

Д. В. КУЗЕНКО, д. ф.-м. н. А. И. БАЖИН, В. В. ДОРОФЕЕВА,
к. х. н. Л. Г. ГУСАКОВА, д. ф.-м. н. В. М. ИЩУК,
Н. А. СПИРИДОНОВ

Украина, г. Донецк, НТЦ «Реактивэлектрон» НАНУ,
Донецкий национальный университет
E-mail: danil.kuzenko@gmail.com

Дата поступления в редакцию
26.05 2009 г.

Оппонент к. т. н. В. П. МАСЛОВ
(ИФП им. В. Е. Лашкарёва, г. Киев)

СТАБИЛЬНОСТЬ СВОЙСТВ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Исследовано влияние возбуждающих электрических полей, механического одноосного нагружения и температуры на стабильность рабочих параметров пьезокерамических элементов. Показано, что после снятия возбуждения наблюдается длительная релаксация свойств по закону, близкому к логарифмическому.

Сегнетоэлектрические материалы занимают важное место как в фундаментальном материаловедении, так и в практической области применения науки и техники. Число устройств на их основе велико: пьезодвигатели, пьезотрансформаторы, источники УЗ-волн, фильтры, акустоэлектронные и оптоэлектронные устройства [1]. Невозможность проведения современных практических и фундаментальных исследований без этого класса функциональных материалов очевидна. Достаточно отметить хотя бы основу растровой электронной микроскопии — кантилеверы, которые с помощью пьезоэлектрических трубок осуществляют перемещение на десятки ангстрем.

Ввиду относительной простоты производства широкое распространение получила сегнетоэлектрическая керамика. Используя особые технологические приемы, удастся получить керамику со свойствами, близкими к свойствам монокристаллов. Однако при этом от некоторых недостатков, присущих сугубо керамическим материалам, избавиться не удастся. Таким недостатком является сильная зависимость свойств пьезокерамических элементов (ПКЭ) от внешних условий. Если в монокристаллах удастся стабилизировать некоторые параметры путем выбора определенного направления (среза), то в керамике такая стабилизация невозможна. Из этого следует необходимость поиска других способов стабилизации свойств. Такие способы известны — это, например, выбор специальных режимов поляризации (на стадии изготовления ПКЭ) и принудительное старение уже поляризованных ПКЭ [2]. Частично решить эту проблему можно также с помощью технологии изготовления композиционных материалов в производстве керамики. Однако многочисленные публикации по данному вопросу нередко противоречивы и не дают исчерпывающих ответов.

Как и при решении любой материаловедческой задачи, решению вопроса о стабилизации свойств пьезокерамических элементов должно предшествовать

установление причины сильной зависимости свойств сегнетоэлектрической пьезокерамики от внешних условий. Этому вопросу и посвящена данная работа.

Для аппаратуры на основе ПКЭ важными являются следующие параметры: механическая добротность Q_m , частота собственных механических колебаний f_r , относительная диэлектрическая проницаемость ϵ_0 , тангенс угла диэлектрических потерь $\tan \delta$, пьезочувствительность g_{ij} , пьезоэлектрический модуль d_{ij} , коэффициент электромеханической связи k_{ij} , резонансный промежуток Δf , точка Кюри T_c , сопротивление R_r в резонансе [3].

Так как на практике одним из основных факторов, приводящих к изменению свойств ПКЭ, является температура [4], то в качестве характеристики ПКЭ вводятся температурные коэффициенты ТК (например, ТКЧ — температурный коэффициент частоты). Величина ТК для различных параметров может принимать значения от нескольких процентов (например, относительное изменение частоты собственных механических колебаний) до нескольких сот процентов (например, относительное изменение механической добротности и сопротивления ПКЭ на резонансной частоте). Соответственно, влияние изменения температуры ПКЭ на стабильную работу устройства в целом будет разным в зависимости от влияющего параметра ($Q_m, f_r, \epsilon_0, \dots$).

Так, в устройствах ультразвукового неразрушающего контроля важным параметром является механическая добротность Q_m , низкое значение которой обуславливает быстрое затухание ультразвуковых волн, а следовательно, и быстрое переключение между режимами излучения и приема [5]. Это приводит к увеличению разрешения по глубине. Изменение же механической добротности будет приводить к нарушению рабочего режима устройства.

Другим примером являются пьезодвигатели. Здесь при увеличении возбуждающего напряжения выше некоторого значения наблюдается отклонение от линейности зависимости «напряжение — деформация» [6].

Проведение эксперимента

Для проведения экспериментов были изготовлены по традиционной «керамической» технологии дисковые ($d=10$ мм, $h=1$ мм) пьезоэлементы различной сегнетожесткости: сегнетомягкие из материалов ЦТСтБС-3/1 и ЦТСС-2 ($Q_m < 400$); сегнетожесткие из

ЦТСС-3 и модельного твердого раствора $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$, легированного MnO_2 ($Q_m > 400$).

Методом резонанса-антирезонанса по стандартной методике [3] определялись: частота собственных радиальных механических колебаний (частота резонанса f_r), частота антирезонанса (f_a), частота 3-й гармоники основной резонансной частоты (f_{r3}), сопротивление ПКЭ на частоте резонанса (R_r). Статическая электрическая емкость ПКЭ (C_0) определялась мостовым методом (мост Е7-8) на частоте 1 кГц. Механическая добротность определялась по формуле

$$Q_m = A \left[R_r C_0 f_r (1 - f_r^2 / f_a^2) \right]^{-1},$$

где A — постоянная.

Температура образцов контролировалась хромель-алюмелевой микротермопарой с точностью $\pm 0,05^\circ\text{C}$.

Поскольку определение механической добротности ПКЭ связано с измерением его резонансных характеристик (f_r, f_a), было исследовано влияние возбуждающего напряжения резонансных частот (f_r, f_a, f_{r3}) на стабильность частоты и на разогрев ПКЭ при этом. Образцами служили ПКЭ из материала ЦТСС-3, который обладает высокими добротностью ($Q_m \approx 800$) и точкой Кюри ($T_c \approx 290^\circ\text{C}$). Результаты этого эксперимента приведены на **рис. 1**. Так как толщина образцов составляла 1 мм, значения возбуждающего напряжения совпадали со значениями напряженности электрического поля.

Влияние напряженности возбуждающего электрического поля резонансной частоты на величину механической добротности исследовалось для ПКЭ из двух сегнетомягких пьезоматериалов. Из **рис. 2** видно, что увеличение амплитуды приводит к снижению механической добротности ПКЭ в обоих случаях. Однако для разных материалов степень снижения Q_m различна, что является важным для практического применения. Так, добротность ПКЭ из материала ЦТСС-2, изначально более высокая, снижается более резко и при рабочем значении напряженности около 5 В/мм становится значительно ниже, чем у ПКЭ из ЦТСТБС-3/1.

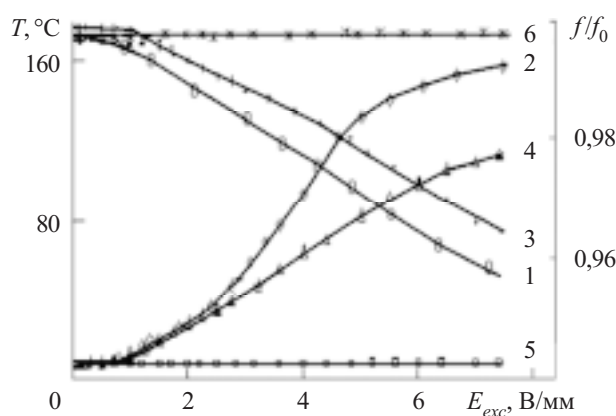


Рис. 1. Влияние напряженности возбуждающего электрического поля на резонансных частотах на стабильность частоты (1, 3, 6) и разогрев ПЭ при резонансе (2, 4, 5): 1, 2 — на частоте f_r ; 3, 4 — на частоте f_{r3} ; 5, 6 — на частоте f_a

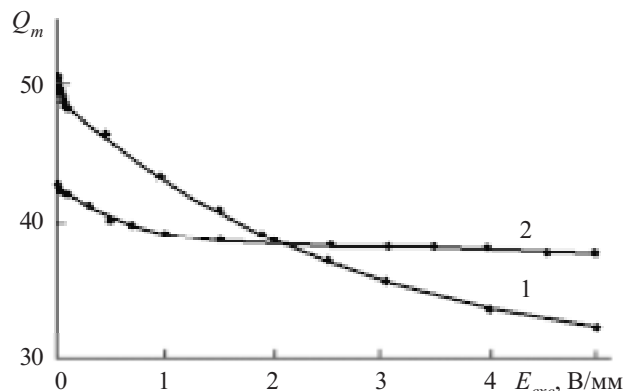


Рис. 2. Влияние напряженности возбуждающего электрического поля резонансной частоты на добротность ПКЭ из различных материалов: 1 — ЦТСС-2; 2 — ЦТСТБС-3/1

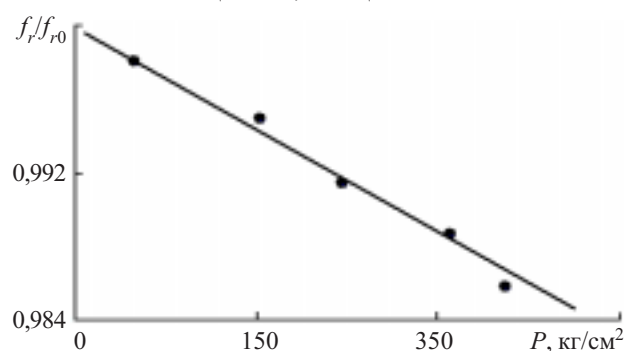


Рис. 3. Зависимость относительной резонансной частоты от величины одноосного механического нагружения

Кроме температуры, важным для работы ПКЭ параметром является давление (одноосное, гидростатическое). Как правило, устройства на основе ПКЭ работают при атмосферном давлении, и незначительное его изменение не приводит к сколько-нибудь заметному изменению свойств ПКЭ. Однако, как известно [1], в ряде устройств при закреплении ПКЭ прилагают достаточно высокие сжимающие усилия (как правило, в излучателях интенсивных ультразвуковых волн и различных датчиках). Это приводит к изменению резонансной частоты (**рис. 3**).

Для изучения причин, приводящих к подобным изменениям, были проведены дополнительные исследования. Эксперимент состоял из четырех частей.

В первой части эксперимента ПКЭ из материалов ЦТСС-3 и смеси $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ с MnO_2 (с молярной долей 0,7%) возбуждались электрическим напряжением резонансной частоты, которое изменялось в пределах от 0 до 2,5; до 5,0 и до 7,5 В с шагом 0,05 В. В каждой точке образец выдерживался не более 1 мин, при этом фиксировались его резонансная частота, значение выходного напряжения и температура. Поскольку возбужденный ПКЭ нагревался, после снятия возбуждения его температура понижалась до комнатной в течение не более двух минут. Вслед за этим фиксировались его резонансные характеристики в течение 10 часов. Результаты для ПКЭ из материала ЦТСС-3 приведены на **рис. 4**, поведение второго образца было аналогичным.

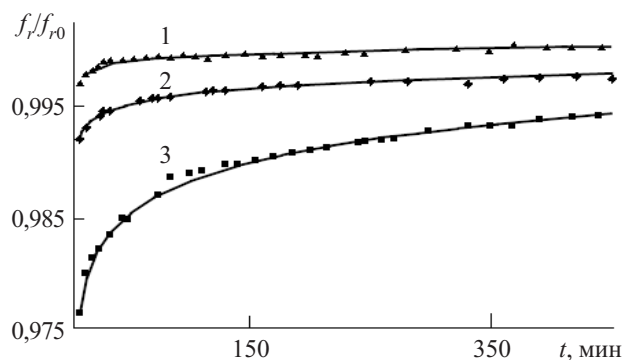


Рис. 4. Зависимость относительной резонансной частоты от времени после возбуждения пьезоэлемента на резонансной частоте напряжением U_{exc} , В:
1 — 2,5; 2 — 5,0; 3 — 7,5

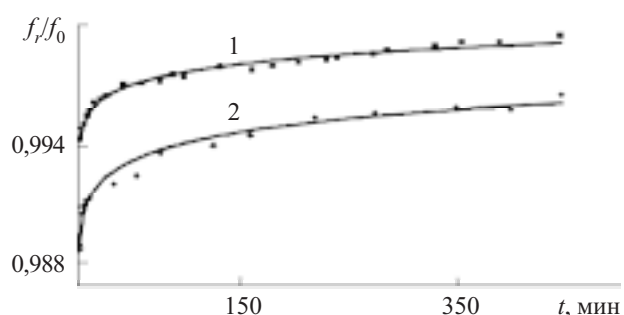


Рис. 5. Зависимость относительной резонансной частоты от времени после разогрева пьезоэлемента до температуры T , °C:
1 — 80; 2 — 170

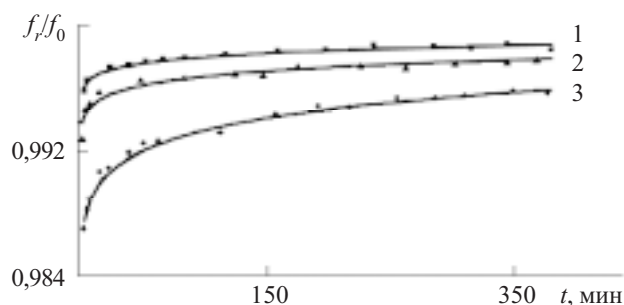


Рис. 6. Зависимость относительной резонансной частоты от времени после механического сжатия пьезоэлемента с усилием P , кг/см²:
1 — 30; 2 — 150; 3 — 350

Во второй части эксперимента ПКЭ из тех же материалов выдерживались при температурах 170 и 80°C в течение 15 минут, затем охлаждались до комнатной температуры не более двух минут. После этого также фиксировались их резонансные характеристики в течение нескольких часов. Результаты приведены на **рис. 5**.

В третьей части эксперимента ПКЭ выдерживались под одноосной механической нагрузкой (30, 150, 350 кг/см²) в течение 30 минут. После этого фиксировались их резонансные характеристики также в течение нескольких часов. Результаты приведены на **рис. 6**.

Из приведенных рисунков видно, что все рассмотренные выше воздействия приводят к обратимым из-

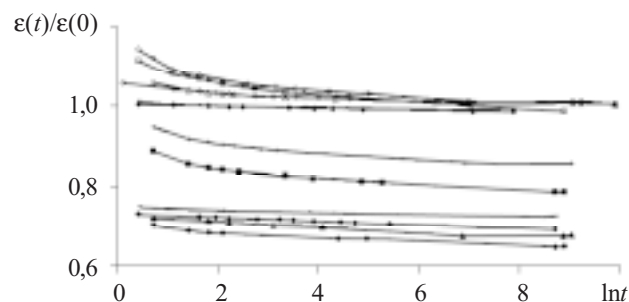


Рис. 7. Релаксация диэлектрической проницаемости пьезоэлемента после возбуждения постоянным электрическим полем различной напряженности

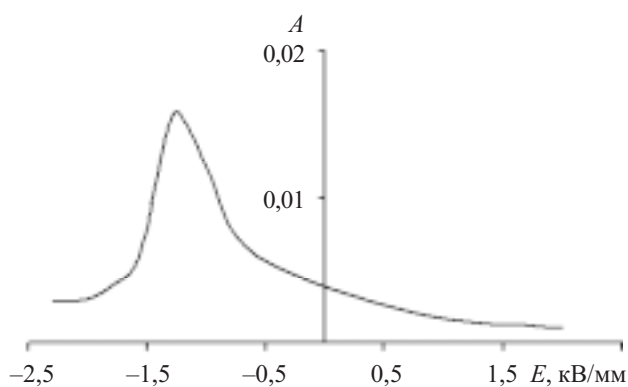


Рис. 8. Полевая зависимость скорости релаксации диэлектрической проницаемости пьезоэлемента после возбуждения постоянным электрическим полем напряженностью E

менениям свойств — резонансная частота возвращается к первоначальному значению.

В четвертой части эксперимента ПКЭ из материала ЦТСС-3 выдерживались в постоянном электрическом поле в течение 10 минут. После снятия поля фиксировалась диэлектрическая проницаемость образцов в течение нескольких суток. На **рис. 7** видно, что при некоторых значениях напряженности электрического поля диэлектрическая проницаемость изменялась необратимо ($\epsilon(t)/\epsilon(0) < 1$, где $\epsilon(0)$ — диэлектрическая проницаемость, измеренная до возбуждения). Эти значения напряженности электрического поля были близки к коэрцитивной силе. На **рис. 8** изображена полевая зависимость коэффициента A , характеризующего скорость релаксации диэлектрической проницаемости после возбуждения ПКЭ постоянным электрическим полем: $\epsilon(t)/\epsilon(0) = A \cdot \ln t + D$, где D — постоянная, определяемая по виду кривой релаксации. Максимум этой скорости приходится на значения поля, лежащие ниже коэрцитивной силы для данных элементов.

Обсуждение результатов

Результаты, показанные на **рис. 1**, объясняются тем, что при возбуждении ПКЭ на частоте резонанса, которая совпадает с частотой собственных механических радиальных колебаний, происходит его значительная деформация. При увеличении амплитуды возбуждающего напряжения деформация также увеличивается, одновременно с этим увеличивается и джоулево

тепло (пропорциональное U^2/R , где U — возбуждающее напряжение; R — сопротивление образца в резонансе), выделяющееся в ПКЭ за период. Это приводит к значительному разогреву ПКЭ, что в свою очередь сказывается на снижении частоты.

Увеличение амплитуды возбуждающего напряжения на частоте 3-й гармоники резонансной частоты приводит к меньшему разогреву ПКЭ и, соответственно, к меньшему снижению самой частоты. Это объясняется меньшими, по сравнению с резонансными, механическими деформациями и более высоким сопротивлением ПКЭ на этой частоте.

Возбуждение же ПКЭ на частоте антирезонанса не приводит ни к снижению частоты, ни к разогреву ПКЭ, т. к. на этой частоте он обладает максимальным сопротивлением и механического резонанса не возникает.

Таким образом, на снижение частот при увеличении переменного напряжения основное влияние оказывает температура ПКЭ. Как видно из рис. 2, механическая добротность при этом может значительно снизиться. Анализ формулы для расчета Q_m показал, что такое снижение вызвано увеличением сопротивления ПКЭ на резонансной частоте R_r и его емкости C_o в результате разогрева. Это следует из того, что изменение частоты в результате нагрева составляет 2—5%, а изменение сопротивления и емкости может достигать сотни процентов (для данных значений температуры).

При проведении экспериментов по определению скорости возвращения к исходным значениям резонансных характеристик ПКЭ после возбуждения (электрического, температурного, механического) установлено, что во всех четырех рассмотренных случаях наблюдается долговременная релаксация упругих параметров ПКЭ, что свидетельствует о едином механизме, приводящем к растянутой во времени релаксации (десятки часов).

Объяснить это можно рассматривая поляризованную пьезокерамику как поликристаллическое тело (рис. 9, а), в котором существует некоторая разориентировка векторов поляризации в соседних зернах (блоках зерен). На рис. 9, б схематически показано, что при различном направлении векторов поляризации их тангенциальные и нормальные проекции будут отличаться. Соответственно будет отличаться и деформация зерен, которая определяется уравнением $u = dP + QP^2$, где P — поляризация; d — пьезоэлектрический коэффициент; Q — электрострикционный коэффициент. Это приводит к возникновению нескомпенсированных механических напряжений, которые накапливаются на границах зерен. После снятия нагрузки происходит продолжительное ослабление накопленных напряжений, что и приводит к длительной релаксации свойств.

Данный механизм действует для всех рассмотренных видов выведения ПЭ из равновесного состояния. Разогрев ПЭ приводит к его частичной деполяризации, что, как показано выше, приводит к накоплению механических напряжений на границах зерен. Механическое одноосное нагружение ПЭ также частично деполяризует его. Электрическое возбуждение полем резонансной частоты приводит как к разогреву ПЭ, так и к его деформации.

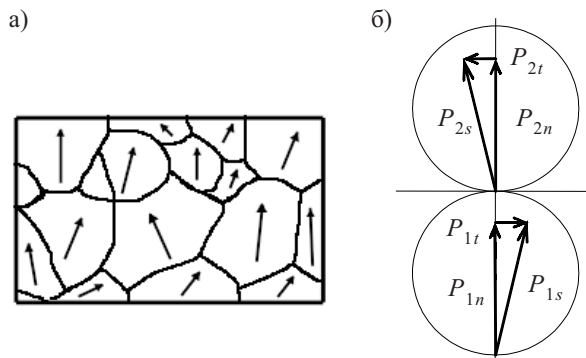


Рис. 9. Схема кристаллитной структуры поляризованной пьезокерамики (а) и тангенциальные и нормальные составляющие векторов поляризации в соседних зернах (б)

Следует отметить, что длительную релаксацию после механических деформаций можно рассматривать как один из способов снятия механических напряжений в металлах и сплавах [7, 8].

Для твердых растворов на основе цирконат-титаната свинца, в которых реализуется сегнетоэлектрическое или антисегнетоэлектрическое состояние, релаксационные процессы имеют другую природу [9].

В случае возбуждения постоянным электрическим полем появление необратимых процессов связывается с образованием в образцах зародышей новой фазы (другой полярности). Это приводит также к появлению дополнительных внутренних напряжений и, как следствие, к увеличению скорости релаксации (рис. 8). Таким образом, на описанный выше механизм накладывается механизм образования новой фазы.

Выводы

В результате проведенных исследований было установлено, что после прекращения возбуждения сегнетокерамики ее диэлектрические и пьезоэлектрические свойства длительно релаксируют по закону, близкому к логарифмическому.

Установлено также, что существуют области возбуждения, приводящие к обратимым и к необратимым процессам.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Джагупов Р. Г., Ерофеев А. А. Пьезоэлектронные устройства вычислительной техники, систем контроля и управления. — С.-Пб.: Политехника, 1994.
2. Фесенко Е. Г., Данцигер А. Я., Бородин В. З. и др. Поляризация пьезокерамики. — Изд-во Ростовского ун-та, 1968.
3. ОСТ 110444—87. Материалы пьезокерамические. Технические условия.
4. Малов В. В. Пьезорезонансные датчики. — М.: Энергоатомиздат, 1989.
5. Балдев Радж. Применение ультразвука. — М.: Техносфера, 2006.
6. Priya S., Viehland D. High-power resonant measurements of piezoelectric materials. Importance of elastic nonlinearities // Journal of Applied Physics. — 2001. — Vol. 90, N 3. — P. 1469.
7. Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в твердых телах. — М.: Атомиздат, 1975.
8. Игнатенко П. И., Иванишин Н. П. Физика прочности и пластичности кристаллов. — Донецк: ДонНУ, 2005.
9. Ishchuk V. M., Samoylenko Z. A., Sobolev V. L. The kinetics of the local compositional changes of the ferroelectric-antiferroelectric interphase boundaries in lead-lanthanum titanate-zirconate solid solutions // J. Phys.: Condens. Matter. — 2006. — N 18. — P. 11371.