АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XXVIII 1982 Вып. 3

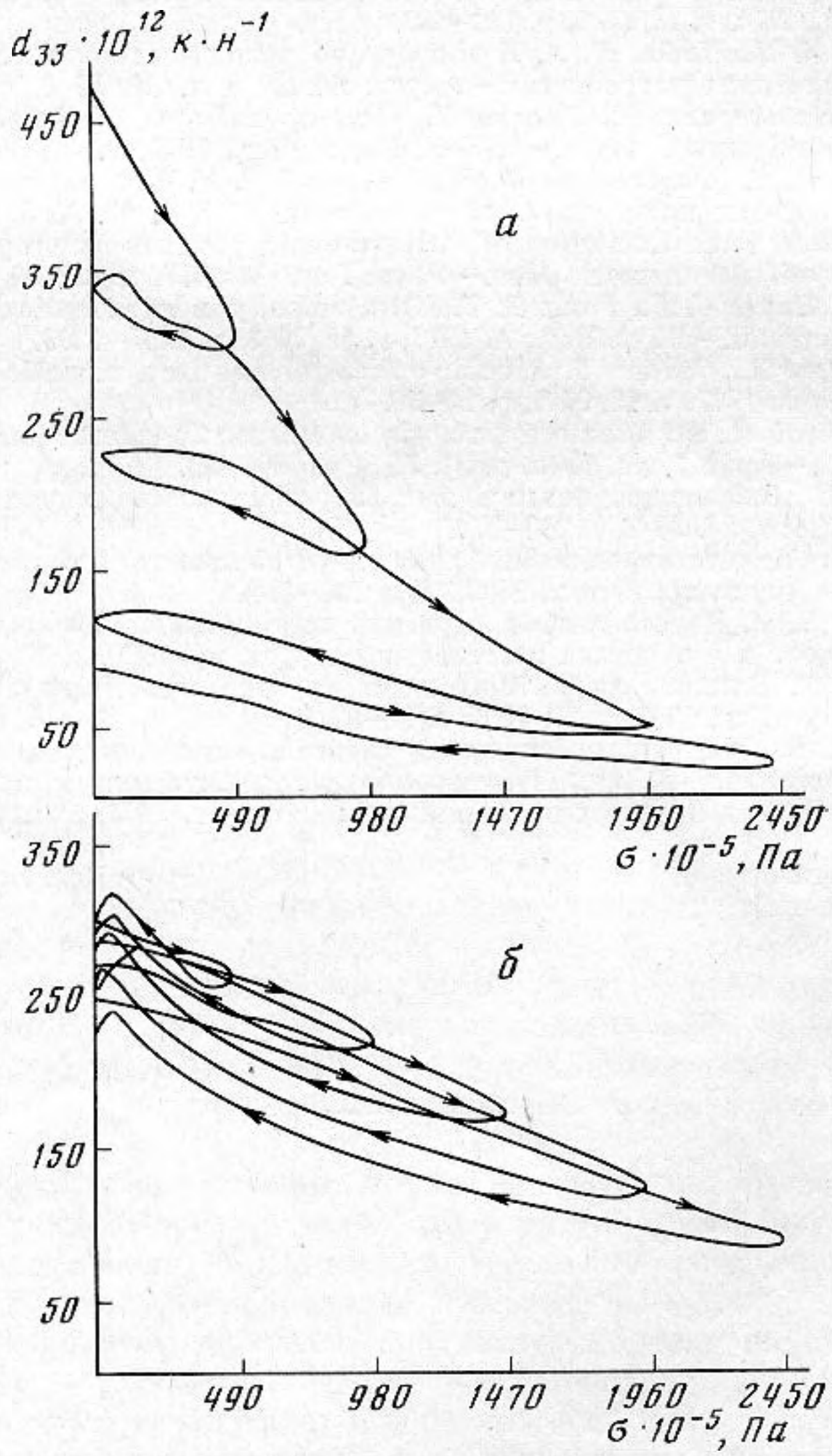
УДК 534.232

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ЦТЦНСН ПРИ ДЕЙСТВИИ ОДНООСНОГО СЖАТИЯ

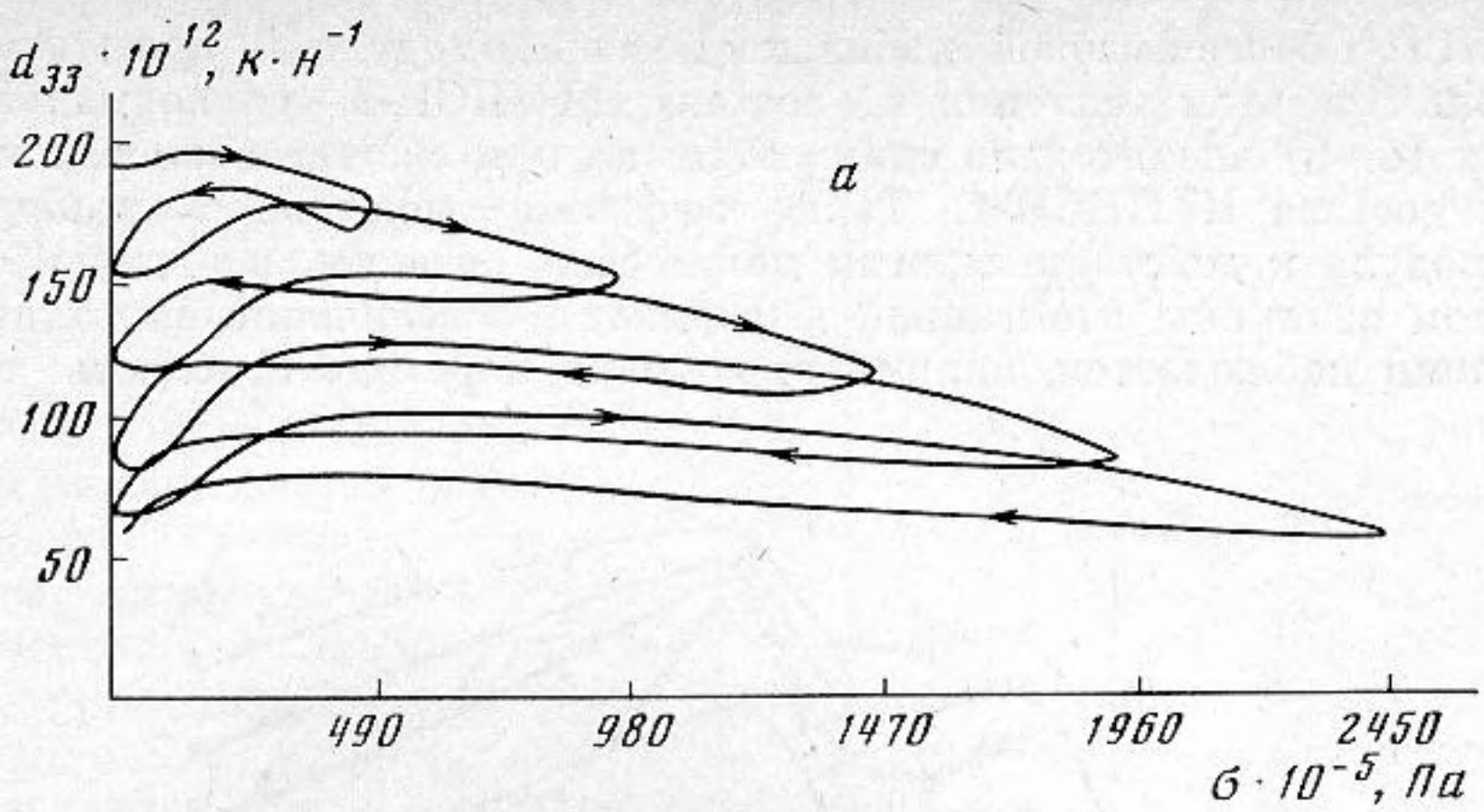
Голямина И. П., Гуртовой В. И., Дорошенко В. А., Угрюмова М. А.

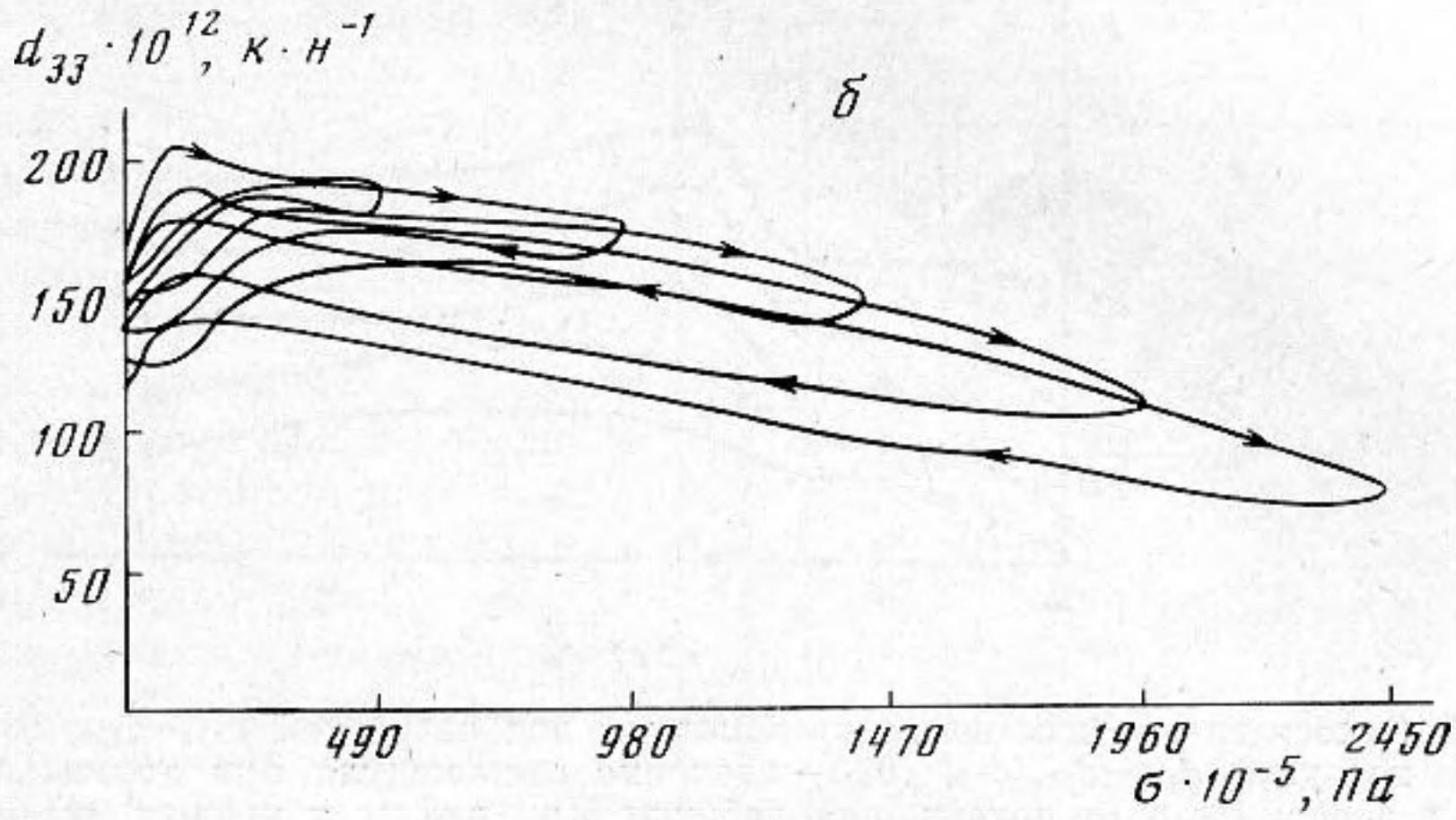
Изучено изменение пьезомодуля d_{33} под воздействием одноосного сжатия керамики на основе твердых растворов титаната-цирконата-цинката-ниобата-никеля свинца (ЦТЦНСН) немодифицированного состава и модифицированного добавками Mn, Fe. Показано, что самую высокую стабильность имеют составы, модифицированные добавками Mn.

Введение в пьезокерамические твердые растворы модифицирующих добавок может существенно изменять их электрофизические свойства, в частности стабильность к различным сильным внешним воздействиям. Известно, что изменяя тип и концентрацию модификатора можно полу-



Фиг. 1. Изменение пьезомодуля d_{33} состава ЦТЦНСН-1 без добавки (*а*) и содержащего добавку 1 вес.% Mn (*б*) в зависимости от одноосного сжатия σ





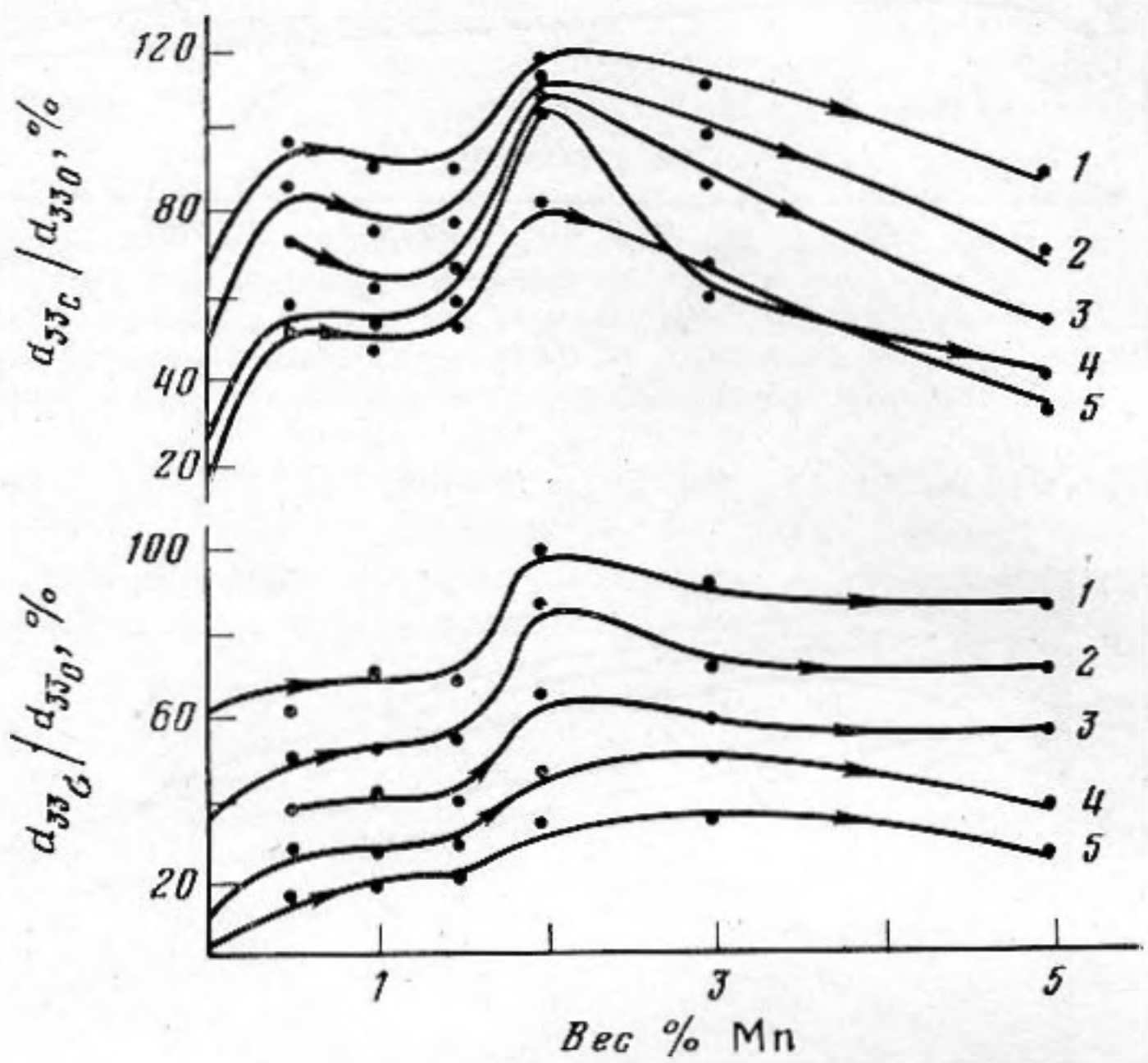
Фиг. 2. Изменение пьезомодуля d_{33} состава ЦТЦНСН-2 без добавки (*а*) и с добавкой Mn в количестве 1 вес.% Mn (*б*) в зависимости от одноосного сжатия σ

чить материалы с различной степенью сегнетожесткости на базе одного и того же твердого раствора.

Нами исследована стабильность по отношению к одноосному сжатию пьезоэлектрических свойств керамики на основе твердых растворов титаната-цирконата-цинката-ниобата-никеля свинца (ЦТЦНСН) — состава, находящегося вблизи морфотропного фазового перехода, ЦТЦНСН-1 и состава, находящегося в области существования тетрагональной фазы, ЦТЦНСН-2 в зависимости от содержания модифицирующих добавок Mn и Fe, изменяющих в широких пределах степень сегнетожесткости керамики [1].

В качестве параметра, характеризующего изменения свойств под давлением, был выбран пьезомодуль d_{33}. Величина d_{33} определялась по скачку постоянного тока при резком изменении статического давления на образце [2]. Зависимость пьезомодуля от давления исследовалась на образцах в виде дисков диаметром 12 и толщиной 2 мм, на которые действовало циклически изменяющееся одноосное сжатие, параллельное оси поляризации. Величина максимального напряжения сжатия σ в каждом цикле последовательно возрастала и составляла соответственно $490 \cdot 10^5$, $980 \cdot 10^5$; $1470 \cdot 10^5$, $2450 \cdot 10^5$ Па. Зависимость изменения d_{33} от σ для образца состава ЦТЦНСН-1 без добавок и состава модифицированного добавками Mn приведены на фиг. 1, а для керамики состава ЦТЦНСН-2 без добавок и модифицированного добавками Mn на фиг. 2. Анализ данных, приведенных на фиг. 1 и 2, показывает, что состав ЦТЦНСН-2 отличается от состава

ЦТЦНСН-1 более высокой стабильностью пьезомодуля d_{33} при статическом сжатии. При этом значения d_{33} состава ЦТЦНСН-2 при нормальных условиях ($\sigma=0$) значительно снижаются, но при сжатии становятся выше, чем у состава ЦТЦНСН-1. Такие эффекты — повышение стабильности пьезомодуля к действию сжатия могут быть связаны, в первую очередь с ростом величины спонтанной деформации. Увеличение спонтанной деформации наблюдается, например, по мере перехода в область твердых



Фиг. 3. Относительное изменение пьезомодуля под нагрузкой $d_{33\sigma}-d_{33\sigma}/d_{33_0}$ и после снятия нагрузки $d_{33_c}-d_{33_c}/d_{33_0}$ (d_{33_0} — значение пьезомодуля при нормальных условиях) в зависимости от содержания добавки Mn (цифры у кривых указывают номер цикла нагружения)

растворов с тетрагональной симметрией. Известно [3, 4], что 90-градусные доменные переориентации, ответственные за деполяризацию керамики продольным сжатием, сопровождаются возникновением внутренних напряжений в керамике, а увеличение спонтанной деформации будет приводить к росту этих напряжений. В результате 90-градусные переориентации полярных осей доменов в материалах с повышенной тетрагональностью элементарной ячейки из-за больших внутренних напряжений более затруднены, чем в случае твердых растворов вблизи морфотропной фазовой границы, и осуществляются при более высоких значениях внешнего давления.

Еще более высокую стабильность, как видно из данных, приведенных на фиг. 1, 2, имеют составы, модифицированные добавками Mn. При этом значения d_{33} при нормальных условиях ($\sigma=0$) значительно снижаются, но при сжатии становятся выше, чем у керамики немодифицированных составов как ЦТЦНСН-1, так и ЦТЦНСН-2. Такое поведение керамики при действии циклически изменяющегося давления характерно для материалов с повышенной сегнетожесткостью, когда при снятии давления обратные 90-градусные переориентации полярных осей, первоначально развернутых давлением, идут преимущественно к исходному состоянию, а не к антипараллельному ему.

На фиг. 3 показаны зависимости изменения пьезомодуля d_{33} от содержания добавки Mn при максимальной нагрузке $d_{33\sigma}$ и после ее снятия d_{33c} для каждого цикла нагружения по отношению к начальному значению d_{33o}, измеренному до приложения давления. Вначале по мере роста концентрации Mn стабильность керамики к действию давления резко возрастает, как для относительно небольших давлений на первом цикле нагру-

жения, так и для более высоких на последующих циклах. Наибольшую стабильность имеет состав, содержащий 2 вес.% Mn. Для этого состава на первом цикле нагружения отсутствуют изменения пьезомодуля и $d_{33c}=d_{330}$, а после снятия нагрузки d_{33c} даже возрастает. Возрастание пьезомодуля выше начального значения после снятия нагрузки отмечается вплоть до четвертого цикла нагружения ($\sigma=1960\cdot10^5$ Па). Возрастание d_{33} после снятия σ может быть связано с тем, что доменные границы выведены давлением из состояния, соответствующего минимуму энергии, их подвижность повышается, в соответствии с чем возрастает и вклад их колебаний в измеряемое значение d_{33}.

Дальнейшее увеличение содержания добавки Mn (свыше 2 вес.%) сопровождается некоторым снижением стабильности d_{33}. В особенности это касается значений d_{33c}, измеренных после снятия давления. Такой рост доли необратимых изменений пьезомодуля при большой концентрации добавки свидетельствует о понижении сегнетожесткости керамики в случае превышения оптимального содержания Mn, равного 2—3 вес.%.

Основные диэлектрические и пьезоэлектрические параметры исследованных материалов до воздействия сжатия и при обработке пятью циклами давления приведены в таблице.

По мере роста концентрации Mn наблюдается резкое снижение диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$ и пьезомодулей d_{31}, d_{33}, особенно заметное в диапазоне концентрации до 2 вес.% Mn. В то же время уменьшение значения коэффициента электромеханической связи K_p выражено значительно слабее, а пьезоконстанты g_{31} и g_{33} с увеличением содержания Mn даже возрастают. Введение модифицирующей добавки Fe, по крайней мере таких концентраций как 0,5 и 1 вес.%, значительно снижает d_{33c} без

Таблица

№ состава	Основной состав	Концентрация добавки %	До воздействия сжатия при $\sigma=0$						При $\sigma=2450\cdot10^5$ Па	После снятия нагрузки
			ε	K_p	$d_{31}\cdot10^{12}$, КН$^{-1}$	$d_{33}\cdot10^{12}$, КН$^{-1}$	$g_{31}\cdot10^3$, ВмН$^{-1}$	$g_{33}\cdot10^3$, ВмН$^{-1}$	$d_{33\sigma}\cdot10^{12}$, КН$^{-1}$	$d_{33c}\cdot10^{12}$, КН$^{-1}$
1	ЦТЦНСН-1	–	3460	0,55	225	475	7,5	15,5	30	90
2	ЦТЦНСН-1	0,5 Mn	2000	0,55	155	350	9	18,5	67	290
3	ЦТЦНСН-1	1,0 Mn	1960	0,55	150	370	8,5	21	88	175
4	ЦТЦНСН-1	1,5 Mn	1570	0,50	125	395	9	28	88	217
5	ЦТЦНСН-1	2,0 Mn	1320	0,45	105	255	9	21,5	87	213
6	ЦТЦНСН-1	3,0 Mn	1225	0,45	95	250	8,5	23	87	160
7	ЦТЦНСН-1	5,0 Mn	1000	0,45	80	250	9	28	60	87
8	ЦТЦНСН-1	0,5 Fe	3065	0,55	215	420			55	63
9	ЦТЦНСН-1	1,0 Fe	3325	0,55	215	240			50	22
10	ЦТЦНСН-2	–	2085	0,45	120	195			60	60
11	ЦТЦНСН-2	0,5 Mn	1990	0,40	100	160			80	95
12	ЦТЦНСН-2	1,0 Mn	1865	0,40	105	160			94	110

существенного увеличения стабильности к действию статических напряжений сжатия (см. таблицу).

В результате проведенной работы установлено, что пьезокерамика состава находящегося вблизи морфотропной фазовой границы имеет наиболее высокие пьезоэлектрические свойства, но обладает малой стабильностью к действию статического механического сжатия. Смещение состава от морфотропной фазовой границы в тетрагональную область вызывает повышение стабильности к действию статического сжатия, однако сопровождается при этом значительным снижением пьезоактивности.

Введение в основной состав модифицирующих добавок Mn повышает его сегнетожесткость, стабильность к механическому сжатию, вызывая в то же время снижение пьезоактивности в нормальных условиях, но при действии сжатия пьезоактивность даже несколько повышается.

Определена оптимальная концентрация добавки Mn, равная 2—3 вес.%, позволяющая получить пьезокерамику с высокой стабильностью к действию статического механического сжатия при сохранении достаточно высокого значения d_{33}.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Смажевская Е. Г., Фельдман Н. Б.* Пьезоэлектрическая керамика. М.: Радио, 1971.
2. *Дорошенко В. А., Бородин К. З., Крамаров О. П.* Характеристики пьезокерамических материалов в условиях воздействия больших давлений и высоких температур.– Электронная техника, 1969, т. 14, № 6, с. 98–100.
3. Физическая акустика. Т. 1. Методы и приборы ультразвуковых исследований./Под редакцией Мэзона У. М.: Мир, 1966.
4. *Яффе Б., Кук У., Яффе Г.* Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир, 1949.

Акустический институт
им. Н. Н. Андреева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
6.II.1981