

УДК 538.95

АКУСТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КЕРАМОМАТРИЧНЫХ ПЬЕЗОКОМПОЗИТОВ

© 2020 г. Н. А. Швецова¹, *, Е. И. Петрова¹, Д. И. Макарьев¹, А. Н. Рыбьянец¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: yfnfif_71@bk.ru

Поступила в редакцию 10.04.2020 г.

После доработки 29.04.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Предложен новый метод определения диэлектрических и электромеханических свойств пьезоматериалов с высокими механическими потерями. Выполнены измерения комплексных электрофизических параметров керамоматричного пьезокомпозиата, представляющего собой сегнетопьезокерамику системы цирконата-титаната свинца со случайно распределенными порами. Частотные зависимости комплексных параметров получены посредством анализа пьезорезонансных спектров. Выявлены и интерпретированы аномалии частотных зависимостей комплексных модулей упругости керамоматричных пьезокомпозиатов.

DOI: 10.31857/S0367676520090331

Метод акустической спектроскопии используется для определения свойств или структуры веществ посредством исследования частотных зависимостей скорости распространения и затухания ультразвуковых волн [1]. Затухание ультразвука, вызванное поглощением или рассеянием ультразвуковых волн на неоднородностях среды, а также релаксационными эффектами, неизбежно приводит к частотной зависимости скорости звука (упругой дисперсии). Использование акустической спектроскопии в традиционном исполнении для гетерогенных сред, а также неоднородных твердых тел с размерами неоднородностей структуры, близкими к длине волны, связано с существенными трудностями [2].

В настоящей работе предложен новый метод акустической спектроскопии, пригодный для комплексной характеристики пьезоматериалов с высокими упругими потерями и дисперсией.

Комплексные упругие, диэлектрические и пьезоэлектрические параметры пористой пьезокерамики, а также их частотные зависимости изучали методом анализа пьезорезонансных спектров для основной и высших гармоник толщинной моды колебаний пьезоэлектрических элементов (PRAP) [3]. Программа PRAP использует обобщенную форму метода Смита для определения свойств материала для произвольной стандартной резонансной моды и обобщенный метод отношений для радиальной моды [3], справедливый для материалов с произвольной добротностью.

Для характеристики пьезоэлектрического элемента с помощью анализа пьезорезонансных спектров используется соотношение для импеданса Z :

$$Z = V/I = \int E dx / A \frac{dD}{dt}, \quad (1)$$

где V – напряжение, I – ток, и A – площадь поверхности, по которой измеряется ток. Пьезоэлектрические уравнения дают соотношение между индукцией D и электрическим полем E через деформацию S и механическое напряжение T . Для простых одномерных резонансных мод ряд электрических и механических переменных обращаются в нуль, и наборы пьезоэлектрических уравнений развязываются.

Путем решения волнового уравнения для одномерного смещения в установившемся режиме в образце и оценки S из производной смещения с учетом граничных условий для незажатого резонатора, пьезоэлектрические уравнения могут быть использованы для оценки соотношения между D и E как функции частоты и свойств материала. Импеданс резонатора, совершающего колебания растяжения–сжатия по толщине (мода ТЕ), сводится к [4]:

$$Z = \frac{\beta_{33}^S l + \frac{k_{33}^2}{\sqrt{\rho} C_{33}^D} \operatorname{tg} \left(\frac{\omega l \sqrt{\rho}}{2\sqrt{C_{33}^D}} \right)}{i\omega A}, \quad (2)$$

где C_{33}^D – модуль упругости при постоянной индукции, β_{33}^S – диэлектрическая восприимчивость

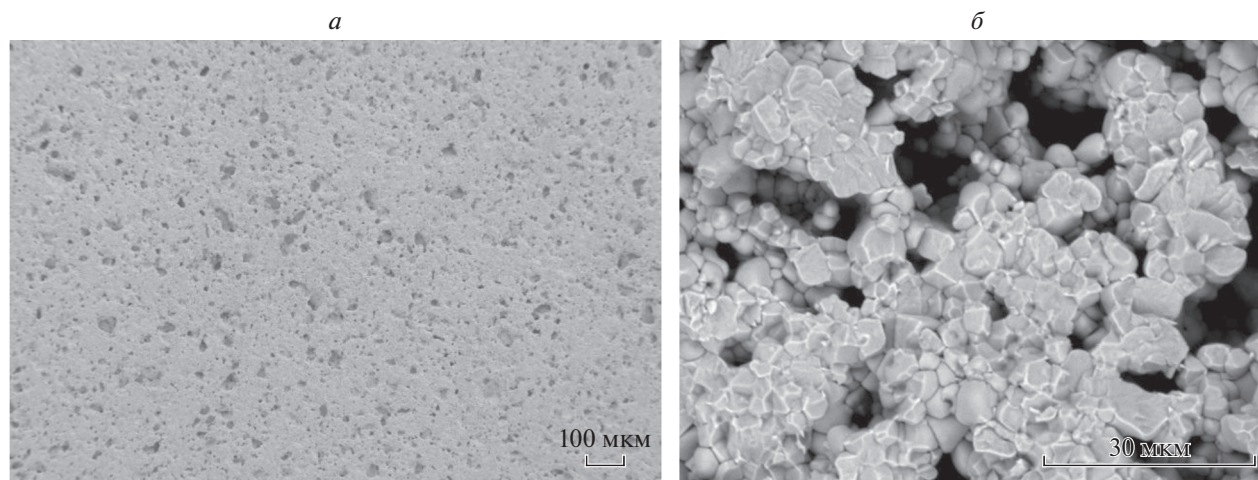


Рис. 1. Микрофотографии пористой пьезокерамики $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа при различном увеличении $200\times$ (а) и $2000\times$ (б).

зажатого образца, h_{33} – пьезоконстанта, ρ – плотность образца, ω – угловая частота и l – толщина образца в направлении поляризации. При характеристике пьезоэлектрических материалов методом импедансной спектроскопии, свойства материала в уравнении (2) могут подбираться до тех пор, пока импеданс совпадает с измеренным спектром импеданса как функции частоты.

В качестве объекта для исследования был выбран керамоматричный пьезокомпозиит, представляющий собой пористую сегнетопьезокерамику на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) состава $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$ с произвольно распределенными порами размером $d = 10\text{--}20$ мкм и относительной пористостью ρ от 18 до 26% [5].

Измерения комплексных упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров пьезоэлементов, а также их частотных зависимостей выполняли с помощью анализатора импеданса Agilent 4294A и программы анализа резонансных спектров PRAP. Измерения выполняли со стандартной точностью: основная погрешность измерения импеданса Z – $\pm 0.08\%$, частота испытательного сигнала f – от 40 Гц до 110 МГц, разрешение по частоте – 1 мГц, погрешность установки частоты – ± 20 мГц. Погрешности определения комплексных упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических констант пьезоматериала определяются указанной погрешностью измерения импеданса Z и погрешностью установки частоты f , а также точностью изготовления пьезоэлектрических элементов.

На рис. 1 в качестве примера показана микроструктура пористой пьезокерамики $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$ с относительной пористостью $\rho = 18\%$. Пористая керамика характеризуется наличием пор неправильной формы со

средним размером $d = 10\text{--}30$ мкм с существенным присутствием более мелких пор с размерами, соответствующими размеру зерен керамики.

На рис. 2 приведены измеренные импедансные спектры, а также их аппроксимации, выполненные с помощью программы PRAP, для толщинной (TE) и радиальной (RE) мод колебаний пористого пьезокерамического диска $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$. Использование PRAP анализа для основной и высших гармоник колебаний пьезоэлемента позволяет не только определить комплексные упругие, диэлектрические и пьезоэлектрические параметры пьезоактивных материалов, но и исследовать их частотные зависимости в широком диапазоне частот [6, 7].

Комплексные константы пористой пьезокерамики $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$ с относительной пористостью $\rho = 18\%$, полученные с помощью PRAP аппроксимации импедансных спектров (рис. 2) для основных гармоник RE и TE мод колебаний, а также результаты, полученные с использованием Стандарта IEEE [8], приведены в табл. 1.

Частотные зависимости действительной и мнимой частей комплексного модуля упругости, полученные в результате анализа импедансных спектров (рис. 2а) для высших гармоник TE моды колебаний пористого пьезокерамического диска, показаны на рис. 3. Из рис. 3 видно, что действительная часть модуля упругости $C_{33}^{\prime D}$ убывает (аномальная дисперсия), а мнимая часть $C_{33}^{\prime\prime D}$ увеличивается с ростом частоты. Согласно [9], увеличение затухания ультразвуковых волн (упругие потери $Q_M^{-1} = C_{33}^{\prime\prime D} / C_{33}^{\prime D}$), независимо от его характера и природы, должно приводить к увеличению

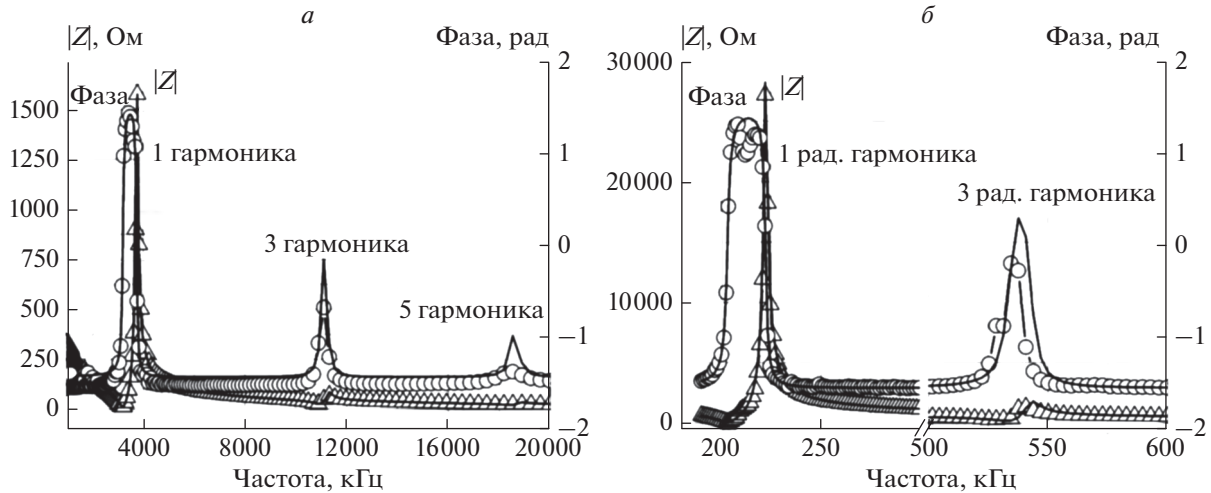


Рис. 2. Измеренные импедансные спектры и PRAP аппроксимации для TE (а) и RE (б) мод колебаний пористого пьезокерамического диска диаметром 10 мм и толщиной 0.5 мм.

скорости звука $V_t^D = \sqrt{C_{33}^{nD}/\rho}$. Увеличение C_{33}^{nD} в нашем случае обусловлено релеевским рассеянием упругих волн на порах ($\lambda \gg d$, где λ – длина

волны, а d – средний размер пор). При увеличении частоты механизм рассеяния изменяется от релеевского к стохастическому ($4 \leq \lambda/D \leq 10$) [10]. Аномальное поведение C_{33}^{nD} связано с изменением

Таблица 1. Комплексные константы пористой пьезокерамики $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$, полученные с помощью программы PRAP и Стандарта IEEE для толщинной и радиальной мод колебаний пьезокерамического диска диаметром 10 мм и толщиной 0.5 мм

Параметр	Действительная часть	Мнимая часть	Стандарт IEEE	Погрешность, %
Радиальная мода (RE)				
f_p , Гц	222222	754.256	221340	0.4
S_{11}^E , м ² /Н	$1.75 \cdot 10^{-11}$	$-8.91 \cdot 10^{-14}$	$1.74 \cdot 10^{-11}$	0.6
S_{12}^E , м ² /Н	$-4.99 \cdot 10^{-12}$	$1.48 \cdot 10^{-13}$	$-4.87 \cdot 10^{-12}$	2.4
$-d_{31}$, Кл/Н	$7.92 \cdot 10^{-11}$	$-4.36 \cdot 10^{-12}$	$7.76 \cdot 10^{-11}$	2.0
ϵ_{33}^T , Ф/м	$4.35 \cdot 10^{-9}$	$-1.97 \cdot 10^{-10}$	$4.27 \cdot 10^{-9}$	1.8
k_p	0.479629	-0.01101	0.47302	1.4
σ^p	0.284483	0.009907	0.278866	2.0
e_{31} , Кл/м ²	6.32055	-0.22792	6.16393	2.5
S_{66}^E , м ² /Н	$4.5 \cdot 10^{-11}$	$1.18 \cdot 10^{-13}$	$4.46 \cdot 10^{-11}$	0.9
C_{66}^E , Н/м ²	$2.22 \cdot 10^{10}$	$5.841 \cdot 10^7$	$2.24 \cdot 10^{10}$	0.9
Толщинная мода (TE)				
f_p , Гц	$3.73 \cdot 10^6$	37771.9	$3.73 \cdot 10^6$	0.0
k_t	0.566103	-0.00555	0.56646	0.1
C_{33}^D , Н/м ²	$9.91 \cdot 10^{10}$	$2.01 \cdot 10^9$	$9.93 \cdot 10^{10}$	0.2
C_{33}^E , Н/м ²	$6.74 \cdot 10^{10}$	$1.99 \cdot 10^9$	$6.75 \cdot 10^{10}$	0.2
e_{33} , К/м ²	8.3419	-0.25107	—	—
h_{33} , В/м	$3.81 \cdot 10^9$	$-1.17 \cdot 10^8$	—	—
ϵ_{33}^S , Ф/м	$2.19 \cdot 10^{-9}$	$-1.33 \cdot 10^{-10}$	—	—

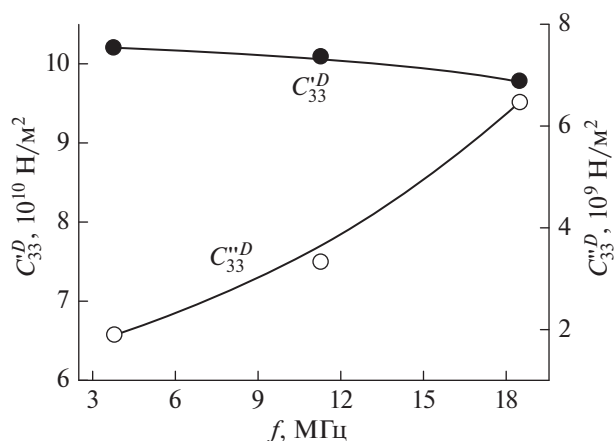


Рис. 3. Частотные зависимости действительной C''_{33} , и мнимой C'''_{33} частей модуля упругости пористой пьезокерамики $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$ с относительной пористостью $\rho = 18\%$.

масштабного фактора (λ/D) и формированием “квазистержневой” структуры пористой керамики, для которой скорость звука определяется не упругим модулем C''_{33} , а упругой податливостью S'''_{33} ($V = \sqrt{S'''_{33}/\rho}$) [11].

Результаты проведенных исследований показали, что предложенный метод акустической спектроскопии с использованием анализа резонансных спектров (PAP) высших гармоник толщинных колебаний пьезоэлементов может быть использован для комплексной характеристики пьезоматериалов с высокими упругими потерями и дисперсией. Разработанный метод позволяет определить комплексные упругие, диэлектрические и пьезо-

электрические параметры пьезоактивных материалов, а также их частотные зависимости в широком диапазоне частот, недоступном для обычных методов исследования с использованием полуволновых пьезоэлементов из-за их малой толщины.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание в сфере научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bonacucina G., Perinelli D.R., Cespi M. et al.* // Int. J. Pharmaceutics. 2016. V. 503. P. 174.
2. *Smith R.J., Li W., Coulson J. et al.* // Meas. Sci. Technol. 2014. V. 25. Art. № 055902.
3. www.tasitechnical.com.
4. *Berlincourt D.A., Curran D.R., Jaffe H.* Physical acoustics. N.Y.: Academic Press, 1964. P. 169.
5. *Rybyanets A., Kushkuley L., Eshel Y., Nasedkin A.* // Proc. IEEE Ultrason. Symp. 2006. V. 1(4152245). P. 1533.
6. *Луговая М.А., Швецов И.А., Швецова Н.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 3. С. 356; *Lugovaya M.A., Shvetsov I.A., Shvetsova N.A. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. № 3. P. 310.
7. *Rybyanets A.N.* Piezoceramic materials and devices. Ch. 3. N.Y.: Nova Science Publ. Inc., 2010. P. 113.
8. IEEE Standard on piezoelectricity. ANSI/IEEE Std., 1987. 176 p.
9. *O'Donnell M., Jaynes E.T., Miller J.J.* // Acoust. Soc. Am. 1981. V. 69. P. 696.
10. *Рыбянец А.Н., Науменко А.А., Константинов Г.М. и др.* // ФТТ. 2015. Т. 57. № 3. С. 545; *Rybyanets A.N., Naumenko A.A., Konstantinov G.M. et al.* // Phys. Sol. St. 2015. V. 57. № 3. P. 558.
11. *Rybyanets A.N.* // Ferroelectrics. 2011. V. 419. № 1. P. 90.