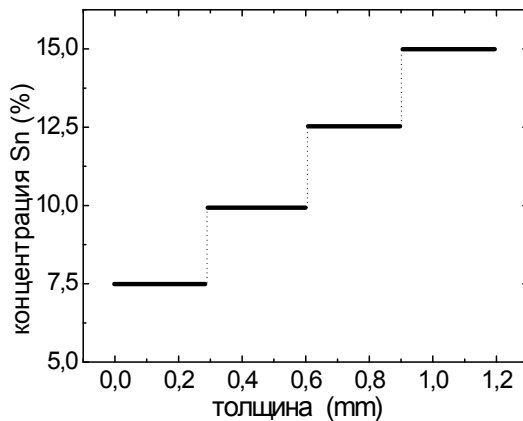


Рис. 3. Распределение концентрации олова в четырехслойной функционально градиентной керамике $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$, полученной путем склеивания

3. Методики измерений. Измерение диэлектрической проницаемости исследуемой керамики проводилось компенсационным методом на частотах 20 Гц ... 1 МГц. Образец с держателем был помещен в криостат (Janis VPF-800 Cryostat; Janis Research Company, 2008; USA). Емкость исследуемого образца измерялась прецизионным измерителем LCR (Precision LCR meter BR2876; China, Shanghai MCP

Согр), в режиме непрерывного медленного нагрева ($dT/dt = 1$ К/мин) в интервале температур $-35...150$ °С. Температура образца определялась с помощью контроллера температур (Model 331; Lake Shore Cryotronics, Inc.; USA).

Измерения проводились в интервале температур от 20 °С до 100 °С. Поляризация определялась по петле диэлектрического гистерезиса методом Сойера-Тауэра. Пироэлектрические свойства исследовались динамическим методом с использованием прямоугольной модуляции теплового потока. Образец освещалась прямоугольно модулированным тепловым потоком частотой 10 Гц, источником которого являлся ИК-светодиод ($\lambda=920-960$ нм, $W=11$ мВт). Образцы освещались со стороны слоя BTS7.5, поскольку в исследуемом интервале температур этот состав находится в сегнетоэлектрической фазе, а состав BTS15 – в параэлектрической. В процессе исследований температурных зависимостей пирокоэффициента, пиронапряжение (U) фиксировалось вольтметром средних значений. Поскольку в этом случае (с учетом толщины исследуемых образцов $d > 1$ мм) частота модуляции много больше обратного времени термической релаксации [14], пирокоэффициент определялся по формуле [15]:

$$\gamma = \frac{2Ucd}{SW_0R_{OY}}, \quad (1)$$

где W_0 – плотность мощности теплового потока, S – площадь образца, c – теплоемкость единицы объема, d – толщина образца, R_{OY} – сопротивление обратной связи операционного усилителя.

Глубина проникновения тепловой волны в образец при использовании частоты модуляции теплового потока 10 Гц для этих материалов согласно формуле [16]:

$$D = \sqrt{\alpha/\pi f}, \quad (2)$$

где f – частота модуляции, α - коэффициент тепловой диффузии, составляет порядка 80 мкм, таким образом, сканируется только состав с концентрацией олова 7,5%.

Состояние поляризации анализировалось по координатным зависимостям эффективного значения пирокоэффициента с использованием TSW-метода (Thermal Square Wave Method at single-frequency) [17–19]. Образцы сканировались прямоугольной тепловой волной с частотой 0,1 Гц. Частота, используемая в эксперименте, определялась тепловыми условиями [18, 19]. Запись сигнала осуществлялась 12 битным аналого-цифровым преобразователем с

частотой дискретизации 14 кГц. Расчёт пирокоэффициента производился по формуле:

$$\gamma(x) = \frac{U(t)kT}{4R_{ov}\beta_0W} \operatorname{Re} \left\{ \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \frac{i}{\varphi_n^2 \cdot 2t\sqrt{\alpha\pi f}} (1 - \exp[\varphi_n(-x)]) \right)^{-1} \right\}. \quad (3)$$

Здесь: $\omega = 2\pi f$, $T = 1/f$ - период, $\varphi_n = (1+i)\sqrt{n\omega/2\alpha}$, τ - длительность светового промежутка, k - коэффициент теплопроводности, $U(t)$ -пиронапряжение, регистрируемое посредством АЦП в течение одного периода, t - время, за которое тепловая волна проходит на глубину x , равную:

$$x = \sqrt{\frac{2\alpha t}{\pi}}. \quad (4)$$

Направление вектора поляризации вблизи поверхности образца определялось путем сравнения на экране осциллографа фазы опорного сигнала (подаваемого с генератора на ИК-диод) с фазой пироэлектрического сигнала.

4. Полученные результаты. У всех исследуемых образцов наблюдается существенно иная зависимость относительной диэлектрической проницаемости (рис. 4, а) по сравнению с керамикой BTS однородного состава [8–13]. Из рис. 4, а видно, что первая аномалия появляется приблизительно при 20 °С для биморфного и триморфного образцов, а для тетраморфного образца керамики BTS при ≈36 °С. Её интенсивность уменьшается с ростом числа слоев, используемых при спекании образца. При $T \approx 45$ °С на температурной зависимости относительной диэлектрической проницаемости всех исследуемых образцов имеет место острый пик, высота которого для биморфного образца практически в 2 раза меньше, чем для тетраморфной керамики. Еще один маленький пик наблюдается в области температур от 69 °С до 73 °С. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости при различных частотах для всех исследуемых образцов показали отсутствие дисперсии, температуры максимумов совпадают для всех промеренных частот.

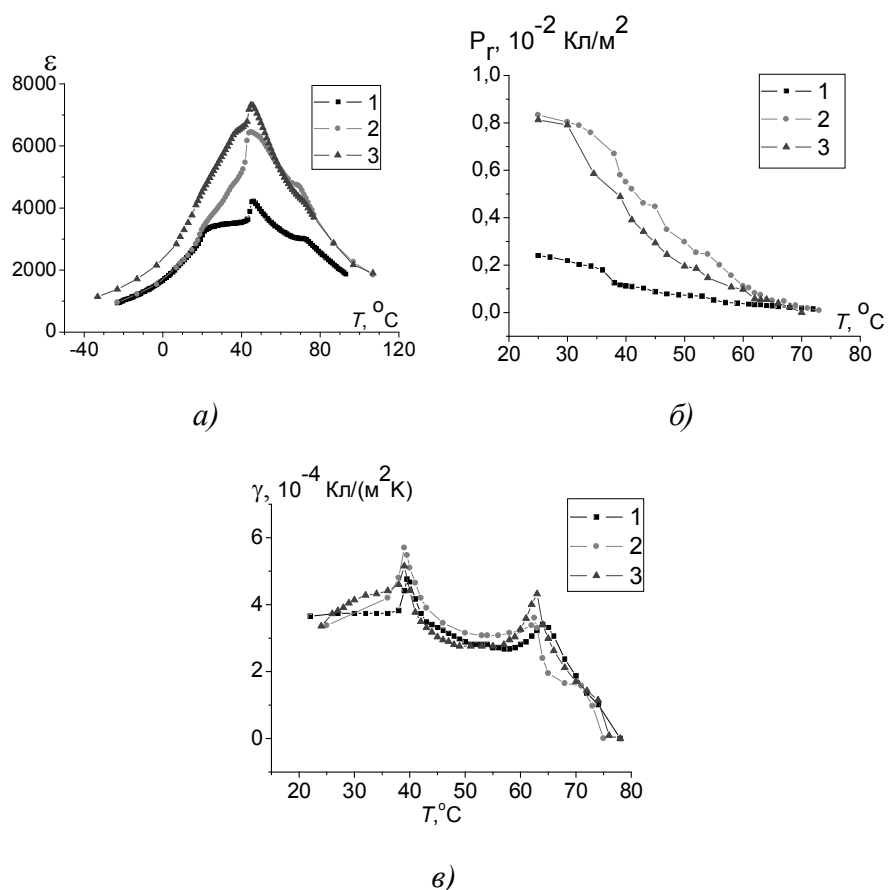


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ ($f=1$ кГц) (а), остаточной поляризации (б) и пирозлектрического коэффициента (в) биморфной (1), триморфной (2) и тетраморфной (3) градиентной керамики керамики BTS

Значение остаточной поляризации при комнатной температуре биморфного образца почти в 4 раза меньше, чем у триморфного и тетраморфного образцов (рис. 4, б). Исчезновение остаточной поляризации наблюдается в интервале температур 70...74 °С, что соответствует аномалии на температурной зависимости диэлектрической проницаемости (рис. 4, а). При этой же температуре наблюдалось и полное исчезновение пиротока (рис. 4, в). Согласно [8–10] эта температура соответствует температуре сегнетоэлектрического фазового перехода керамики BTS7.5. Аномалии (участки резкого спада поляризации) на температурных зависимостях остаточной поляризации (рис. 4, б) соответствуют температурам сегнетоэлектрических фазовых переходов составляющих компонент [8–10].

Для всех исследуемых образцов температурная зависимость пирозлектрического коэффициента имеет одинаковый вид (рис. 4, в), с

двумя максимумами. Температура первого максимума соответствует температуре, при которой наблюдается резкий спад поляризации (рис. 4, б) и близка к температуре основного максимума диэлектрической проницаемости (рис. 4, а). Согласно [9, 10] при этих температурах керамика BTS7.5 имеет структурный фазовый переход из ромбической в тетрагональную фазу, BTS12.5 – сегнетоэлектрический фазовый переход, а BTS10 три последовательных перехода: ромбоэдрическая – ромбическая – тетрагональная – кубическая. Как было показано нами ранее [20] на температурных зависимостях пиротока однородных составов BTS7.5 и BTS10 при этих температурах также наблюдался дополнительный максимум. Второй максимум наблюдается в интервале температур 62...64 °С, т.е. на 6...8 градусов ниже сегнетоэлектрического фазового перехода. Согласно [21] такое поведение пиротока связано с деполяризацией образца при подходе к точке Кюри.

Поскольку значения поляризации у каждого слоя, входящего в состав градиентного образца BTS различны (рис. 4, б), представляет интерес анализ профиля поляризации данных материалов.

Координатные зависимости поляризации исследовались с использованием TSW метода в широком температурном интервале (от –10 до +80 °С), включающем точку Кюри составов BTS15 и BTS7.5. Расчет производился по формулам (3) и (4).

Цикл нагрев-охлаждение приводит к изменению профиля поляризации (рис. 5). Нагрев производился до температуры 80 °С, соответствующей температуре параэлектрической фазы всех компонент керамик BTS, входящих в состав исследуемых образцов. Как видно из представленных профилей поляризации (рис. 5), даже кратковременный (в течение 20...30 минут) отжиг образцов при температуре параэлектрической фазы ликвидирует различия в состоянии поляризации в глубине образцов, полученных различными способами.

Исследование влияния температуры, при которой осуществляется поляризация образца, на распределение поляризации в двухслойном и четырехслойном образцах, полученных путем спекания, показало зависимость вида профиля поляризации от температуры, при которой осуществлялся процесс поляризации, и производилась запись пиротклика для расчета координатных зависимостей эффективного значения пирокoeffициента. Поляризация и измерения профиля поляризации осуществлялись при температуре $T = 25^{\circ}\text{C}$, когда слои образца, состоящие из компонент с разной концентрацией олова находятся в разных фазах (сегнетоэлектрической и параэлектрической) [1], и при $T = -7^{\circ}\text{C}$, при которой сегнетоэлектрическое состояние реализуется для компонент во всех слоях образцов (рис.6). Более

однородное распределение поляризации имеет место у образца (рис. 6, б, кривая 2) с линейным градиентом концентрации олова (рис. 2, кривая 2).

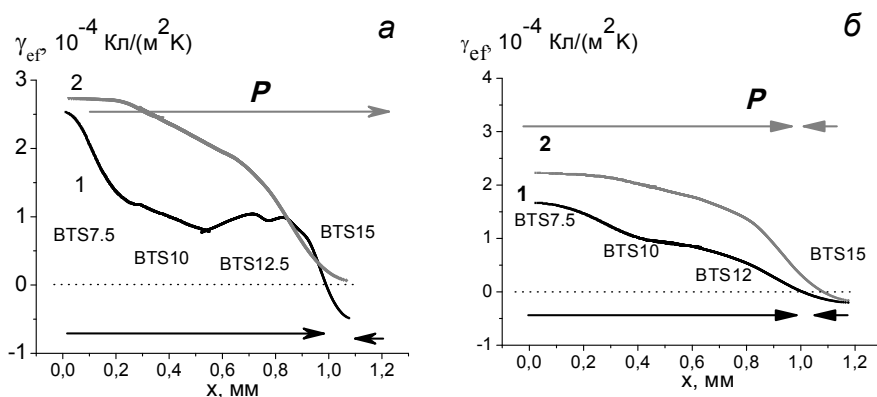


Рис. 5. Профиль поляризации четырехслойных керамик BTS с плавным (а) и ступенчатым (б) градиентом концентрации олова по толщине. Поляризация образцов и измерения проводились при $T = 25^\circ\text{C}$. Кривые 1 – до нагрева, 2 – после цикла нагрев-охлаждение. Стрелками показано направление вектора поляризации в образце

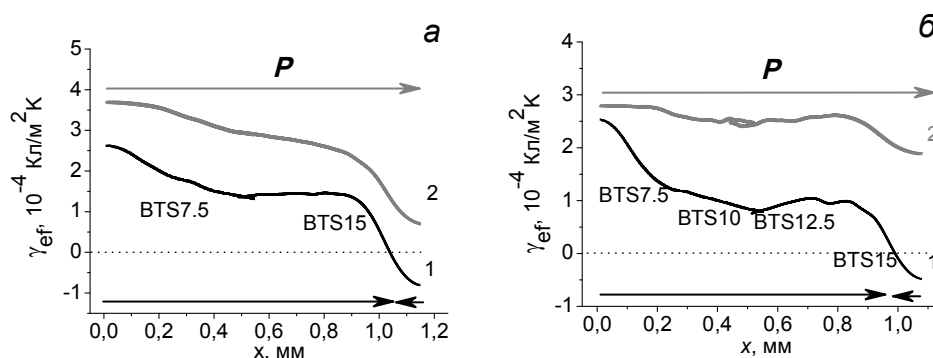


Рис. 6. Профиль поляризации для двухслойного (а) и четырехслойного (б) образца BTS, полученного путем спекания. Температура поляризации и измерений: кривая 1 – $T = 25^\circ\text{C}$, 2 – $T = -7^\circ\text{C}$. Стрелками показано направление вектора поляризации в образце

Анализ. Для анализа полученных результатов, распределение поляризации по толщине образцов с градиентом олова было независимо рассчитано с использованием значений остаточной поляризации, полученных по петлям диэлектрического гистерезиса однородных по химическому составу образцов. Использовались образцы BTS с $x = 0,075; 0,1; 0,125$ и $0,15$. Измерения проводились при температуре

$T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$. На рис. 7 представлена зависимость остаточной поляризации от концентрации олова. Точками отмечены экспериментальные кривые, пунктирной прямой – экстраполяция с использованием линейной регрессии программы Mathcad. Профиль поляризации восстанавливался путем объединения экспериментальных данных представленных на рис. 2 (кривая 2) и рис. 7. Результат представлен на рис. 8.

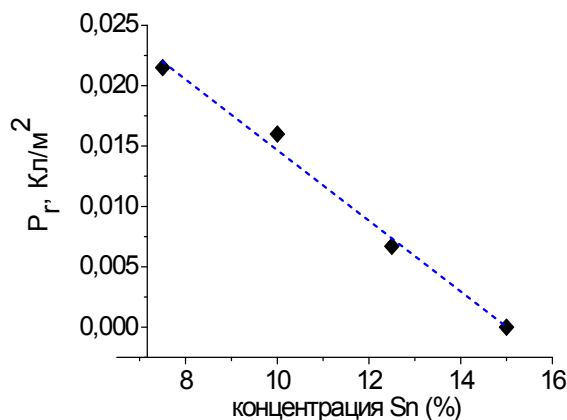


Рис. 7. Зависимость остаточной поляризации образцов BTS, измеренной по петле диэлектрического гистерезиса, от концентрации олова при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

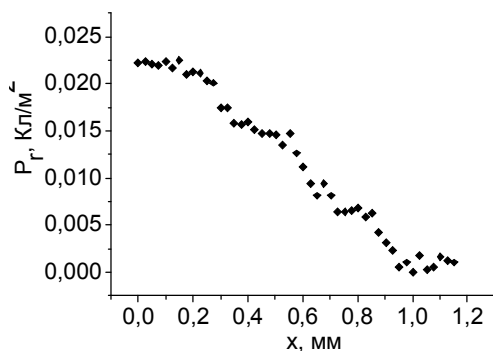


Рис. 8. Профиль поляризации четырехслойного образца керамики BTS, полученного путем спекания, рассчитанный по значениям остаточной поляризации, измеренным по петлям диэлектрического гистерезиса

Сравнение рис. 5, а (кривая 2) и рис. 8 показывает хорошее согласие профилей поляризации полученных независимо из анализа пироотклика TSW методом и рассчитанных теоретически по петлям

диэлектрического гистерезиса. Необходимо отметить, что соответствие наблюдается только у образцов, поляризованных после цикла нагрев-охлаждение (т.е. отожжённых в параэлектрической фазе). Образцы после получения имеют профиль поляризации, отличный от рассчитанного теоретически (рис. 5). Данный факт может означать, что в процессе спекания в образцах образуются структурные или зарядовые дефекты, исчезающие в процессе отжига.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 годы.

Список литературы

1. Рогачева Н.Н. Активное гашение вибраций на основе пьезоэффекта. // Исслед. по теор. пластин и оболочек. Изд-во Казанского ун-та, Казань, 1992. Вып. 25. С. 25–30.
2. Zhong S., Ban Z.-G., Alpay S.P., Mantese J.V. Large piezoelectric strains from polarization graded ferroelectrics. // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. P. 142913.
3. Ban Z.-G., Alpay S.P., Mantese J.V. Fundamentals of graded ferroic materials and devices. // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 67. P. 184104.
4. Miyamoto Y., Kaysser W.A., Rabin B.H., et al. // *Graded Materials: Design, Processing and Applications.* USA: Kuwer Academic Publisher. 1999. 306 p.
5. Бамбуров В.Г., Резницких О.Г., Матафонов П.П. // *Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета.* 2006. № 5 .С. 9.
6. <http://en.wikipedia.org>
7. Movchikova A., Malyshkina O., Suchanek G., Gerlach G., Steinhausen R., Langhammer H.T., Pientschke C., Beige H. Study of the pyroelectric behavior of BaTi_{1-x}Sn_xO₃ piezo-ceramics // *J. Electroceram.* 2008. V. 20. N. 1. P. 43–46.
8. Смоленский Г.А. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. 396 с.
9. Yasuda N., Ohwa H., Asano S. Dielectric Properties and Phase Transitions of Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O₃ Solid Solution // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1996. V. 35. P. 5099–5103.
10. Lei C. Bokov A.A., Ye Z.G. Ferroelectric to relaxor crossover and dielectric phase diagram in the BaTiO₃–BaSnO₃ system // *J. Applied Physics.* 2007. V. 101. P. 084105.
11. Xiaoyong W, Yujun F., Xi Y. Dielectric relaxation behavior in barium stannate titanate ferroelectric ceramics with diffused phase transition // *Applied Physics Letters.* 2003. V. 83. P. 2031-2033.
12. Lu S.G., Xu Z.K., Chen H. Tunability and relaxor properties of ferroelectric barium stannate titanate ceramics // *Applied Physics Letters.* 2004. V. 85. P. 5319-5321.

13. Shvartsman V.V., Kleemann W., Dec J. Diffuse phase transition in BaTi_{1-x}Sn_xO₃ ceramics: An intermediate state between ferroelectric and relaxor behavior // *J. Applied Physics*. 2006. V. 99. P. 124111.
14. Лайнс М., Глас А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы М.: Мир, 1981. 736 с.
15. Малышкина О.В., Мовчикова А.А., Прокофьева Н.Б., Калугина О.Н. // *Вестник ТвГУ. Серия "Физика"*. 2009. В. 7. С. 48.
16. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Мир, 1964. 488 с.
17. Малышкина О.В., Мовчикова А.А., Suchaneck G. Новый метод определения координатных зависимостей пиротока в сегнетоэлектрических материалах // *ФТТ*. 2007. Т. 49. В. 11. С. 2045.
18. Малышкина О.В., Мовчикова А.А. Метод тепловых волн как способ определения профиля поляризации в сегнетоэлектрических материалах // *ФТТ*. 2009. Т. 51. В. 7. С. 1307.
19. Malyshkina O.V., Movchikova A.A., Grechishkin R.M., Kalugina O.N. Use of the Thermal Square Wave Method to Analyze Polarization State in Ferroelectric Materials // *Ferroelectrics*. 2010. V. 400. P. 63–75.
20. Малышкина О.В., Мовчикова А.А., Пензов К.Н., et al. Beige Исследование тепловых и диэлектрических свойств пьезокерамики на основе титаната бария с примесью олова // *ФТТ*. 2010. Т. 52, № 1. С. 114.
21. Grechishkin R.M., Malyshkina O.V., Prokofieva N.B., Soshin S.S. Effect of domain structure realignment on the pyroelectric current temperature dependence in gadolinium molybdate crystals // *Ferroelectrics*. 2001. V. 251. P. 207.

DIELECTRIC AND PYROELECTRIC PROPERTIES OF BTS PIEZOCERAMIC WITH TIN CONCENTRATION

**O. V. Malyshkina¹, A. A. Movchikova¹, K. N. Penzov¹, M. S. Shashkov¹,
R. Steinhausen², H. T. Langhammer², H. Beige²**

¹Tver State University, *Chair of Physics of Ferroelectrics and Piezoelectrics*

²Martin-Luther-University Halle-Wittenberg

Lead-free BaTi_{1-x}Sn_xO₃ piezoceramics (BTS) with tin concentration of $0.075 \leq x \leq 0.15$ varying over the sample thickness were studied. The existence of additional maxima on the dielectric permittivity and pyrocoefficient temperature dependence in addition to anomalies of remanent polarization at temperatures corresponding to the multiphase structure of the samples. It is shown that the heating-cooling process leads to modification of the polarization profile leveling the difference between the samples prepared by different methods.

Keywords: *piezoelectric ceramics, pyroelectric effect, remanent polarization, dielectric permittivity*

Об авторах:

МАЛЫШКИНА Ольга Витальевна – доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков ТвГУ, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33; *e-mail*: olga.malyshkina@mail.ru;

МОВЧИКОВА Алёна Александровна – кандидат физ.-мат. наук, ведущий инженер кафедры физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков ТвГУ; *e-mail*: alena-fff@mail.ru;

ПЕНЗОВ Константин Николаевич – студент физико-технического факультета ТвГУ;

ШАШКОВ Максим Сергеевич – студент физико-технического факультета ТвГУ;

Dr. Ralf STEINHAUSEN – Institution: Martin-Luther-University Halle-Wittenberg Department: Institut of Physics, Mailing address: Friedemann-Bach-Platz 6, 06108 Halle, Germany; *e-mail*: ralf.steinhausen@physik.uni-halle.de;

Prof. Horst BEIGE – Institution: Martin-Luther-University Halle-Wittenberg Department: Institut of Physics, Mailing address: Friedemann-Bach-Platz 6, 06108 Halle, Germany; *e-mail*: horst.beige@physik.uni-halle.de;

Dr. Hans Theo LANGHAMMER – Institution: Martin-Luther-University Halle-Wittenberg Department: Institut of Physics, Mailing address: Friedemann-Bach-Platz 6, 06108 Halle, Germany; *e-mail*: hans.langhammer@physik.uni-halle.de.