

## ЗАВИСИМОСТЬ КОЭРЦИТИВНОЙ СИЛЫ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КЕРАМИЧЕСКОГО ТИТАНАТА БАРИЯ ОТ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ

*Н. А. Рой*

Показано, что специальным приложением механического напряжения можно существенно увеличить коэрцитивную силу керамического титаната бария. Изучение температурного хода диэлектрической проницаемости керамики в напряженном и в свободном состоянии приводит к выводу, что термодинамическая теория в обычном виде, без учета эффектов изменения доменной структуры, находится в противоречии с экспериментом.

Как известно, механические напряжения вызывают изменения магнитных свойств ферромагнетиков, сходные до известной степени с изменениями, вызываемыми действием магнитного поля. С другой стороны, много раз указывалось, что сегнетоэлектрики, в частности керамика титаната бария, ведут себя во многих отношениях аналогично ферромагнетикам. Поэтому представляет интерес проследить возможные изменения свойств керамики при наложении на нее механического напряжения и сравнить их с изменениями, вызываемыми действием электрического поля. При решении этой задачи наиболее удобным оказалось создать радиальное сжатие образца, имеющего цилиндрическую форму. Для этого слегка конические керамические столбики были запрессованы в горячем состоянии (при  $500^{\circ}\text{C}$ ) в притертые к ним стальные цилиндры. После охлаждения керамика оказалась радиально сжатой, так как коэффициент расширения у стали больше, чем у керамики. Надежно определить величину давления при этом не удастся, так как весьма вероятно, что при запрессовке появляется необратимая деформация стали, а при охлаждении — деформация керамики, связанная с фазовым переходом вблизи  $120^{\circ}\text{C}$ . Ориентировочно остаточное напряжение имеет порядок нескольких атмосфер. В наших опытах применялись керамические столбики диаметром 15 мм и высотой 20 мм и стальные цилиндры с толщиной стенок 1,5, 2 и 2,5 мм. Угол конуса и глубина посадки при запрессовке для всех образцов одинаковы, поэтому наиболее сильно сжатыми оказываются образцы с наибольшей толщиной стенок цилиндра. Образцы затем разрезались в направлении, перпендикулярном к их оси. В результате получались керамические диски высотой 2 мм с обжимающими их кольцами. На свободные торцевые поверхности дисков наносились электроды, края которых не доходили до кромок колец приблизительно на 1 мм. У полученных образцов была измерена коэрцитивная сила в статическом режиме следующим способом. Поляризованные обычным путем образцы приводились малым переменным полем в резонансные радиальные колебания. Одновременно накладывалось постоянное поле, противоположное по знаку полю, в котором производилась поляризация образца. Увеличение напряженности деполяризующего поля производилось достаточно медленно, чтобы амплитуда колебаний принимала при каждом значении напряженности поля установившуюся величину. Напряженность деполяризующего поля, соответствующая исчезновению колебаний, принималась за величину коэрцитивной силы в статическом режиме.

Коэрцитивная сила у наиболее сильно сжатых образцов, как показали опыты, равна 5 кв/см, что в два раза превосходит величину коэрцитивной

силы свободной керамики, поляризованной и испытанной в тех же условиях.

Отметим, что коэффициент электромеханической связи, определяемый для радиальных колебаний выражением [1]

$$k^2 = \frac{\Delta f}{f_R} [R_1^2 - (1 - \sigma^2)],$$

где  $\sigma = 0,27$ ,  $R_1 = 2,03$ ,  $\Delta f = f_A - f_R$  ( $f_A$  — частота антирезонанса,  $f_R$  — частота резонанса), оказался для образцов с обжимающими кольцами таким же, как и для свободной керамики (17—20%). Поскольку, кроме того, при более высоких значениях коэрцитивной силы можно подводить к керамическому резонатору и более высокое возбуждающее напряжение, не подвергая его опасности деполяризации, можно ожидать, что применение подобных методов увеличения коэрцитивной силы керамики при конструировании гидроакустических излучателей позволит снимать с них большую удельную акустическую мощность.

Большое значение коэрцитивной силы у сжатых образцов обязано, повидимому, следующей причине. Процесс деполяризации под действием обратного поля может идти двумя путями: переориентацией полярных тетрагональных ячеек на  $90^\circ$  или переориентацией на  $180^\circ$  С. В случае сжатой керамики переориентации на  $90^\circ$  затруднены, поскольку они связаны с радиальным расширением образца. Следовательно, деполяризация в случае сжатых образцов будет идти главным образом путем переориентации на  $180^\circ$ . Затруднение одного из механизмов деполяризации и является причиной увеличения коэрцитивной силы сжатой керамики.

У нескольких сжатых образцов, не подвергавшихся поляризации, была измерена диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{сж}$  в зависимости от температуры. Затем, чтобы определить поведение диэлектрической проницаемости этих же образцов в свободном состоянии  $\epsilon_{св}$ , давление было снято путем разрезания колец. Чтобы сохранить все условия измерения  $\epsilon$ , кроме давления, неизменными, разрезанные кольца с керамических дисков не снимались\*. Для ликвидации последствия образцы были прогреты до  $300^\circ$  С. Через несколько дней (этот срок необходим, чтобы образцы пришли в нормальное состояние) были произведены измерения диэлектрической проницаемости. В результате измерений выяснено, что при комнатной температуре  $\epsilon_{сж} < \epsilon_{св}$ , причем разность между стабильными значениями  $\epsilon_{сж}$  и  $\epsilon_{св}$  составляет 20% от  $\epsilon_{св}$ . Температурная зависимость  $\epsilon_{сж}$  и  $\epsilon_{св}$  в интервале температуры от  $85$  до  $135^\circ$  показана на фигуре. Здесь обращают на себя внимание смещение максимума  $\epsilon_{сж}$ , приблизительно на  $1^\circ$  по отношению к максимуму  $\epsilon_{св}$  в сторону высоких температур, уменьшение петли температурного гистерезиса и увеличение диэлектрической проницаемости кубической фазы.

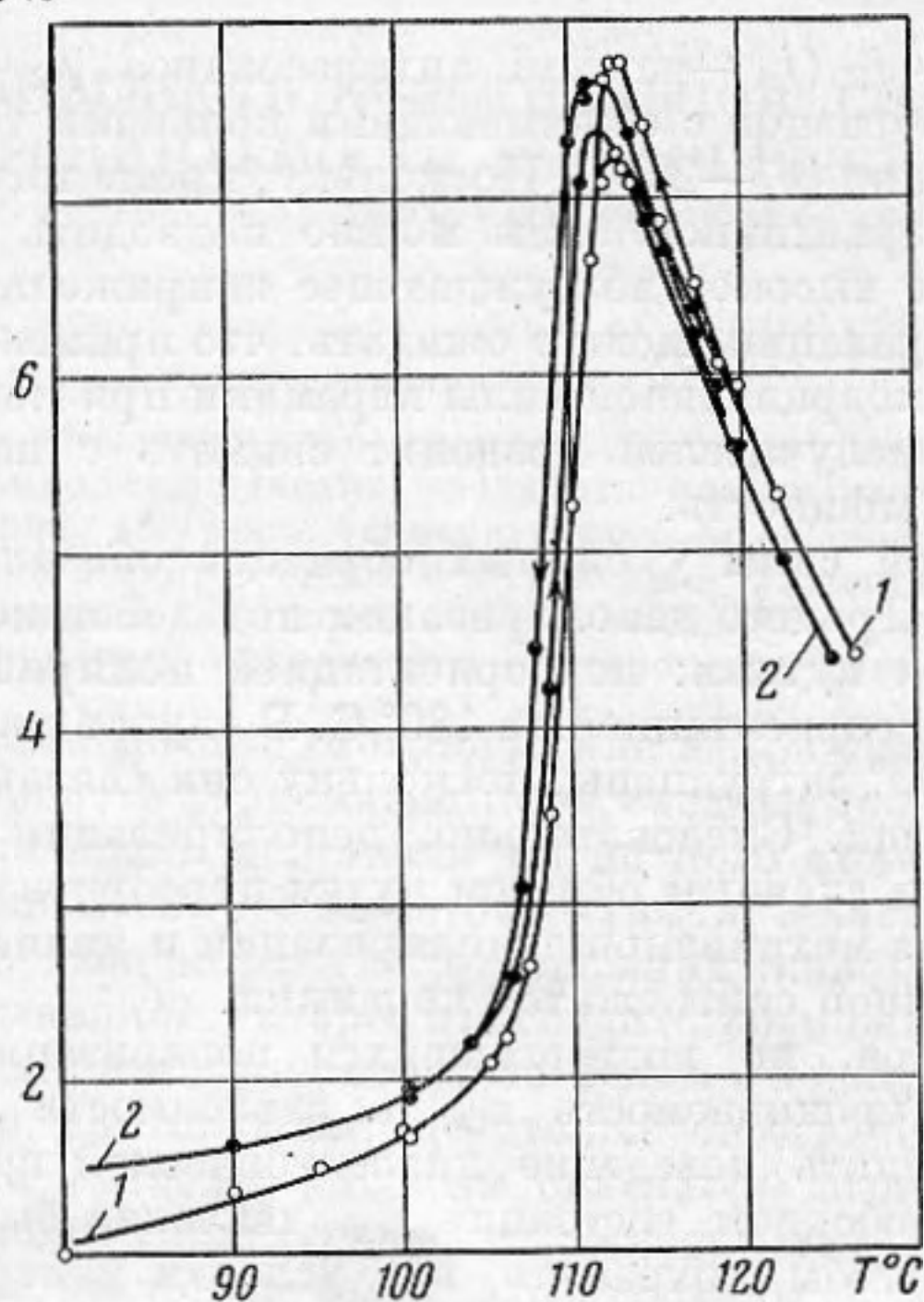
Радиальное сжатие по своему действию на форму образца и по характеру вызываемых молекулярных процессов качественно эквивалентно растяжению образца в направлении его оси. Различие состоит в том, что растяжение образца вдоль оси сопровождается увеличением объема, а радиальное сжатие — сокращением объема. Представляет интерес количественно сравнить изменения диэлектрической проницаемости, вызванные радиальным сжатием и растяжением образца. Для этого были проделаны следующие опыты. При помощи гидравлического устройства, позволяющего осуществлять контролируемое радиальное сжатие дискообразных образцов, было произведено исследование при комнатной температуре поведения диэлектрической проницаемости керамики при различных давлениях. Величина давления достигала 1000 ат.

\* Следует заметить, что соединение керамики с кольцом получается настолько прочным, что легче происходит излом керамики, чем отделение ее от кольца.

При этих опытах выяснено, что уменьшение диэлектрической проницаемости после наложения давления может быть описано выражением

$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_{\infty} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$ , где  $\Delta\epsilon_{\infty}$  — максимальное изменение диэлектрической проницаемости, соответствующее данной величине давления,  $\tau$  — время релаксации, равное приблизительно 14–15 мин.,  $t$  — время, отсчитываемое после наложения давления.

$\epsilon \cdot 10^{-3}$



1 —  $\epsilon_{сж}$ , 2 —  $\epsilon_{св}$

$= \sigma_{22}$ , если  $\sigma_{33} = -2\sigma\sigma_{11}$ , где  $\sigma$  — коэффициент Пуассона. Следовательно,

$$\frac{\partial\epsilon_{33}}{\epsilon_{33}\partial\sigma_{33}} = -\frac{1}{2\sigma} \frac{\partial\epsilon_{33}}{\epsilon_{33}\partial\sigma_{рад}} = 4,4 \cdot 10^{-10} \text{CGSE}$$

Непосредственное измерение диэлектрической проницаемости в направлении растяжения образца, осуществленного при помощи рычажного устройства, дало результаты, на основании которых можно найти, что

$$\frac{\partial\epsilon_{33}}{\epsilon_{33}\partial\sigma_{33}} = 3,8 \cdot 10^{-10} \text{CGSE.}$$

Этот результат с точностью до 15% совпадает с результатом, полученным при радиальном сжатии. Таким образом, радиальное сжатие по своему действию на диэлектрическую проницаемость в первом приближении эквивалентно растяжению образца вдоль его оси. Учет различия в изменении объема при растяжении и радиальном сжатии дал бы только пренебрежимо малую поправку, так как относительное изменение диэлектрической проницаемости при всестороннем сжатии равно  $10^{-11}$  CGSE [2].

Наблюдаемой зависимости диэлектрической проницаемости от механического напряжения при разной температуре керамики можно дать с молекулярной точки зрения следующую интерпретацию. Когда керамика находится в кубической фазе, увеличение диэлектрической проницаемости, измеряемой вдоль оси радиально сжатого образца, обязано, повидимому, нелинейности связи между ионами титана и кислорода. Связь ослаб-

ления при различных давлениях показали, что диэлектрическая проницаемость линейно убывает при увеличении давления. Коэффициент пропорциональности, отнесенный к величине диэлектрической проницаемости, при этом оказался следующим:

$$\frac{\partial\epsilon_{33}}{\epsilon_{33}\partial\sigma_{рад}} = -2,4 \cdot 10^{-10} \text{CGSE,}$$

где  $\sigma_{рад}$  — радиально сжимающее напряжение.

Пересчитаем эту величину к растягивающему напряжению  $\sigma_{33}$ , вызывающему в направлении оси образца одинаковую деформацию. Поскольку действие  $\sigma_{рад}$  равнозначно действию  $\sigma_{11} = \sigma_{22}$  и равных по величине  $\sigma_{рад}$ , то  $\sigma_{33}$  создаст такую же деформацию, как и  $\sigma_{рад} = \sigma_{11} =$

ляется, когда возрастает расстояние между ионами титана и кислорода, лежащими на прямых, составляющих небольшие углы с осью образца. Постоянное поле в отличие от растяжения уменьшает расстояние между ионами титана и кислорода, в результате чего образуются полярные моменты ячеек. Диэлектрическая проницаемость при этом, как известно, падает, что свидетельствует об увеличении жесткости связи между ионами титана и кислорода. К такому же результату, повидимому, должно привести сжатие образца вдоль оси. Когда керамика переходит в сегнетоэлектрическую фазу, эффект увеличения расстояния между ионами титана и кислорода маскируется тем, что радиальное сжатие, кроме того, создает доменную текстуру, при которой полярные моменты доменов располагаются преимущественно вдоль оси образца. Поэтому измеряемая диэлектрическая проницаемость определяется в основном диэлектрической проницаемостью вдоль полярной оси ячейки, а она, как известно, приблизительно в 10 раз меньше диэлектрической проницаемости в перпендикулярном направлении.

Возможно также, что механическое напряжение, затрудняя изменение доменной структуры, уменьшает переориентационную, дипольную часть диэлектрической проницаемости керамики. Таким образом, макроскопически радиальное сжатие или эквивалентное ему растяжение образца вдоль его оси вызывает различные по знаку изменения диэлектрической проницаемости, смотря по тому, в какой фазе находится керамика.

Этот результат имеет существенное значение для термодинамической теории керамики. Термодинамическая теория определяет производные диэлектрической проницаемости по механическому напряжению как электрострикционные коэффициенты. Между тем электрострикционные коэффициенты керамики не меняют знака при переходе керамики из несегнетоэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую. Таким образом, термодинамическая теория в обычном виде, без учета эффектов изменения доменной структуры, в рассмотренном случае приводит к противоречию с экспериментом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. P. M a s o n. Barium-titanate Ceramic as an electromechanical transducer. Phys. Rev., 1948, 74, 9, 1134.
2. Б. М. В у л, Л. Ф. В е р е щ а г и н. Зависимость диэлектрической проницаемости титаната бария от давления. ДАН, 1945, 48, 9, 662.

Акустический институт АН СССР  
Москва

Поступила в редакцию  
31 января 1955 г.