АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том I 1955 Вып. 3

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОСТРИКЦИОННЫХ И УПРУГИХ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКОГО ТИТАНАТА БАРИЯ

Н. А. Рой

При помощи импульсного электромеханического щупа определены в интервале температур 15—150° С модуль Юнга и электрострикционные коэффициенты керамического титаната бария, связывающие деформацию с напряженностью электрического поля. Результаты обсуждены на основе молекулярной модели керамики. Даны соотношения между электрострикционными коэффициентами, связывающими деформацию с полем, деформацию с поляризацией, механическое напряжение с полем, механическое напряжение с поляризацией. Сделаны заключения о температурной зависимости этих коэффициентов.

1. Керамика из титаната бария [1], обладая высокой поляризуемостью и значительной электрострикацией, выделяется из ряда других сегнетоэлектриков еще и большой механической прочностью, влагостойкостью, хорошей стабильностью свойств в широком и удобном для практических применений температурном интервале и специфической для керамики особенностью — возможностью изготавливать электромеханические преобразователи любой формы.

Благодаря этим особенностям керамика титаната бария находит себе все более и более широкое применение при решении ряда гидроакустических и других задач, требующих использования электромеханических преобразователей [2—6].

В настоящее время многие вопросы, касающиеся свойств керамики, а также и монокристаллов титаната бария, уже нашли более или менее полное освещение в литературе. Однако имеется еще ряд вопросов, относящихся в основном к электромеханическим свойствам керамики, которые или не изучались, или требуют дополнительного выяснения, чтобы иметь более полное представление о свойствах керамики, что в свою очередь позволит более успешно использовать особенности керамики титаната бария в приложениях.

В связи с этим, задачей излагаемой работы является экспериментальное изучение температурной зависимости электрострикционных и упругих свойств керамики.

Представление о молекулярных процессах, происходящих в титанате бария в области фазового перехода вблизи 120°С, позволяет предположить, что в этой области будет иметь место значительное изменение электрострикционных свойств керамики. Действительно, поскольку самопроизвольная поляризация сопровождается большой деформацией ячеек [7], можно ожидать, что вблизи 120°С, где диэлектрическая проницаемость достигает чрезвычайно больших значений, возникновение под действием относительно малого внешнего поля большого полярного момента будет сопровождаться соответственно большой электростикционной деформацией керамики [8].

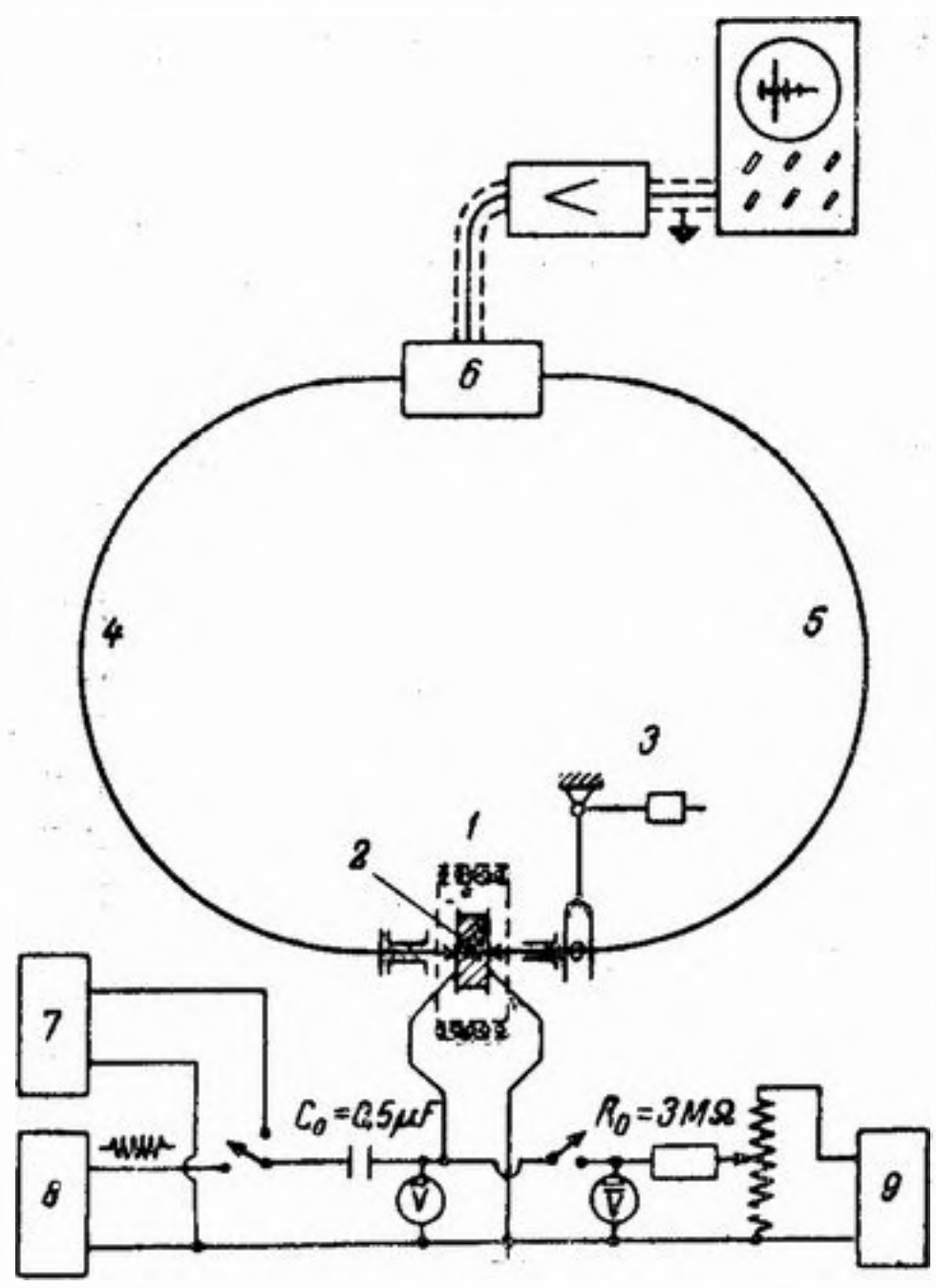
2. Для экспериментального исследования электрострикционных свойств керамики и их температурной зависимости требовалось создать аппаратуру, при помощи которой можно было бы измерять амплитуды меха-

нических колебаний порядка 10^{-9} и 10^{-8} см при температуре, доходящей до 150°С.

Такая аппаратура была создана в виде импульсного электромеханического щупа, представляющего собой разновидность линии задержки. Импульсный электромеханический щуп позволяет определять амплитуду колебаний исследуемого образца путем сравнения с известной амплитудой колебаний кварца.

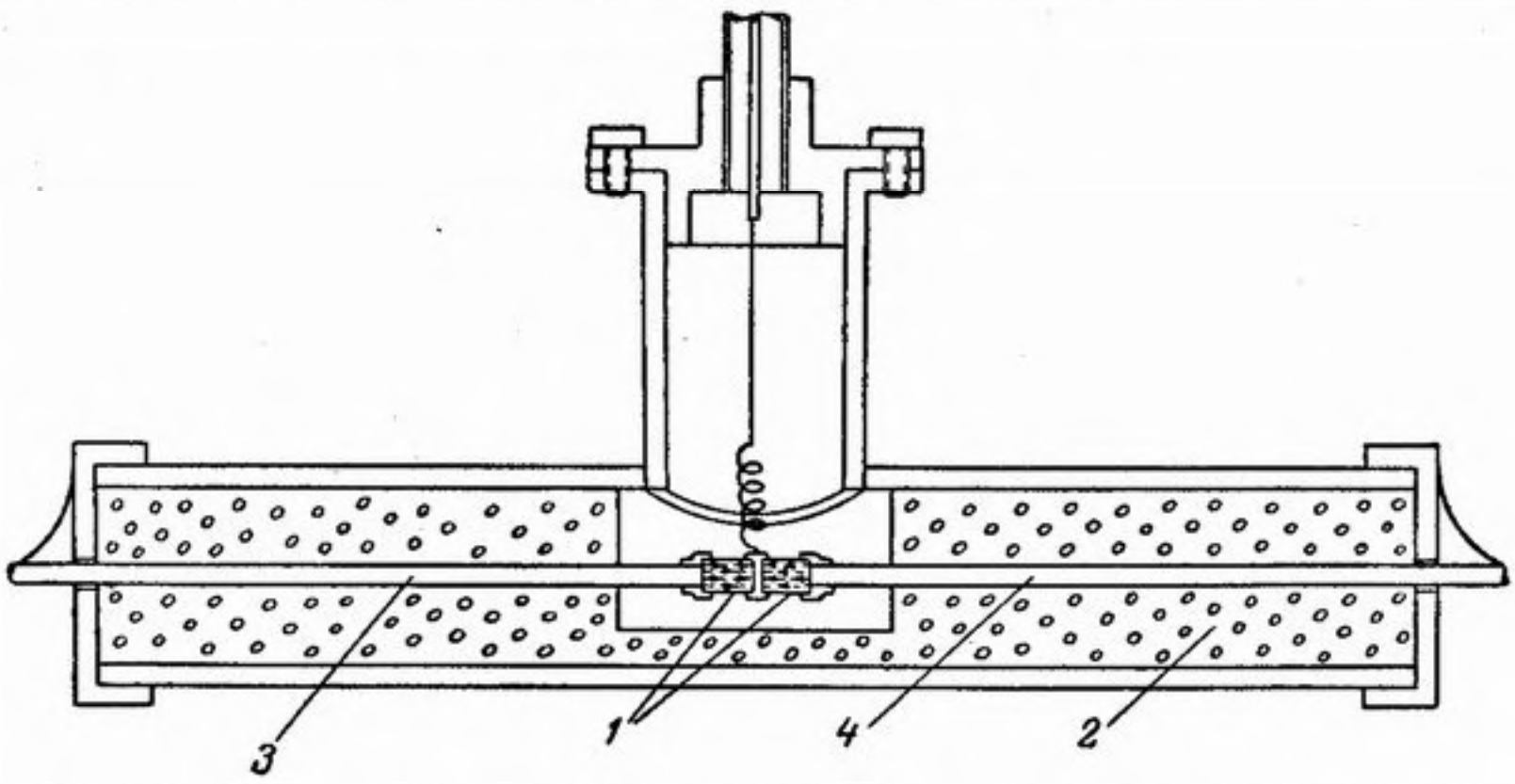
Щуп имеет следующую конструкцию (фиг. 1).

Линия задержки состоит из двух одинаковых отрезков стальной проволоки диаметром 1,3 мм и длиной около 9 м, свитых в спираль так, что один отрезок является продолжением другого. Спираль имеет диаметр 65—70 см. Витки спирали продеты в щели четырех поддерживающих брусков из пенопласта, расположенных на равных расстояниях по окружности спирали и прикрепленных вертикально к опорной плите.



Фиг. 1. Принципиальная схема электромеханического щупа: *1* — электропечь, *2* — образец, *3* — рычажное устройство, *4* — *I* отрезок, *5* — *II* отрезок, *6* — пьезоприемник

В месте разрыва спирали концы отрезков припаяны к пьезоэлектрическому приемнику, состоящему из двух круглых керамических стержней диаметром 2 мм и длиной 3 мм, спаянных торцами, как показано на фиг. 2. Пайка керамики с металлом, как и пайка других температурно устойчивых диэлектриков с металлом, осуществлялась, как обычно, после нанесения серебряного покрытия методом вжигания специальной пасты на припаиваемую поверхность диэлектрика.



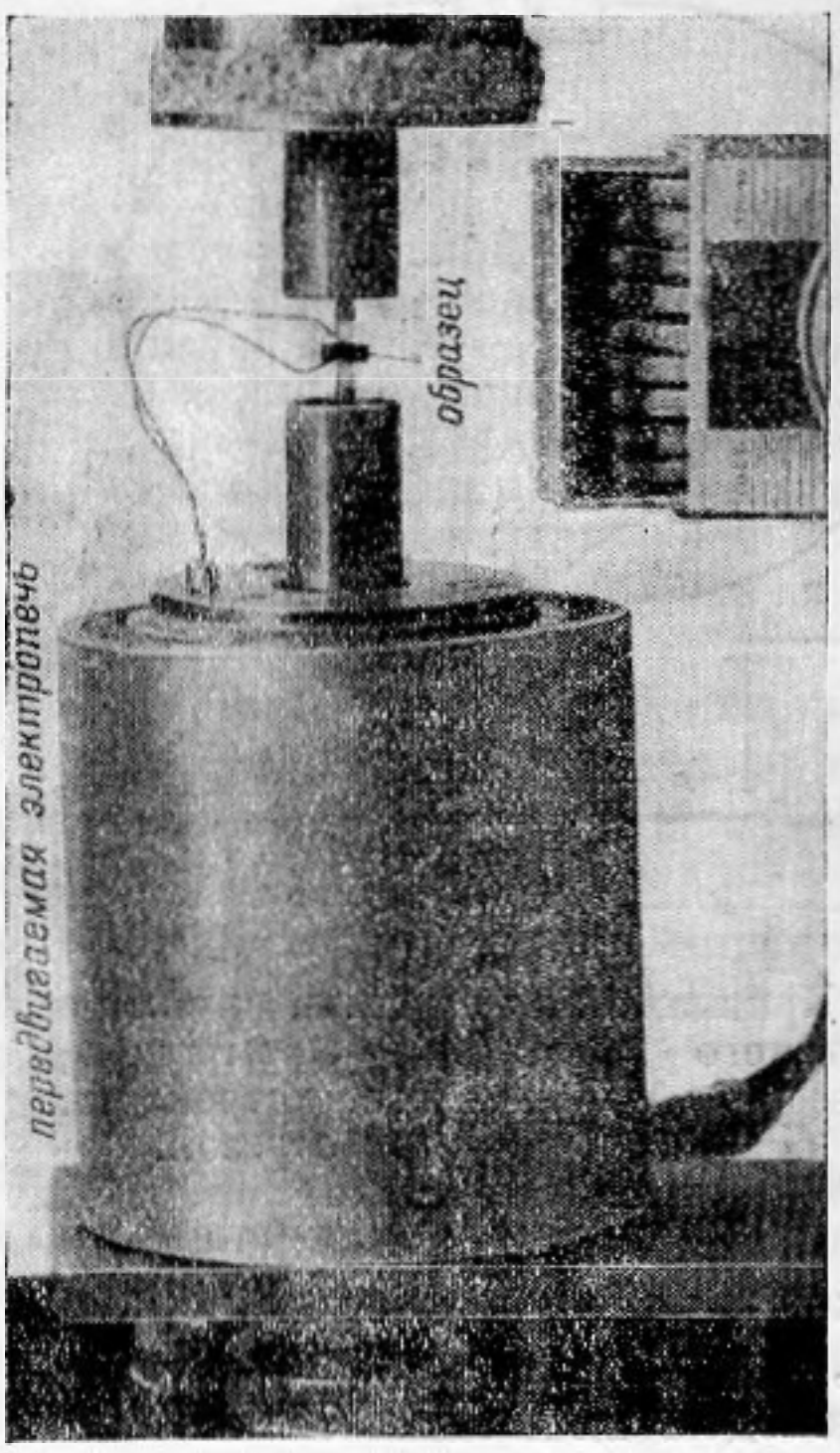
Фиг. 2. Пьезоэлектрический приемник щупа: *1* — керамические пьезоэлементы, *2* — пенопласт, *3*—*I* отрезок, *4*—*II* отрезок

К двум другим концам отрезков тем же способом припаяны изолирующие кварцевые наконечники, между сферическими поверхностями которых зажимался испытуемый образец (фиг. 3). Спепень нажития можно регулировать и поддерживать постоянной при любом зазоре в пределах от

0 до 50 мм между приемными концами линии. Это достигается при помощи рычажного устройства, показанного на фиг. 1.

К электродам образца подводятся импульсы электрического напряжения с синусоидальным заполнением, снимаемые с выхода импульсного генератора, который состоит из генератора синусоидального напряжения, импульс-датчика и усилителя мощности.

Во время действия электрического напряжения образец совершает механические колебания, которые излучаются в соприкасающиеся с образцом концы отрезков линии и, распространяясь по ним навстречу друг другу, сходятся у приемника, где происходит преобразование механических колебаний в переменное электрическое напряжение, которое после усиления подается на вертикальные пластины осциллографа.



Фиг. 3. Рабочее положение испытуемого образца

Длительность возбуждающих образец электрических импульсов выбиралась такой, чтобы, с одной стороны, механические колебания образца имели возможность полностью установиться, с другой — чтобы длина цуга упругих продольных волн, излучаемых образцом в линию, была меньше двойной длины линии; период повторения импульсов устанавливался достаточно большим для того, чтобы механические колебания в линии имели возможность полностью затухнуть за время между двумя последовательными возбуждающими импульсами. Практически длительность импульсов $l_д$ была равна приблизительно 1 миллисекунде, период повторения $t_п$ — приблизительно 20 миллисекундам. Во время работы импульсного электромеханического щупа на экране осциллографа видна картина, показанная на фотографии осциллограммы (фиг. 4).

На верхней осциллограмме первый слева импульс представляет возбуждающий импульс, пришедший через небольшую емкость от импульсного генератора к осциллографу. Этот импульс служит для контроля за возбуждающим напряжением.

Второй импульс является следствием воздействия на приемник механических колебаний, пришедших по обоим плечам линии. Амплитуда его пропорциональна амплитуде механических колебаний образца, поэтому мы будем называть его измерительным импульсом.

Расстояние между передними фронтами возбуждающего и измерительного импульсов соответствует времени задержки линии $t_з$, равному примерно 1,8 миллисекунды.

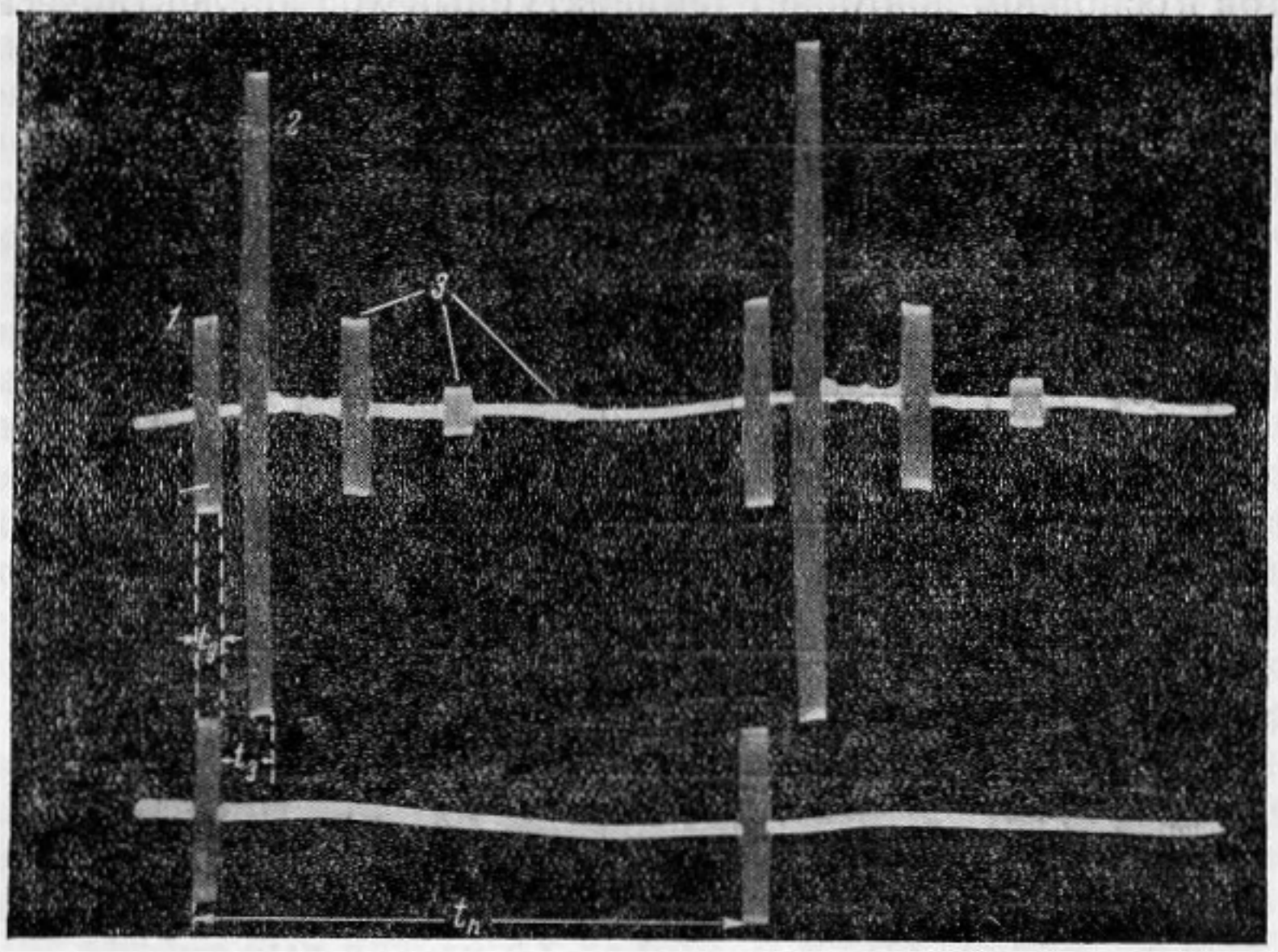
За измерительным импульсом через промежутки, равные удвоенному времени задержки, следуют импульсы, представляющие последовательные отражения первичного механического импульса от конца отрезков, соприкасающихся с образцом. На нижней осциллограмме показаны возбуждающие импульсы.

Процесс измерения состоит в сравнении амплитуды измерительных импульсов, получаемых от образца и от кварцевой пластинки, служащей в качестве эталона амплитуды. В нашем распоряжении имелись четыре кварцевые пластинки X — среза со средним значением пьезомодуля d_{11},

равным $6{,}4 \cdot 10^{-8}$ CGSE. Пластинки имели форму дисков диаметром 8 мм и толщиной 1,8 мм и параллелепипедов размером $2{,}5 \times 2{,}5 \times 1$ мм³. Амплитуда их колебаний по толщине вычислялась по формуле

$$A = d_{11} V,$$

где V — электрическое напряжение на обкладках пластинок в ед. CGSE. Чувствительность щупа позволяла обнаруживать колебания с амплитудой порядка 10^{-10} см, однако устойчивые, воспроизводимые результаты получаются только при амплитудах порядка 10^{-9} см. При этих амплитудах точность измерения достигает 10%.



Фиг. 4. Осциллограмма, снятая при работе щупа: *1* — возбуждающий импульс, *2* — измерительный импульс, *3* — отраженные импульсы

Испытуемый образец и концы щупа помещались в электрическую печь, температура которой регулируется изменением силы тока, питающего печь. Температура образца контролировалась термопарой.

Такая установка позволяла удобно измерять на частоте порядка 10^5 амплитуды электрострикционных колебаний керамических образцов при разных температурах. На основании этих измерений были вычислены по формулам

$$u_{zz} = \lambda_{33} E_z^2,$$

$$u_{xx} = u_{yy} = \lambda_{31} E_z^2$$

электрострикционные коэффициенты λ_{33} и λ_{31}. В результате выяснились следующие обстоятельства:

а) Коэффициенты λ_{33}, λ_{31} при всех значениях температуры в интервале по крайней мере от 20 до 150° С не зависят от напряженности поля в пределах применявшихся значений напряженности (до 200 в/см).

б) При значениях температуры в указанном интервале приближенно соблюдается соотношение

$$\lambda_{33} = 2{,}7\,|\lambda_{31}|,$$

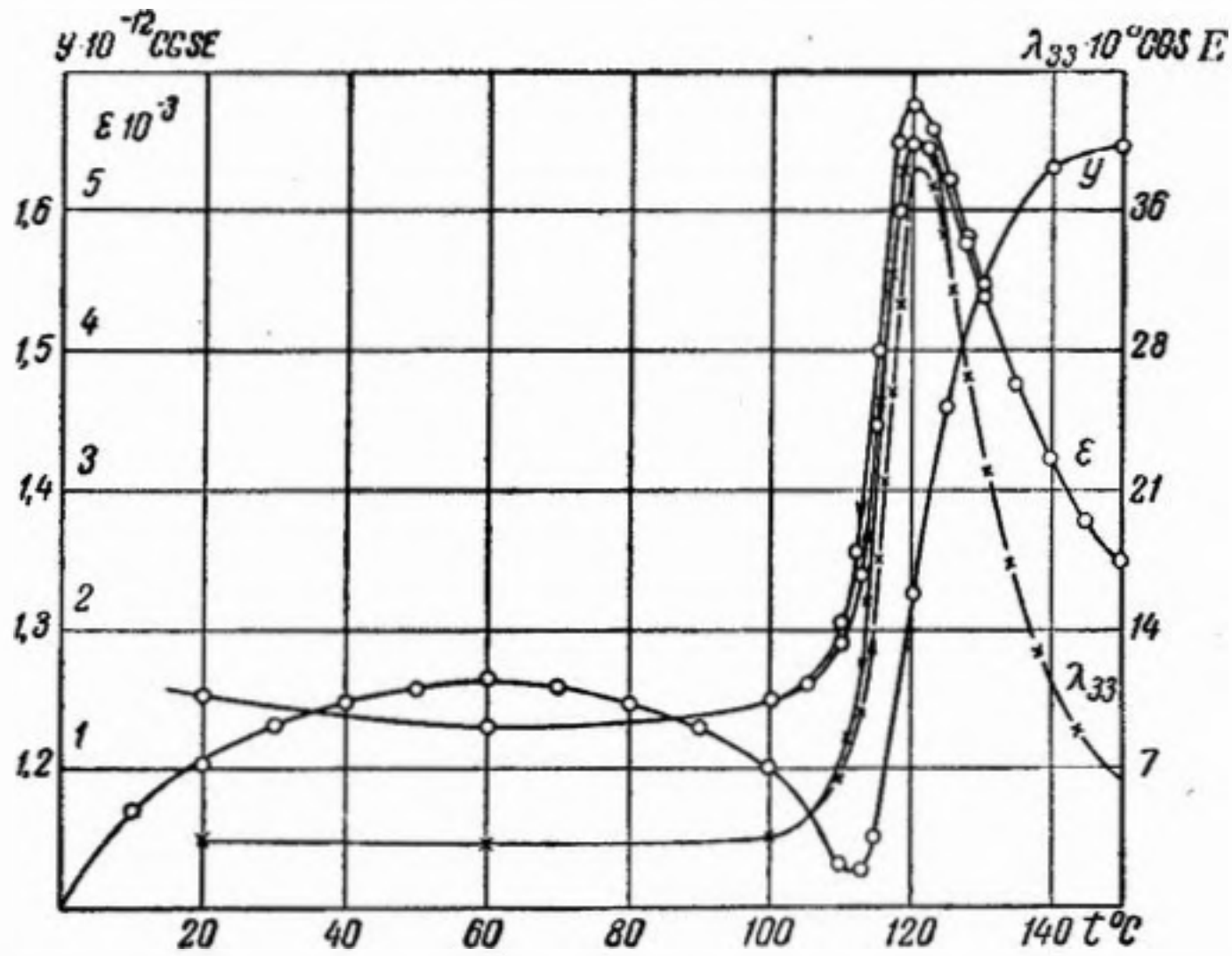
свидетельствующее о том, что электрострикционное изменение размеров сопровождается увеличением объема.

в) При комнатной температуре $\lambda_{33} = 3{,}5 \cdot 10^{-8}$ CGSE.

г) Коэффициенты λ_{33} и λ_{31} обнаруживают значительную температурную зависимость. Вблизи 120°C значение λ_{33} примерно в 10 раз превышает значение λ_{33} при комнатной температуре (фиг. 5).

д) Температурная зависимость электрострикционных коэффициентов, так же как и температурная зависимость диэлектрической проницаемости (фиг. 5), имеет гистерезис [9].

Таким образом, высказанное выше предположение о возможности существенного изменения электрострикционных коэффициентов в области фазового перехода вблизи 120°C подтверждается на опыте. Опыт также показывает, что температурная зависимость электрострикционных коэффициентов в основном повторяет температурный ход диэлектрической проницаемости (фиг. 5). Этот факт качественно может быть объяснен тем, что как диэлектрическая проницаемость и электрострикционные коэффициенты, так и полярный момент и электрострикционная деформация возникающие при помещении керамики в электрическое поле, определяются одним и тем же молекулярным механизмом. В самом деле, при температуре выше 120° C, когда керамика находится в кубической фазе, электрическое поле вызывает взаимное сближение ионов титана и кислорода, сопровождающееся образованием полярного момента и деформацией ячеек. Деформация ячеек происходит, повидимому, так же, как и при возникновении самопроизвольной поляризации,— ячейки удлиняются в направлении полярного момента и сжимаются в перпендикулярных направлениях.



Фиг. 5. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости, модуля Юнга и электрострикционного коэффициента для деформации вдоль поля

По мере понижения температуры энергия тепловых колебаний ионов уменьшается. Вследствие этого при том же значении напряженности электрического поля образуется больший полярный момент и соответственно большая электрострикционная деформация ячеек.

В области фазового перехода молекулярные процессы, протекающие при помещении керамики в электрическое поле, усложняются, и поэтому становится менее наглядной связь между поляризацией и электрострикционной деформацией керамики. В этой области имеют место электрострикционная и пьезоэлектрическая деформация ячеек, а также переориентации полярных тетрагональных ячеек. Пьезоэлектрическая деформация,

однако, не влияет на макроскопические размеры керамики, так как тетрагональные ячейки в керамике расположены хаотично, в результате чего пьезоэффект ячеек взаимно компенсируется. Поэтому макроскопическая деформация керамики, помещенной в электрическом поле, определяется электрострикционной деформацией ячеек и переориентационными эффектами. Из опыта следует, что макроскопическая деформация керамики, помещенной в электрическое поле, оказывается и здесь пропорциональной квадрату напряженности поля.

4. Предыдущие опыты показали, что с фазовым переходом вблизи 120°С связана существенная аномалия температурной зависимости диэлектрических и электрострикционных свойств керамики. Можно ожидать, что переход отразится и на температурной зависимости упругих свойств керамики. Действительно, при переходе керамики из кубической фазы в тетрагональную возникает новый молекулярный механизм — переориентационные процессы. Поэтому упругие свойства керамики, находящейся в тетрагональной фазе, определяются не только смещениями ионов около своих положений равновесия, как это имеет место в кубической фазе, но и переориентационными процессами — переходами ионов из одного положения равновесия в другое. Переориентационные процессы связаны благодаря электрострикции с изменением формы элементарных ячеек. Ячейки вытягиваются вдоль нового направления полярного момента и сжимаются в перпендикулярных направлениях. Аналогичная ситуация имеет место и в случае ферромагнетиков [10]. Как известно, наложение на ферромагнетик внешних механических напряжений изменяет ориентацию осей легчайшего намагничивания; благодаря этому происходит смещение доменных границ. Смещение границ приводит к добавочному изменению размеров образца, связанному с магнитострикционной деформацией, вызванной перераспределением векторов самопроизвольной намагниченности в образце. По этой причине модуль Юнга оказывается значительно меньше, чем в том случае, когда смещения доменных границ не происходит, что может иметь место, например, при намагничивании образца до насыщения. Этот эффект был назван ΔY-эффектом и был обнаружен еще в 1902 г. Имея в виду аналогию между процессами, протекающими в нашем материале и в ферромагнетиках, можно ожидать, что и у него при переходе в сенгетоэлектрическую фазу произойдет уменьшение модуля Юнга. Чтобы выяснить, как изменяется модуль Юнга керамики в зависимости от температуры, нами были произведены при помощи электромеханического щупа измерения разонансной частоты продольных колебаний тонких керамических брусков. Как известно, резонансная частота в этом случае определяется формулой

$$f = \frac{1}{2l}\sqrt{\frac{Y}{\rho}},$$

где l — длина бруска, ρ — плотность материала, Y — модуль Юнга.

Поскольку при изменении температуры l и ρ изменяются мало, можно считать, что изменение резонансной частоты целиком обязано температурному изменению модуля Юнга.

В этих опытах применялись керамические бруски размером порядка $21 \times 3{,}8 \times 2$ мм^3. Электроды наносились на грани размером $21 \times 3{,}8$ мм^2. Как и в предыдущих опытах, исследовались электрострикционные колебания неполяризованной керамики.

После измерений резонансной частоты этих брусков при разной температуре и соответствующего пересчета выяснилось, что модуль Юнга весьма сильно изменяется с температурой (фиг. 5). На фигуре видно, что значение модуля Юнга для кубической фазы приблизительно в 1,4 раза превосходит значение для тетрагональной фазы.

Обращает на себя внимание минимум модуля Юнга вблизи 110°С. Эта температура соответствует низкотемпературной границе области фазового

перехода. При этой температуре почти все микрокристаллики керамики находятся в тетрагональной фазе. Однако тетрагональное отношение ячеек при этой температуре весьма близко к единице; поэтому здесь, с одной стороны, эффект переориентации каждой ячейки мал, с другой — число переориентаций велико. Наличие минимума модуля Юнга в этой области температур свидетельствует о том, что второе обстоятельство превалирует над первым, благодаря чему суммарный эффект переориентации при приближении температуры к области фазового перехода со стороны низких температур увеличивается. Аналогичный минимум модуля Юнга имеется и у ферромагнетиков перед точкой Кюри.

Падение модуля при понижении температуры до 0°С связано, повидимому, с приближением к фазовому переходу вблизи 0°С. В этой области внешнее воздействие вызывает не только деформацию ячеек и изменение доменной структуры, но и переход некоторых участков решетки из тетрагональной фазы в орторомбическую и обратно.

Имея сведения о величине и температурной зависимости диэлектрической проницаемости, модуля Юнга и электрострикционных коэффициентов, связывающих деформацию свободного образца (т. е. когда $\sigma_{ik} = 0$), помещенного в электрическое поле, с квадратом напряженности этого поля, можно определить величину и температурную зависимость параметров, связывающих деформацию с квадратом поляризации, а также коэффициенты, связывающие электрострикционные механические напряжения, возникающие в закрепленном образце (т. е. когда $u_{ik} = 0$), с квадратом напряженности электрического поля или с квадратом поляризации.

Будем исходить из соотношений, справедливых для любого изотропного диэлектрика:

$$
\begin{aligned}
-\sigma_{xx} &= c_{11}u_{xx} + c_{12}(u_{yy} + u_{zz}) + q_{11}P_x^2 + q_{12}(P_y^2 + P_z^2),\\
-\sigma_{yy} &= c_{11}u_{yy} + c_{12}(u_{xx} + u_{zz}) + q_{11}P_y^2 + q_{12}(P_x^2 + P_z^2),\\
-\sigma_{zz} &= c_{11}u_{zz} + c_{12}(u_{xx} + u_{yy}) + q_{11}P_z^2 + q_{12}(P_x^2 + P_y^2),\\
-\sigma_{xy} &= c_{44}u_{xy} + q_{44}P_xP_y,\\
-\sigma_{xz} &= c_{44}u_{xz} + q_{44}P_xP_z,\\
-\sigma_{yz} &= c_{44}u_{yz} + q_{44}P_yP_z.
\end{aligned}
$$

Из этих соотношений можно найти, что, когда $E_x = E_y = 0$, а $E_z \neq 0$, для свободного образца

$$
\begin{aligned}
u_{xx} &= \lambda_{31}E_z^2, \qquad & u_{xx} &= \vartheta_{31}P_z^2,\\
u_{yy} &= \lambda_{31}E_z^2, \qquad & u_{yy} &= \vartheta_{31}P_z^2,\\
u_{zz} &= \lambda_{33}E_z^2, \qquad & u_{zz} &= \vartheta_{33}P_z^2,
\end{aligned}
$$

для закрепленного образца

$$
\begin{aligned}
-\sigma_{xx} &= \gamma_{31}E_z^2, \qquad & -\sigma_{xx} &= q_{12}P_z^2,\\
-\sigma_{yy} &= \gamma_{31}E_z^2, \qquad & -\sigma_{yy} &= q_{12}P_z^2,\\
-\sigma_{zz} &= \gamma_{33}E_z^2, \qquad & -\sigma_{zz} &= q_{11}P_z^2.
\end{aligned}
$$

Если использовать известное соотношение между c_{11}, c_{12} и Y, σ, где σ — коэффициент Пуассона, и, кроме того, учесть, что $\varepsilon \gg 1$, то параметры ϑ_{ik}, γ_{ik} и q_{ik} можно выразить через величины ε, λ_{ik}, Y и σ сле-

дующим образом:

$$\vartheta_{31} = \frac{\lambda_{31}}{\varepsilon^2} 16\pi^2, \qquad \vartheta_{33} = \frac{\lambda_{33}}{\varepsilon^2} 16\pi^2,$$

$$\gamma_{31} = q_{12} \frac{\varepsilon^2}{16\pi^2}, \qquad \gamma_{33} = q_{11} \frac{\varepsilon^2}{16\pi^2},$$

$$q_{12} = -\frac{\sigma\lambda_{33} + \lambda_{31}}{(1+\sigma)(1-2\sigma)} \frac{16\pi^2 Y}{\varepsilon^2}, \qquad q_{11} = -\frac{(1-\sigma)\lambda_{33} + 2\sigma\lambda_{31}}{(1-\sigma)(1-2\sigma)} \frac{16\pi^2 Y}{\varepsilon^2}.$$

Среди этих параметров обращают на себя внимание параметры q_{11} и q_{12}. Перепишем их в следующем виде, пользуясь тем, что $\lambda_{33} = -2{,}7\ \lambda_{31}$:

$$q_{11} = -\frac{1-1{,}75\sigma}{1-\sigma-2\sigma^2} 16\pi^2 \frac{\lambda_{33}}{\varepsilon^2} Y,$$

$$q_{12} = -\frac{\sigma-0{,}37}{1-\sigma-2\sigma^2} 16\pi^2 \frac{\lambda_{33}}{\varepsilon^2} Y.$$

Отсюда видно, что q_{11} и q_{12} зависят от σ и комбинации $\frac{\lambda_{33}}{\varepsilon^2} Y$. На основании наших измерений можно видеть, что комбинация $\frac{\lambda_{33}}{\varepsilon^2} Y$ не зависит от температуры по крайней мере в интервале от 20 до 150°C.

Таким образом, характер температурной зависимости q_{11} и q_{12} определяется характером температурной зависимости σ. Однако можно показать, что параметр q_{11} зависит от σ весьма слабо. При изменении σ от 0 до 0,35 (причем $\sigma = 0{,}28$ при комнатной температуре) q_{11} меняется всего на 4%.

Характер температурной зависимости остальных параметров легко представить на основании приведенных выше соотношений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Вул, И. М. Гольдман. ДАН, 1945, **46**, 154.
2. А. В. Ржанов. УФН, 1949, **38**, 451.
3. G. Bradfield. Supplimento novo cimento, 1950, **7**, 182.
4. У. Мезон. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультраакустике, ИЛ, 1952.
5. O. Mattiat. YASA, 1953, **25**, 291.
6. L. Camp. YASA, 1953, **25**, 297.
7. H. D. Megaw. Proc. Phys. Soc. 1946, **58**, 133.
8. Н. А. Рой. ДАН, 1950, **73**, 937.
9. Н. А. Рой. ДАН, 1951, **81**, 545.
10. С. Вонсовский, Я. Шур. Ферромагнетизм. ТГИЗ, Гостехиздат, 1948.

Акустический институт АН СССР
Москва

Поступила в редакцию
31 января 1955 г.