

Акционерное общество «НИИ «Элпа» с опытным производством»

*на правах рукописи*

**Щёголева Татьяна Валерьевна**

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА, ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМОВ ПОЛУЧЕНИЯ  
И УСЛОВИЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ НА СТАБИЛЬНОСТЬ  
ФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ  
КЕРАМИКИ СИСТЕМЫ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

директор центра управления проектами АО  
«НИИ «Элпа», кандидат физ.-мат. наук

А.В. Дайнеко

Научный консультант:

профессор кафедры прикладной физики ТвГУ,  
доктор физ.-мат. наук, профессор,

Мальшикина О.В.

Тверь – 2017 г.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Пьезоэлектрический эффект и его практическое применение	9
1.1. Общие сведения	9
1.2. Формулы пьезоэффектов	15
1.3. Классификация пьезокерамических материалов. Высокотемпературная пьезокерамика	17
Глава 2. Методики исследований и получения пьезокерамической керамики ЦТС-32	35
2.1. Методики исследования	35
2.1.1. Методики измерения пьезоэлектрических и упругих характеристик 32	35
2.1.2. Методики исследования характеристик пьезоэлементов для устройств частотной селекции	39
2.1.3. Методики исследования характеристик пьезоэлементов для датчиков угловых скоростей	39
2.2. Получение керамики ЦТС-40	43
Постановка задачи	61
Глава 3. Расчёт пьезоэлектрических параметров для элементов фильтра	62
Глава 4. Экспериментальная часть	84
4.1. Разработка методов создания пьезоматериала с повышенной температурной стойкостью для устройств частотной селекции	84
4.2. Разработка методов создания пьезоматериала с повышенной температурной стойкостью для датчиков угловых скоростей	90
4.3. Влияние старения на частотные характеристики пьезоэлементов датчика угловых скоростей	93
Заключение	101
Список литературы	105

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** В России и за рубежом постоянно ведутся работы в области исследований свойств сегнетоэлектрических материалов и изделий на их основе. Ключевым моментом при разработке подобных устройств является выбор материала активного элемента, который должен обладать высокой эффективностью и стабильностью характеристик при внешних воздействиях [1–26]. В определённых областях науки и техники, таких как частотная селекция, датчики, преобразователи и др. одним из важнейших критериев функциональности является температурная стабильность параметров рабочих тел, которые напрямую зависят от свойств применяемых материалов.

Температурная стабильность материала зависит от нескольких факторов, основными из которых является стехиометрический состав материала и технология его изготовления [25–47]. Внесение даже незначительных корректировок в состав материала и технологию его получения может сильно изменить основные функциональные параметры. Из большого количества технологических операций при изготовлении сегнетоэлектрических материалов особый вклад в получении температурной стабильности вносят процессы переработки исходных сырьевых компонент, синтеза исходных материалов (смешивание порошков и первая высокотемпературная обработка смесей), спекание, старение. Варьируя массовое соотношение исходных сырьевых компонентов, изменяя режимы синтеза исходных материалов, их формирования, выбирая различные методы механической или других видов обработки, а также изменяя время и режимы старения можно добиваться повышенной термостабильности сегнетоэлектрических материалов, которая позволит расширить области применения устройств на их основе и их функциональность. Учитывая комплексное влияние, как стехиометрического состава, так и технологического процесса при изготовлении сегнетоэлектрических керамик, актуальным является разработка принципов получения термостабильных

сегнетоэлектрических материалов в широком диапазоне температур и экспериментальных методов изучения их физических свойств.

**Целью работы** являлось установление связи температурных процессов получения и стехиометрического состава керамики системы цирконата-титаната свинца (ЦТС) с температурной стабильностью физических параметров, необходимых для ее использования в качестве рабочего тела в устройствах частотной селекции и датчиках угловых скоростей.

**Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:**

1. Определение набора параметров сегнетоэлектрических керамик, задающих улучшенные термостабильные свойства для применения в изделиях частотной селекции и датчиках угловых отклонений.

2. Экспериментально исследовать температурные зависимости пьезоэлектрических свойств различных образцов сегнетоэлектрических керамик системы ЦТС, для выявления максимально термостабильных материалов.

3. Исследовать физические характеристики образцов модифицированной сегнетоэлектрической керамики ЦТС с улучшенной термостабильностью, используемых в качестве рабочего тела в частотно-селективных устройствах и датчиках угловых отклонений.

4. Установить влияние технологии получения (температуры и длительности обработки) сегнетоэлектрической керамики ЦТС на её физические свойства. Получить температурные зависимости электрофизических параметров образцов ЦТС при их использовании в качестве рабочих тел в частотно-селективных устройствах и датчиках угловых отклонений в рабочем диапазоне температур на основе ЦТС.

**Научная новизна работы** заключается в том, что впервые:

1. Исследованы механизмы процессов синтеза и старения сегнетоэлектрической керамики ЦТС, и определены условия, позволяющие получить улучшенную термостабильность без изменения состава исходного материала.



2. Получены зависимости пьезоэлектрических параметров экспериментальных образцов элементов из пьезокерамики ЦТС для устройств частотной селекции (фильтров) от режимов температурных операций, влияющих на температурную стабильность материала.

3. Определены температурные режимы получения пьезокерамики системы ЦТС, обеспечивающие температурную стабильность пьезокерамических элементов при их работе в устройствах частотной селекции в диапазоне рабочих температур в зависимости от стехиометрического состава.

4. Исследовано поведение пьезокерамики в составе рабочего тела датчика угловых скоростей в рабочем диапазоне температур. Получены временные зависимости масштабного коэффициента и дрейфа нулевого сигнала датчика в диапазоне температур от  $-30$  до  $+85$  °С.

**Практическая значимость** полученных в диссертации результатов заключается в том, что:

1. Разработанный термостабильный пьезокерамический материал позволил создать на его основе устройства частотной селекции и датчики, обладающие стабильными характеристиками в широком диапазоне температур.

2. Полученные результаты позволили усовершенствовать технологию создания термостабильного материала и технологию изготовления пьезоэлементов для частотно-селективных устройств, датчиков угловых ускорений и акселерометров на основе этого материала.

3. Предложены и апробированы способы повышения термостабильности пьезокерамического материала путём изменения режимов термической обработки исходного сырья и старения.

4. Разработаны методики измерений основных параметров пьезоэлектрических датчиков угловых скоростей из высокостабильной пьезокерамики в диапазоне температур от минус 30 до  $+85$  °С. Это позволило получить рациональные конструктивно-технологические решения для

пьезокерамических изделий, надёжно обеспечивающих часть сегмента российского рынка.

**Методология и методы исследования.** Для исследования пьезокерамики с учётом целей и задач, которые решались в данной работе, использовались методы диэлектрических измерений, определения пьезоэлектрических и упругих коэффициентов, методы определения значения пьезомодуля в статическом и квазистатическом режимах, метод резонанса–антирезонанса. Вариационные методы исследования пьезоэлектрических датчиков использовались для рассмотрения температурной зависимости их параметров в рабочем диапазоне температур. Исследования электрофизических параметров пьезокерамики осуществлялись по существующим методикам ГОСТов на пьезоэлементы и датчики.

**Достоверность результатов** подтверждается высокой степенью корреляции данных, полученных экспериментально, с теоретически рассчитанными; достижением целей, поставленных в диссертационной работе, а также внедрением результатов работы в производство.

**Апробация работы.** Результаты исследований, составляющие содержание диссертации, докладывались на НТС предприятия, 2-й и 3-й «Окружной научно-технической конференции молодых учёных и специалистов», г. Зеленоград, Международной молодёжной научной конференции «Актуальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения», г. Анапа, Международном форуме «Микроэлектроника 2016» г. Алушта.

Результаты диссертационной работы использованы при выполнении опытно-конструкторских работ «Разработка серии пьезокерамических фильтров для навесного и поверхностного монтажа», «Разработка гребёнки комплексированных пьезокерамических фильтров в корпусах для поверхностного монтажа для преселекторов цифровых приёмников коротковолновых систем связи в диапазоне 1,5–30 МГц», «Разработка

технологии использования пьезогироскопического механизма для защиты компонентов аппаратуры технического зрения от вибрационных воздействий» и внедрены в производство АО «НИИ «Элпа».

Изделия на основе термостабильной керамики системы ЦТС внедрены в производство АО «НИИ «Элпа» и поставляются в АО «Сарапульский радиозавод», г. Сарапул, ОАО «Азовский оптико-механический завод», г. Азов, АО «Машиностроительный завод им. Кирова», Республика Казахстан, АО «ЦКБ «Титан», г. Волгоград, ЗАО «ИЦ ГОЧС «БАЗИС» г. Москва.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 11 печатных работ, из них 2 опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК. Получено 5 патентов на изобретение и 3 на полезную модель.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Минимальное отклонение рабочей частоты частотно–селективных устройств в температурном диапазоне от  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+85\text{ }^{\circ}\text{C}$  обеспечивает стехиометрический состав пьезокерамики системы ЦТС  $0,98[\text{Pb}_{0,95}\text{Ba}_{0,05}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3] + 0,02[\text{Cd}(\text{BiMn}_{1/4})\text{O}_3] + 0,6\text{вес.}\% \text{PbO}$ .

2. Преимущество применения пьезокерамики системы ЦТС в составе рабочего тела датчика угловых скоростей определяется температурной стабильностью ее электрофизических параметров.

3. Выбор режимов температурных процессов, обеспечивающих получение керамики ЦТС с повышенной термостабильностью, обоснован зависимостью относительного частотного промежутка резонанса–антирезонанса от температуры спекания и времени выдержки при данной температуре. Оптимальными являются температура спекания более  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  и время выдержки 3–4,5 часа.

#### **Личный вклад автора.**

Личный вклад автора в работу состоит в подборе и систематизации литературных данных по предлагаемой теме; проведении температурных исследований пьезокерамических материалов; изготовлении работоспособных устройств на основе термостабильной пьезокерамики;

планировании и проведении экспериментов, анализе полученных результатов и их обсуждении. Основные результаты получены лично автором. Автору принадлежит постановка проблемы в целом, определение задач и объектов экспериментальных исследований. В совместных публикациях личный вклад автора состоит в получении и описании основных экспериментальных результатов.

**Структура и объём работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, содержит 43 рисунка, 14 таблиц, списка литературы из 105 наименований. Полный объём диссертации составляет 116 страниц.

## Глава 1. Пьезоэлектрический эффект и его практическое применение

### 1.1. Общие сведения

Открытие в 1880 г. поверхностных электрических зарядов при деформации на кристаллах кварца принадлежит Пьеру Кюри. Данный эффект получил название пьезоэлектрического эффекта, а материалы, в которых проявляются данные свойства – пьезоэлектриками. Пьезоэлектрическими свойствами обладают все сегнетоэлектрики. Сегнетоэлектрики характеризуются наличием в определенном интервале температур спонтанной поляризации, направление которой можно изменить воздействием внешнего электрического поля или механического напряжения [25].

Спонтанная поляризация уменьшается при увеличении температуры, и при температуре фазового перехода – температурный максимум, называемый точкой Кюри ( $T_K$ ) обращается в ноль (рис.1.1а). Температурная зависимость диэлектрической проницаемости имеет максимум в точке Кюри (рис.1.1 б).

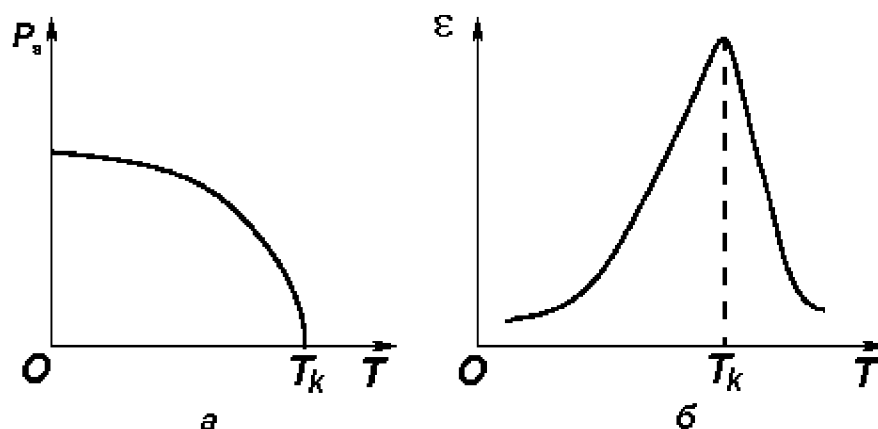


Рис.1.1. Зависимости: а – спонтанной поляризации  $P_s$  от температуры  $T$  вблизи точки Кюри  $T_K$ ; б – диэлектрической проницаемости от температуры  $T$ , где максимальное значение соответствует температуре точки Кюри  $T_K$

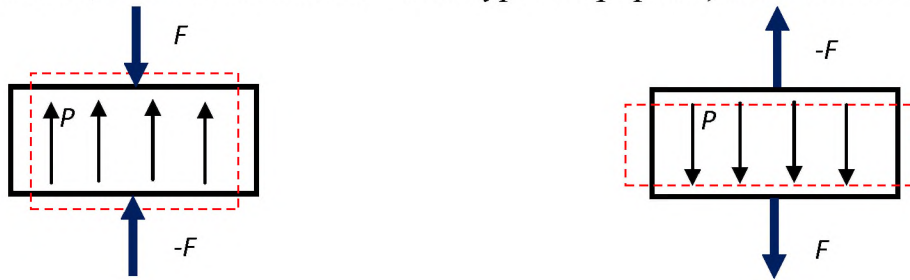
К числу наиболее перспективных сегнетоэлектрических материалов относятся керамические пьезоматериалы на основе фаз системы ЦТС. Они

представляют собой твёрдые растворы системы цирконат-титаната свинца ( $PbTiO_3 - PbZrO_3$ ) и являются основой для значительной части современных пьезоэлектрических материалов с различным сочетанием электрофизических параметров [49–55].

Как уже отмечалось ранее, характерной особенностью пьезоэлектриков является наличие свойства, называемого пьезоэффектом. Пьезоэлектрический эффект наблюдается в анизотропных диэлектриках, преимущественно в кристаллах некоторых веществ, обладающих определенной, достаточно низкой симметрией [35]. Пьезоэффектом могут обладать также некоторые поликристаллические диэлектрики с упорядоченной структурой (текстурой), например керамические материалы и полимеры.

Внешние механические силы, воздействуя в определенных направлениях на пьезоэлектрик, вызывают в нём не только механические напряжения и деформации (как во всяком твёрдом теле), но и электрическую поляризацию и, следовательно, появление на его поверхностях связанных электрических зарядов разных знаков. При изменении направления механических сил на противоположное становятся противоположными направление поляризации и знаки зарядов. Это явление называют прямым пьезоэффектом. Пьезоэффект обратим. При воздействии на пьезоэлектрик, например кристалл или пьезокерамический элемент, электрического поля соответствующего направления в нём возникают механические напряжения и деформации. При изменении направления электрического поля на противоположное соответственно изменяются на противоположное направления напряжений и деформаций. Это явление получило название обратного пьезоэффекта [2, 49]. На рис.1.2 изображены явления, характерные для прямого и обратного пьезоэффектов.

Прямой пьезоэффект:  $F$  – механическая сила,  $P$  – вектор поляризации, штриховые линии – контуры пьезоэлектрика до внешнего воздействия, сплошные линии – контуры деформации пьезоэлектрика



Обратный пьезоэффект:  $E$  – напряжённость электрического поля



Рис.1.2. Прямой и обратный пьезоэффект

Прямой и обратный пьезоэффекты являются линейными функциями и описываются линейными зависимостями. Уравнение прямого пьезоэффекта имеет вид:

$$D = dT + \varepsilon^T E, \quad (1.1)$$

где:

$T = T_{ij}$  – компоненты тензора механических напряжений,

$\varepsilon^T = \varepsilon_{ij}^T$  – компоненты тензора диэлектрической проницаемости при постоянном механическом напряжении;

$D = D_i$  – компоненты векторов электрического смещения (электрической индукции);

$E = E_i$  – компоненты векторов напряженности электрического поля.

Принятое название в пьезотехнике коэффициента пропорциональности  $d$  – пьезоэлектрический модуль, либо пьезомодуль. При описании процессов в пьезоэлектрике пьезомодуль служит мерой пьезоэффекта.

Обратный пьезоэффект описывается уравнением:

$$S = dE + s^E T, \quad (1.2)$$

где:

$S = S_{ij}$  – компоненты тензора механических деформаций;

$\varepsilon^S = \varepsilon_{ij}^S$  – компоненты тензора диэлектрической проницаемости при постоянной деформации;

$\varepsilon^T = \varepsilon_{ij}^T$  – компоненты тензора диэлектрической проницаемости при постоянном механическом напряжении.

Пьезомодуль  $d$  для прямого и обратного эффектов имеет одно и то же значение. Пьезоэлектрический эффект описывается несколькими пьезомодулями, число которых зависит от симметрии кристалла [58]. Направления поляризации может совпадать с направлением механического напряжения или составлять с ним некоторый угол. При совпадении направлений поляризации и механического напряжения пьезоэффект называют продольным, а при их взаимно перпендикулярном расположении – поперечным. За направление касательных напряжений принимают нормаль к плоскости, в которой действуют напряжения. На рис.1.3а,б схематично показано различие между продольным и поперечным пьезоэффектами [4].

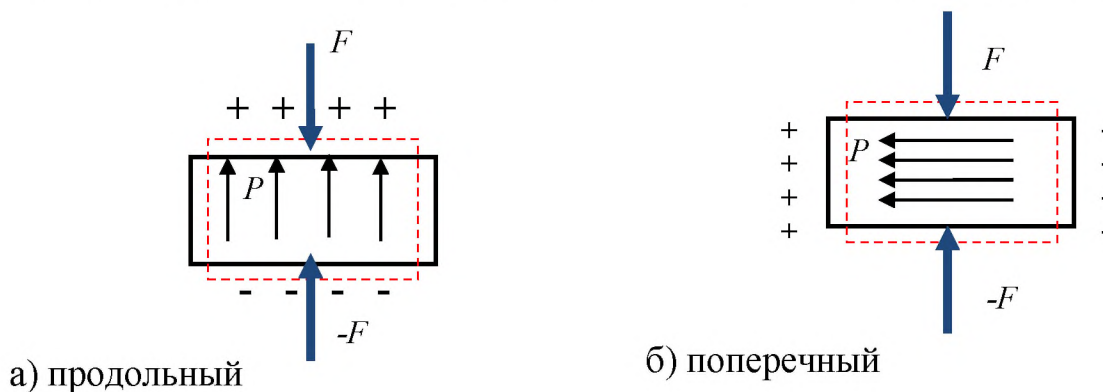


Рис.1.3. Пьезоэффекты

Прямой пьезоэффект используется в случаях, когда требуется получение высокого напряжения на разряднике, например, в пьезозажигалках; в датчиках в качестве чувствительного к силе или воздействию другого рода элемента и т.д.



Обратный пьезоэлектрический эффект используется: в пьезоизлучателях (эффективны на высоких частотах и имеют небольшие габариты), ультразвуковых излучателях; в системах сверхточного позиционирования, например в системе позиционирования иглы в сканирующем туннельном микроскопе; в пьезоэлектрических двигателях [47].

Прямой и обратный эффект используется в устройствах на биморфных пьезоэлементах, где требуется регистрация сигнала с одновременным преобразованием деформации и пьезотрансформаторах для изменения напряжения высокой частоты [57, 59–62].

Особую группу среди поликристаллических материалов составит керамика, обладающая пьезоэлектрическими свойствами. Пьезоэлектрические керамические материалы представляют собой сегнетоэлектрические соединения или их твёрдые растворы, полученные синтезированием из смеси различных оксидов и солей.

Основу пьезокерамических материалов составляют твёрдые растворы титаната-цирконата свинца (ЦТС, зарубежный аналог – PZT), с различными модифицированными дополнительными компонентами и добавками – прекурсорами.

Основными свойствами пьезокерамического материала, применяемыми для устройств на его основе, являются:

- наличие поляризации отдельных областей;
- высокие значения диэлектрической проницаемости;
- рост диэлектрической проницаемости с повышением температуры;
- наличие точки Кюри.
- наличие прямого и обратного пьезоэффекта.

Пьезокерамический материал является пьезоэлектриком. Получение его основано на синтезе окислов металлов. Распространены три основные системы пьезокерамических материалов, которые применяются в

устройствах различного назначения: титанат бария и его производные, ниобатные материалы и материалы ЦТС [7].

Титанат бария ( $BaTiO_3$ ) применяется как материал пьезокерамического тела пьезопреобразователей ряда приборов и устройств, основанных на использовании пьезоэффекта. Наличие низкотемпературных фазовых переходов и низкая точка Кюри являются ограничивающим фактором применения титаната бария. Характеристики титаната бария удалось улучшить и получить твёрдые растворы титаната бария-кальция  $(BaCa)TiO_3$ , титаната бария-кальция-свинца  $(BaCaPb)TiO_3$  и титаната бария-кальция с малой добавкой кобальта. У этих составов фазовые переходы сдвинуты в область более низких температур, однако точка Кюри у них лишь немного выше (наиболее высокая точка Кюри у титаната бария-кальция-свинца  $140^\circ$  – всего на  $20^\circ\text{C}$  выше, чем у чистого титаната бария)[9].

Введение кобальта в твёрдый раствор титаната бария-кальция позволяет повысить устойчивость пьезоэлементов к воздействию сильных электрических полей и больших механических напряжений [51, 63]. Перечисленные составы образуют систему керамических пьезоэлектриков, известную под названием титаната бария и его производных.

Вторую систему керамических пьезоэлектриков представляет ряд твёрдых растворов, полученных на основе метаниобата свинца  $PbNb_2O_6$  и ниобата бария  $BaNb_2O_6$ . Составы ниобатной системы по ряду показателей эффективнее составов системы титаната бария, однако, широкое распространение этих составов затруднено тем, что трудно достигнуть условия получения однофазных составов, когда как основу твёрдых растворов в этой системе составляет ниобат свинца ( $PbNb_2O_6$ ), существующий в двух модификациях – сегнетоэлектрической и несегнетоэлектрической.

Исследования привели к разработке составов системы ЦТС – цирконата-титаната свинца  $Pb(ZrTi)O_3$  и его производных. В широком

интервале концентраций цирконат-свинца  $PbZrO_3$  и титанат свинца  $PbTiO_3$  образуют твёрдые растворы с высокой температурой Кюри, достигающей 300 °С и более, а пьезокерамические элементы, изготовленные из таких материалов, обладают высокими диэлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами и устойчивостью к внешним воздействиям, включая сильные электрические поля, большие механические напряжения и повышенную или пониженные температуры. Получено большое количество твёрдых растворов ЦТС, модифицированных различными «комплексными добавками» стронцием, ниобием, хромом, кобальтом, барием, натрием, висмутом, магнием и малыми добавками других элементов. Кроме того, важным результатом является то, что модификацией материалов ЦТС возможно получать составы с высокой температурной стабильностью частоты, т.е. низким значением отклонения частоты в широком диапазоне температур, устойчивостью к динамическим воздействиям, высокой чувствительностью и др.

## 1.2. Формулы пьезоэффектов

Основные формулы пьезоэффектов, на которых основываются расчёты, приведены в таблице 1.1 [18, 25].

Таблица 1.1 – Формулы пьезоэффектов

Пьезоэлектрический параметр	Буквенное обозначение	Прямой пьезоэффект	Обратный пьезоэффект
Пьезоэлектрический модуль	$d$	$D = dT + \varepsilon^T T$	$S = d_t E + s^E T$
Пьезоэлектрический коэффициент напряжения	$g$	$E = -gT + \beta^T D$	$S = g_t D + s^D T$
Пьезоэлектрический коэффициент	$e$	$D = eS + \varepsilon^S E$	$T = -e_t E + c^E S$
Пьезоэлектрический коэффициент деформации	$h$	$E = -hS + \beta^S D$	$T = -h_t D + c^D S$

Здесь

$T$  – упругое напряжение в Н/м<sup>2</sup>. Механическое напряжение;

$T_{ij} = c_{ijkl} S_{kl}$ ,  $T_{ij}$  – тензор второго ранга в матричной форме  $T_j = c_{jk} S_k$ ;

$S$  – деформация в мм;

$S_{kl}$  – тензор второго ранга,  $S_{ij} = s_{ijkl} T_{kl}$ , в матричной форме  $S_j = s_{jl} T_l$ ;

$E$  – напряженность электрического поля в В/м;

$D$  – электрическое смещение (индукция) в К/м<sup>2</sup>.  $D_1 = \epsilon_{11} \cdot E_1$ ;  $D_2 = \epsilon_{11} \cdot E_2$ ,  
 $D_3 = \epsilon_{33} \cdot E_3$ . На практике  $\epsilon_{11} = \epsilon_{22}$ , ось 3 совпадает с направлением остаточной поляризации;

$s$  – упругая податливость в м<sup>2</sup>/Н. Механическая податливость,  $s_{ijkl} = S_{ij}/T_{kl}$  – тензор четвертого ранга, в матричной форме  $s_{il} = S_i/T_l$ ;

$c$  – упругая жёсткость в Н/м<sup>2</sup>. Механическая жесткость  $c_{ijkl} = T_{ij}/S_{kl}$  – тензор четвертого ранга, в матричной форме  $c_{jk} = T_j/S_k$ ;

$\epsilon/\epsilon_0$  – относительная диэлектрическая проницаемость;

$\beta/\beta_0$  – относительная диэлектрическая непроницаемость;

$d$  – пьезоэлектрический модуль в К/Н или м/В.  $d_{ij} = D_i / T_j$ ;  $d_{ij} = S_i / E_j$  (в матричной записи), т.е.  $d$  определяет как плотность заряда от механического напряжения в 1 Н/м<sup>2</sup>, так и деформацию от поля в 1 В/м;

$e$  – пьезоэлектрический коэффициент в К/м<sup>2</sup> или Н/(В·м).  $e_{ij} = D_i / S_j$ ;  $e_{ij} = T_i / E_j$  (в матричной записи), т.е.  $e$  определяет как плотность заряда при единичной деформации, так и механическое напряжение от электрического поля;

$g$  – пьезоэлектрический коэффициент напряжения в (В·м)/Н или м<sup>2</sup>/К.  $g_{ij} = -E_i/T_j$ ;  $g_{ij} = -S_i/D_j$  (в матричной записи), т.е.  $g$  характеризует напряженность электрического поля от механического напряжения или деформацию от единичного заряда [41];

$h$  – пьезоэлектрический коэффициент деформации в В/м или Н/К.  $h_{ij} = -E_i/S_j$ ;  $h_{ij} = -T_i/D_j$ ; (в матричной записи), т.е.  $h$  характеризует механическое

напряжение, обусловленное изменением плотности заряда, и напряженность электрического поля, вызываемого деформацией;

$k$  – коэффициент электромеханической связи.  $k^2$  – КПД пьезоэлемента.

### **1.3.Классификация пьезокерамических материалов.**

#### **Высокотемпературная пьезокерамика**

Определения и классификация серийно выпускаемых пьезокерамических материалов даны в ГОСТ 13927-68:

– пьезокерамические материалы, применяемые для изготовления высокочувствительных пьезоэлементов, работающих в режиме приема и излучения в интервале температур в зависимости от категории данного материала (класс I);

– пьезокерамические материалы, применяемые для изготовления пьезоэлементов, работающих в режиме приема или излучения в условиях воздействия сильных электрических полей и (или) механических напряжений (класс II);

– пьезокерамические материалы, применяемые для изготовления пьезоэлементов, обладающих повышенной стабильностью частотных характеристик в заданном интервале температур и во времени (класс III);

– высокотемпературные пьезокерамические материалы, применяемые для изготовления пьезоэлементов различного назначения, работающих при температурах выше +250 °С (класс IV).

Материалы приведённые в ГОСТ предназначены для условий эксплуатации в широком интервале температур от минус 60 до +300 °С.

Для определения пьезопараметров керамического материала используют свойства материала после синтеза порошка и свойства пьезокерамических заготовок, изготовленных из материала, и стандартных образцов пьезоэлементов, изготовленных из этих заготовок. При оценке пьезоматериала по данному набору характеристик необходимо учитывать влияние многочисленных технологических операций изготовления заготовок

и стандартных образцов пьезоэлементов, на которых определяются отдельные параметры.

Параметры пьезокерамических материалов, выпускаемых серийно, всех видов систем варьируются в широких пределах. Это относится не только к абсолютным значениям, но и к величине установленных допусков. Отдельные системы по свойствам могут быть сгруппированы следующим образом.

*Материалы системы титаната бария* используются при температурах не выше 85 °С, которые имеют минимальный пьезомодуль  $d_{31}=1,3 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н, а для отдельных материалов и ниже, температурный коэффициент частоты лучших марок  $100 \cdot 10^{-6}$  1/°С, скорость звука выше  $4,1 \cdot 10^5$  см/сек; нижний предел средней плотности 5,2 г/см<sup>3</sup>.

*Материалы ниобатной системы* могут быть использованы при температурах не выше 150 °С, минимальный пьезомодуль  $d_{31}=2 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н, а для отдельных марок  $1,2 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н, температурный коэффициент частоты лучших марок  $100 \cdot 10^{-6}$  1/°С, скорость звука выше  $3,6 \cdot 10^5$  см/сек, нижний предел прочности при статическом сжатии 2000 кгс/см<sup>2</sup>, нижний предел средней плотности 5,5 г/см<sup>3</sup>.

Пьезоэлектрическая керамика используется в системах, когда необходимо использовать электромеханический преобразователь. Вместе с тем, для любого конкретного применения пьезокерамики существуют свои ограничения, такие как не стабильная работа устройства в широком диапазоне частот и уход параметров во времени. Для частного случая применения пьезокерамического материала, в таких устройствах как устройства частотной селекции и преобразователи (датчики), необходим материал, имеющий минимальное отклонение электрофизических параметров, как в диапазоне температур, так и во времени [8, 55].

За рубежом также выпускаются различные высокотемпературные материалы. Их свойства и сравнительные характеристики с отечественными аналогами приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Высокотемпературные пьезокерамические материалы с рабочей температурой выше 700 °С

№ п/п	Марки ПКМ, фирма, страна	Химический состав	$\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$	$tg \delta$	$d_{33}, nКл/В$	$k_p$	$E_c$	$T_c, ^\circ C$	$T_{раб}, ^\circ C$
1	КНР	$Bi_3TiNbO_9$						930	
2	КНР	$Bi_3(Ti_{0,96}Sc_{0,02}Ta_{0,02})NbO_9$			12	0,05		>900	
3	КНР	$Bi_3TiNbO_9$						913	
4	Испания	$(Bi_3TiNbO_9) \times (SrBi_2Nb_2O_9) (1-x)$			11	0,09			
5	Япония	$(1-x) Bi_3TiNbO_9 - xBaBi_2Nb_2O_9$ $X = 0,1 \dots 0,3$					8 (200)	700 – 900	
6	КНР	$Bi_3Ti_{0,99}W_{0,01}NbO_9$	111	0.0026	$12 \pm 0,1$			909	800
7	ТНВ-1, НКТБ «Пьезоприбор», Россия		$105 \pm 15$	$\leq 0,02$	$10 \pm 2$			930	800
8	ТНВ-1, АО «НИИ«Элпа»	$Bi_3TiNbO_9 + 0,3$ масс.% $Cr_2O_3$	$\geq 80$	$\leq 0,025$	$\geq 5$ (на т/трениров. образцах)			900	730
9	ТНВ-1, НКТБ «Пьезоприбор», Россия		150	$\leq 0,008$	$13 \pm 1$			950	900

Таблица 1.3 – Высокотемпературные пьезокерамические материалы АО «НИИ «Элпа»

ВПКМ	$\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$	$\operatorname{tg} \delta$	$d_{33}, \text{нКл/В}$	$ d_{31} , \text{нКл/В}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{раб}}, ^\circ\text{C}$
ЦТС-21	420 – 600	$\leq 0,018$	75 – 120	30 – 60	$\geq 400$	300
ЦТС-26	1630 – 2050	$\leq 0,020$	300 – 400	125 – 200	$\geq 350$	250
ТСВС-2	1700 – 2050	$\leq 0,035$	$\geq 350$	$\leq 120$	$\geq 420$	330
ТНaB-1M	110 – 160	$\leq 0,025$	$\geq 18$	—	$\geq 630$	450
ТНВ-1	$\geq 80$	$\leq 0,025$	$\geq 5$	—	$\sim 900$	700
ТН6В-1	90 – 130	$\leq 0,025$	$\geq 15$	—	$\geq 850$	750



На предприятии АО «НИИ «Элпа» производится широкий номенклатурный ряд пьезокерамических материалов, в том числе и высокотемпературных (таблица 1.3) [21].

На рис.1.4 показано распределение пьезокерамических материалов на мировом рынке в зависимости от пьезоэлектрического модуля  $d_{33}$  и рабочей температуры.

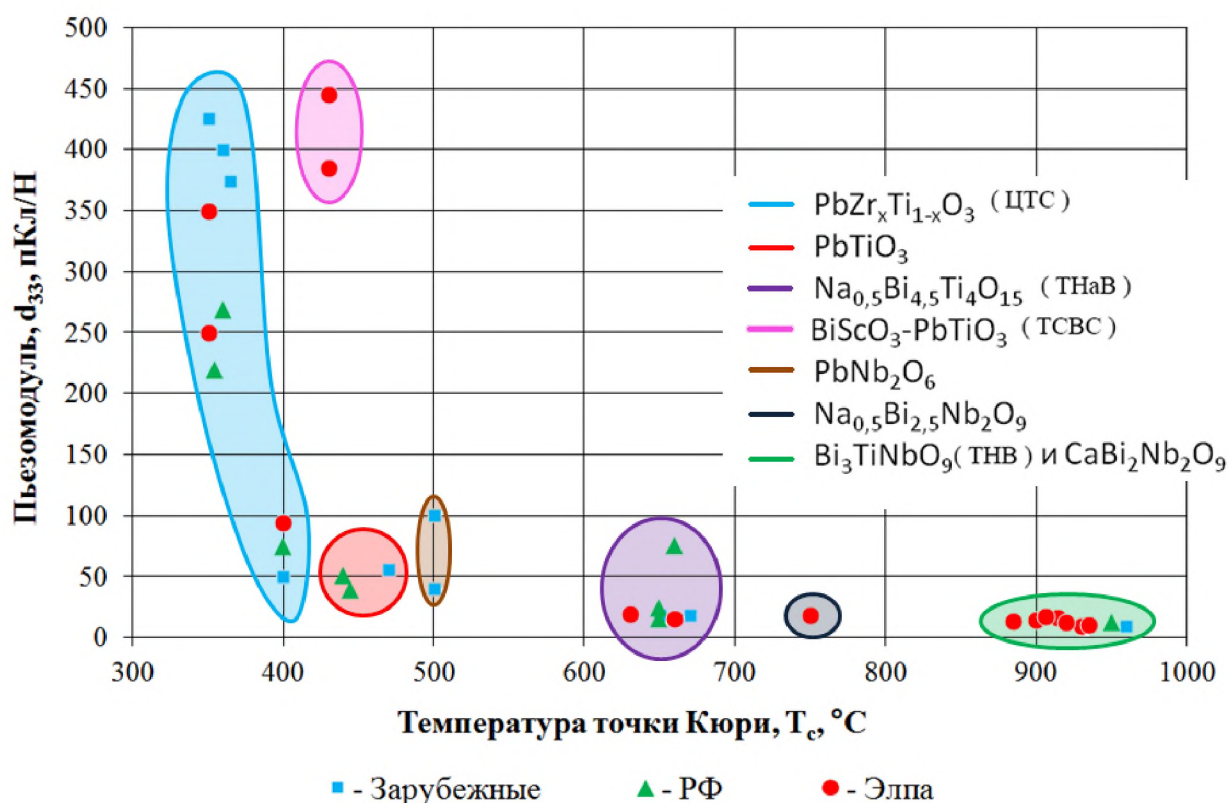


Рис.1.4. Основные параметры высокотемпературных пьезокерамических материалов

Кроме того, продолжают исследования пьезосвойств материала системы ТНВ ( $Bi_3TiNbO_9$ ) при изменении технологических режимов изготовления [48]. Например, установлено, что оптимальная температура усадка заготовки находится в диапазоне 700-950 °C (рис.1.5), а наибольшей плотностью заготовка обладает при температуре синтеза 900-1000 °C (рис.1.6) [75].

Результаты исследования температурной стабильности пьезосвойств системы  $Bi_3TiNbO_9$  (ТНВ) при  $700^\circ\text{C}$  приведены на рис.1.7

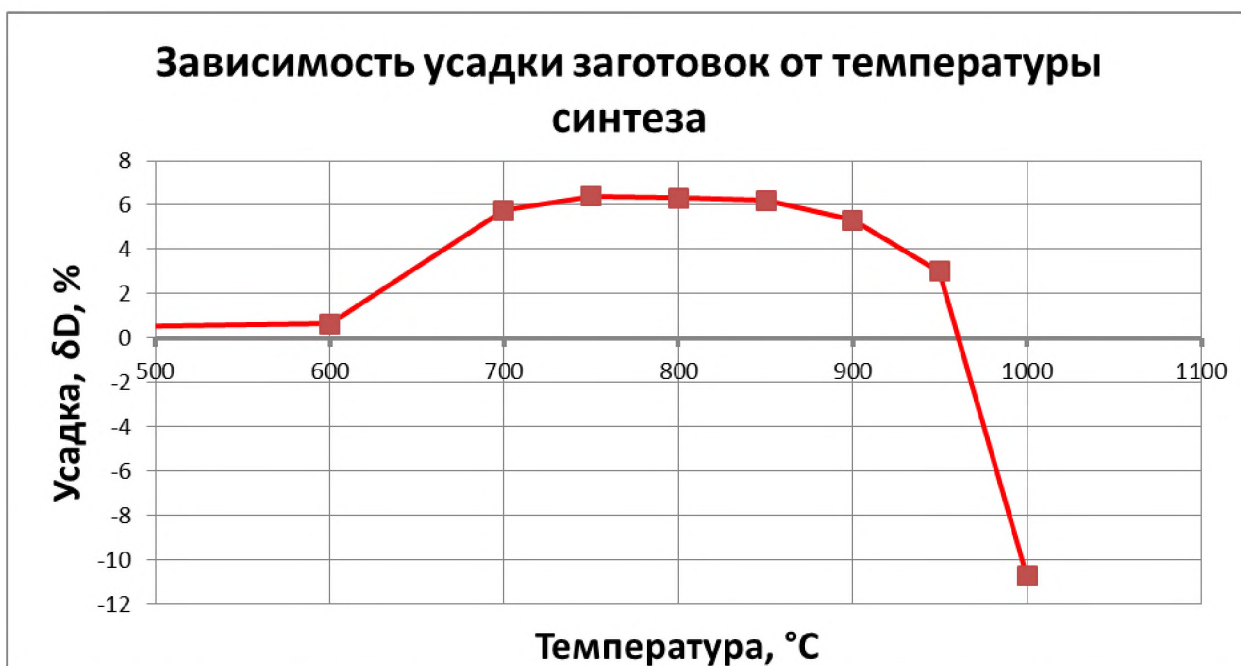


Рис.1.5. Зависимость усадки заготовок от температуры синтеза

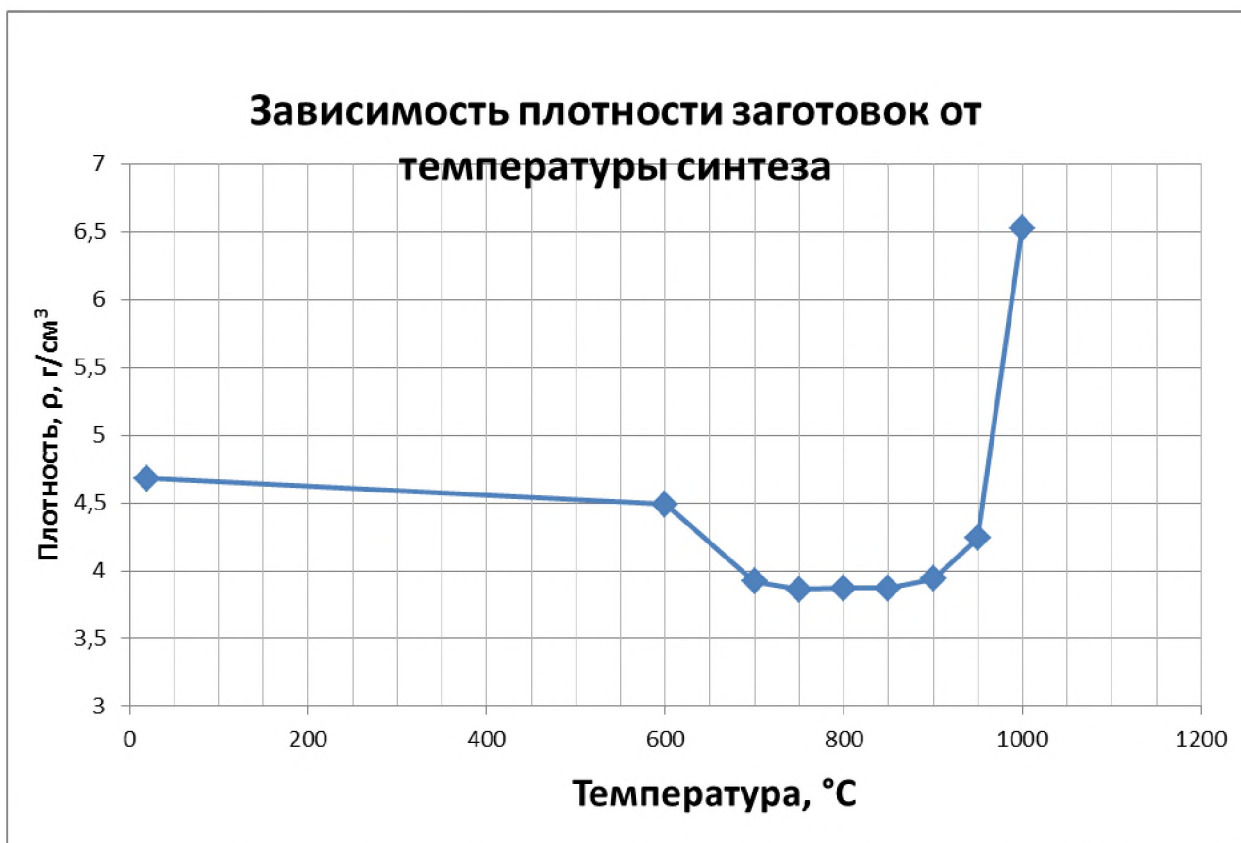


Рис.1.6. Зависимость плотности заготовок от температуры синтеза

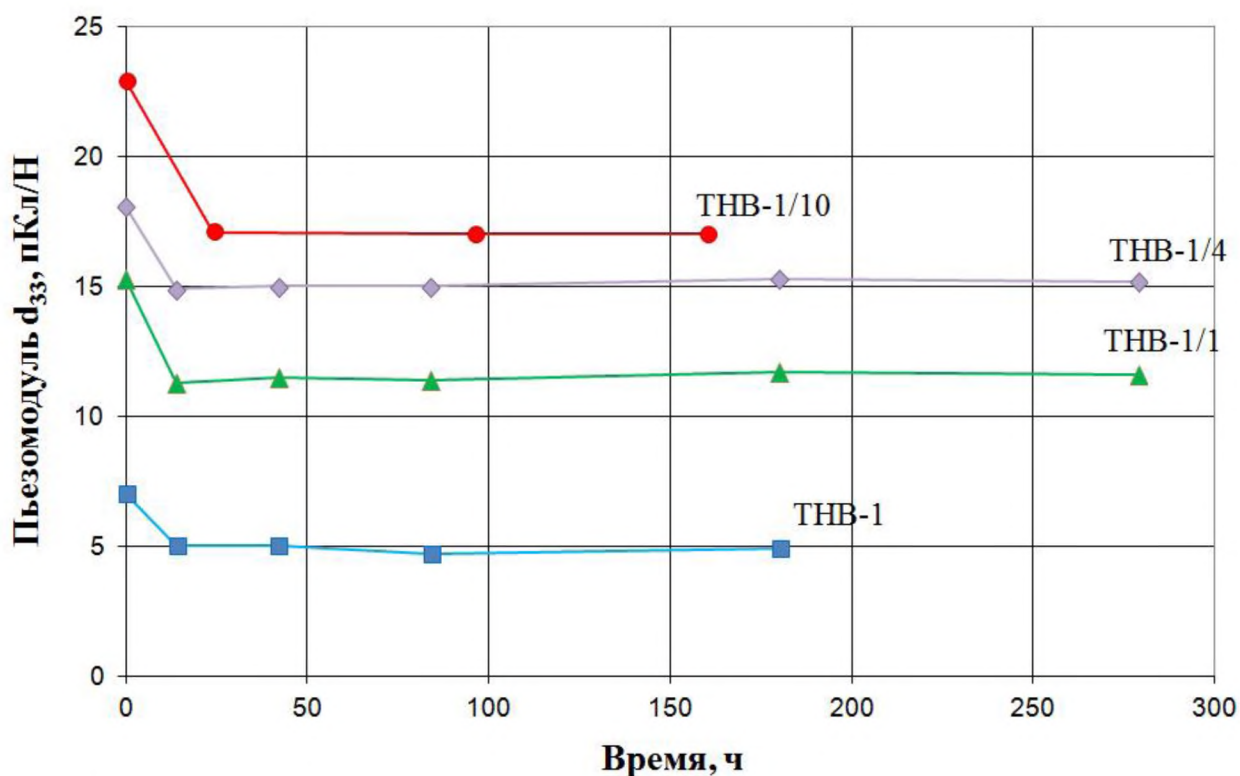


Рис.1.7. Зависимость температурной стабильности пьезосвойств системы  $Bi_3TiNbO_9$  (ТНВ) при  $700^\circ\text{C}$  от времени

Особым направлением в разработке пьезоматериалов с повышенной температурной стабильностью параметров является создание материалов для активных элементов пьезофильтров. Материалы системы ЦТС могут быть использованы при температурах до  $300^\circ\text{C}$ , минимальный пьезомодуль  $d_{31}$  у большинства марок материалов составляет  $3 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н и соответственно коэффициент электромеханической связи  $K_p$  выше 0,40, минимальный температурный коэффициент частоты составляет  $30 \cdot 10^{-6}$   $1/^\circ\text{C}$ , минимальная скорость звука  $3,0 \cdot 10^5$  см/сек, средняя плотность выше  $7,0$  г/см<sup>3</sup>, минимальные диэлектрические потери в сильных электрических полях. Среди материалов, применяемых для изготовления пьезоэлементов, работающих в режиме приёма или излучения в условиях воздействия сильных электрических полей и механических напряжений, наименьшие необратимые изменения пьезомодуля  $d_{31}$  имеют материалы системы ЦТС,

наибольшие системы титаната бария. У большинства материалов изменения свойств при длительном хранении в нормальных условиях не превышают допусков на разброс параметров. Так, например, у образцов из пьезокерамики марки ЦТС за 5 лет (без учёта погрешностей измерения) резонансная частота увеличилась на 0,8%, антирезонансная частота уменьшилась, на 0,4%, диэлектрическая проницаемость уменьшилась на 1,8%, пьезомодуль  $d_{33}$  уменьшился на 8% [9].

Пьезокерамический материал имеет ряд преимуществ, при использовании его в качестве материала для различных пьезоэлементов широкого назначения [84]. В данной работе освещены пьезоматериалы используемые при изготовлении пьезоэлементов фильтров на частоты 400÷600 кГц.

Кроме того, пьезокерамические материалы имеют некоторые преимущества перед пьезокристаллами, в том числе и перед кварцем [85–88]. В частности, изготовление изделий по керамической технологии обеспечивает получение пьезоэлементов сложных геометрических форм с достаточно жесткими допусками на размеры, что существенно упрощает процесс дальнейшей механической обработки. Как правило, производство изделий из пьезокерамики значительно дешевле производства изделий из кварца и других пьезокристаллов. Ещё одно важное преимущество заключается в том, что пьезокерамические материалы обеспечивают преобразование значительно большей части подводимой энергии в другую форму (электрической энергии в механическую и наоборот). Это дает возможность проектировать пьезокерамические фильтры с широкой полосой пропускания без дополнительных электронных компонент. Однако недостаток пьезокерамических фильтров по сравнению с кварцевыми проявляется в более низкой температурной и временной стабильности параметров, а также в более высоких потерях.

При проектировании пьезокерамических фильтров керамику выбирают по определенным параметрам, наиболее важным из которых является

коэффициент электромеханической связи, ограничивающий ширину полосы пропускания [89–94]. Коэффициент электромеханической связи характеризует преобразование электрической энергии в механическую при прямом пьезоэффекте и механической энергии в электрическую в случае обратного пьезоэффекта. Коэффициент электромеханической связи зависит не только от свойств материала, но и от свойств направлений, в которых подводится и снимается энергия. Принято коэффициентом электромеханической связи  $K_{33}$  характеризовать степень преобразования энергии возбуждающего электрического поля, направленного по оси поляризации, в энергию продольной деформации в том же направлении. Коэффициент электромеханической связи  $K_{31}$  определяет степень преобразования энергии того же поля в энергию деформации, перпендикулярной направлению поля; коэффициент  $K_p$  – в энергию радиальной деформации, направление которой также перпендикулярно возбуждающему полю.

Полное сопротивление пьезоэлемента, а для фильтров – сопротивление нагрузки зависит от значения диэлектрической проницаемости керамики ( $\varepsilon$ ), на величину которой влияет направление поляризации и возбуждения.

Для исследований, проводимых в настоящей работе были выбраны квадратные резонаторы, изготовленные из серийно выпускаемых пьезокерамических материалов ЦТС-40, ЦТС-38, ЦТС-39.

Электрическая схема четырехрезонаторного фильтра представляет собой параллельное соединение двух типов пьезокерамических элементов, отличающиеся по статической ёмкости. Для уменьшения статической ёмкости пьезоэлементов продольного плеча схемы необходимо при максимально-технологической толщине 0,55 мм уменьшить электрод пьезоэлемента, но при этом снижается заполяризованность и уменьшается резонансный промежуток. Минимальная площадь электрода для резонаторов из пьезокерамического материала ЦТС-40, при котором резонансные

промежутки достигают  $30 \div 33$  кГц – 2,2 мм, при этом статическая ёмкость  $\approx 170$  пФ.

Для реализации звена фильтра необходимо выполнить условие:

$$\frac{c_{02}}{c_{01}} = \eta_{\infty}^2 - 1, \quad (1.3)$$

$$\text{где } \eta_{\infty} = \frac{f_{\infty 2} - f_{\infty 1}}{f_2 - f_1}.$$

Полоса пропускания фильтра  $f_2 - f_1$  зависит от резонансного промежутка пьезорезонаторов ( $\Delta f$ ), входящих в схему, который определяется по формуле:  $\Delta f = \frac{f_2 - f_1}{2} \eta_{\infty}$ . К резонансным характеристикам необходимо отнести температурный коэффициент резонансной частоты, который и определяет природу изменения параметров керамики в температурном диапазоне.

Температурная стабильность резонансной частоты определяется характером доменной структуры, взаимодействием между кристаллами и характером химической связи. Введение модификаторов позволяет управлять указанными факторами, и, следовательно, влиять на температурную стабильность. В [28] описываются механизмы температурной стабилизации резонансной частоты при модифицировании твёрдых растворов.

Приведём пример стабилизации  $f_r$  при модифицировании системы  $PbTiO_3 - PbZrO_3 - PbW_{1/2}Cd_{1/2}O_3$ . На рис.1.8 показано, что резкое снижение величины относительного отклонения резонансной частоты в интервале температур  $-60 \div +85$  °С вызывает введение модификаторов  $U$ ,  $Mn$ ,  $Co$ ,  $Cr$ . Кроме того, подобный эффект достигается и при введении  $Al$ , а при введении  $Sb$  ухудшается температурная стабильность при малых его концентрациях и улучшается при больших концентрациях.

При изучении характеристик переполаризации был обнаружен эффект увеличения поля объёмного заряда в модифицированной керамике и установлено, что в составах с ухудшенной температурной стабильностью



$E_{sp} = (4 \div 12) \cdot 10^4 \text{ В/м}$ , в составах с улучшенной стабильностью  
 $E_{sp} = (10 \div 55) \cdot 10^4 \text{ В/м}$ . Таким образом, по величине поля объёмного заряда  
 можно судить о температурной стабильности материала.

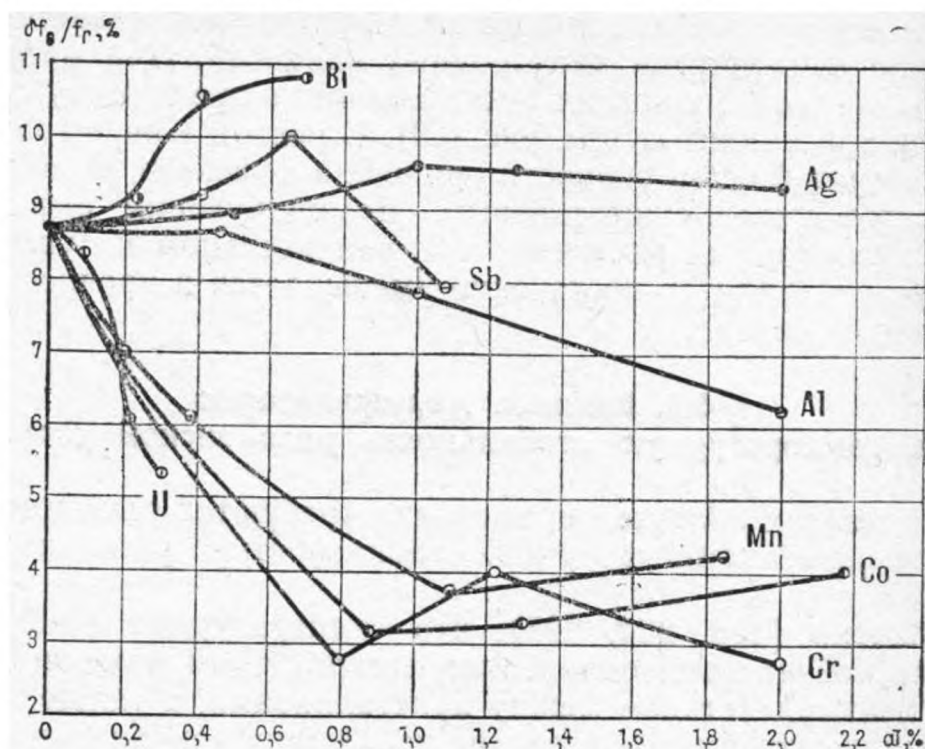


Рис. 1.8. Зависимости относительного изменения резонансной частоты в интервале температур от концентрации модификаторов

Исследования влияния температуры на частотные характеристики проводились многими разработчиками пьезокерамики, так в [4] показано, что температурный коэффициент резонансной частоты ( $TKf_r$ ) пьезоэлектрической керамики системы ЦТС имеет отрицательное значение в практически на всём важном для применения в селективных устройствах интервале температур от  $-60$  до  $+85$  °С только на не состаренных при высокой температуре образцах. С ростом температуры  $TKf_r$  возрастает (с учётом знака) и даже становится положительным, аналогично ферромагнитным материалам.

Если проводить аналогию с ферромагнетиками, то модуль Юнга в сегнетоэлектрической фазе будет меньше за счёт колебаний доменных стенок при воздействии механических напряжений. В этом случае:

$$E_{Ю} = \Delta E_{Ю0} - \Delta E_{Ю}, \quad (1.4)$$

где величина  $\Delta E_{Ю}$  обусловлена движением доменных границ (90°-ных для тетрагональной структуры).

Если принимать, что величина  $\Delta E_{Ю} / E_{Ю0}$  определяется выражением:

$$\frac{\Delta E_{Ю}}{E_{Ю0}} = knp \frac{E_{Ю0}}{\sigma_i}, \quad (1.5)$$

где  $\sigma_i$  – внутренние напряжения;  $n$  – относительное изменение размеров при переориентации всех 90°-ных доменов (для тетрагональной керамики  $n = (c/a - 1) \cdot 0,37$ ;  $p$  – доля объёма 90°-ных доменов, участвующая в переориентации;  $k$  – коэффициент пропорциональности, то принимая, что  $E_{Ю} \approx E_{Ю0}$ , из уравнений (1) и (2) следует:

$$E_{Ю} = E_{Ю0} - \Delta E_{Ю} = E_{Ю0} \left( 1 - \frac{knpE_{Ю0}}{\sigma_i} \right). \quad (1.6)$$

Если продифференцировать уравнение (1.6), приняв что  $\partial \sigma_i / \partial t = 0$  и  $\partial k / \partial t = 0$  и разделить полученное выражение на  $E_{Ю}$ , то можно записать:

$$TKE_{Ю} = TKE_{Ю0} - \frac{kE_{Ю0}}{\sigma_i} \left( npTKE_{Ю0} + p \frac{\partial n}{\partial t} + n \frac{\partial p}{\partial t} \right). \quad (1.7)$$

Положительная величина  $TKE_{Ю}$  у отожженной керамики показывает, что второе слагаемое в уравнении (1.7) имеет отрицательный знак и больше, чем  $TKE_{Ю0}$ . С ростом внутренних напряжений  $\sigma_i$  величина второго члена уменьшается и знак  $TKE_{Ю}$  определяется знаком  $TKE_{Ю0}$ , т.е.  $TKE_{Ю}$  является отрицательным. При отжиге внутренние напряжения снимаются, величина второго члена растёт и  $TKE_{Ю}$  становится положительным.

Если керамику после отжига резко охладить, в ней снова возникнут внутренние напряжения и  $TKE_{Ю}$  снова станет отрицательным. Например, материал ЦТС-27 (не стабилизированный) имеет температурный коэффициент резонансной частоты порядка  $-40 \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ . После отжига при 300 °С (температура Кюри 330 °С) в течение 10 часов и медленного



охлаждения его температурный коэффициент стал равным  $+50 \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ . Однако у образцов, резко охлаждённых с  $300^\circ\text{C}$  до комнатной температуры, температурный коэффициент резонансной частоты не изменился и остался равным  $-40 \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ .

Таким образом, изменяя величину внутренних напряжений, можно изменять величину, и даже знак температурного коэффициента резонансной частоты.

Одним из направлений настоящей работы является получение пьезокерамики, имеющей минимальное отклонение рабочей частоты, обеспечивающее минимальное отклонение частотных характеристик устройства в температурном диапазоне. Известны зависимости ООЧ, относительного резонансного промежутка ( $\Delta f / f_r = (f_a - f_r) / f_r$ ) и добротности  $Q_m$  вблизи морфотропной границы на диаграмме состояния системы цирконата-титаната свинца (ЦТС). Из концентрационных зависимостей свойств вблизи морфотропной границы следует, что составам с большими значениями  $\Delta f / f_r \approx k_p$  соответствуют большие значения ООЧ и малые значения  $Q_m$ , т.е. требования к пьезокерамическим материалам для широкополосных резонаторов и концентрационные зависимости противоречивы [8].

Общий вид стехиометрической формулы составов, на основе которых разрабатываются материалы, достаточно стандартный для системы ЦТС:  $0,98(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3 + 0,02$  (комплексная добавка), где  $0 < x < 0,1$ ;  $0,47 < y < 0,57$ , а комплексная модифицирующая добавка, одинаковая для всех составов, состоит из оксидов, которые позволяют получать достаточно высокие ( $Q_m > 600$ ) значения механической добротности планарной моды колебаний и способствуют достижению требований по ООЧ.

Концентрационные зависимости ООЧ для этих составов при  $x=0,05$  вблизи морфотропной границы приведены на рис.1.8. Отметим, что

направления температурных изменений значений  $\Delta f_{\theta} / f_{20}$  и температурных изменений частоты резонанса одинаковы.

Зависимости, подобные приведенным на рис.1.9, для составов в диапазоне значений  $x=(0...0,1)$  и  $y=(0,47...0,57)$  позволили построить изображенную на рис.1.10 закономерность изменения температурной зависимости частоты пьезоэлементов при изменении соотношений Pb/Sr и Zr/Ti [18].

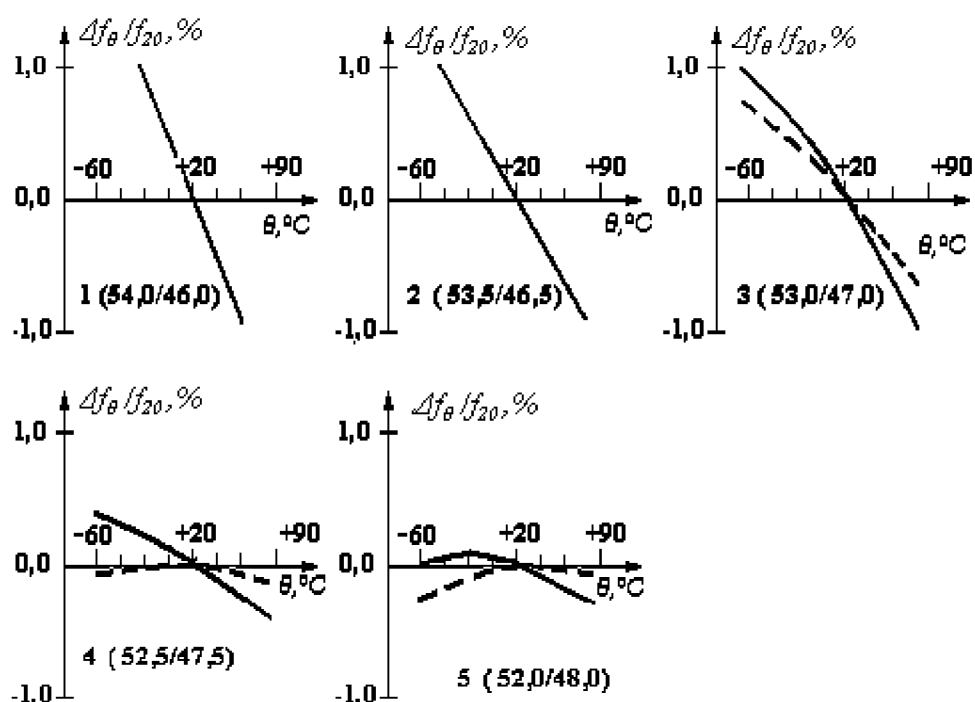


Рис.1.9 . Относительные отклонения частоты для составов с  $x=0,05$  и с разным соотношением Zr/Ti. Сплошные линии – без стабилизации параметров, пунктирные – после термотренировки при  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $f_{\theta} - f_{20} / f_{20} = \Delta f_{\theta} / f_{20}$ , где  $f_{\theta}$  - частота при температуре  $\theta$ ,  $f_{20}$  - частота при температуре  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Пьезоэлементы из составов, расположенных в областях 1 и 2 (рис.1.10) имеют, без дополнительных термообработок и при прочих равных условиях, различный по знаку ход температурной зависимости планарной моды колебаний. У пьезоэлементов из составов, расположенных в области 1 резонансная частота планарной моды колебаний с возрастанием температуры увеличивается. У пьезоэлементов из составов, расположенных в области 2 резонансная частота планарной моды колебаний с возрастанием температуры

уменьшается. У пьезоэлементов из составов, расположенных на границе областей 1 и 2, температурная зависимость резонансной частоты планарной моды колебаний должна быть минимальна [56].

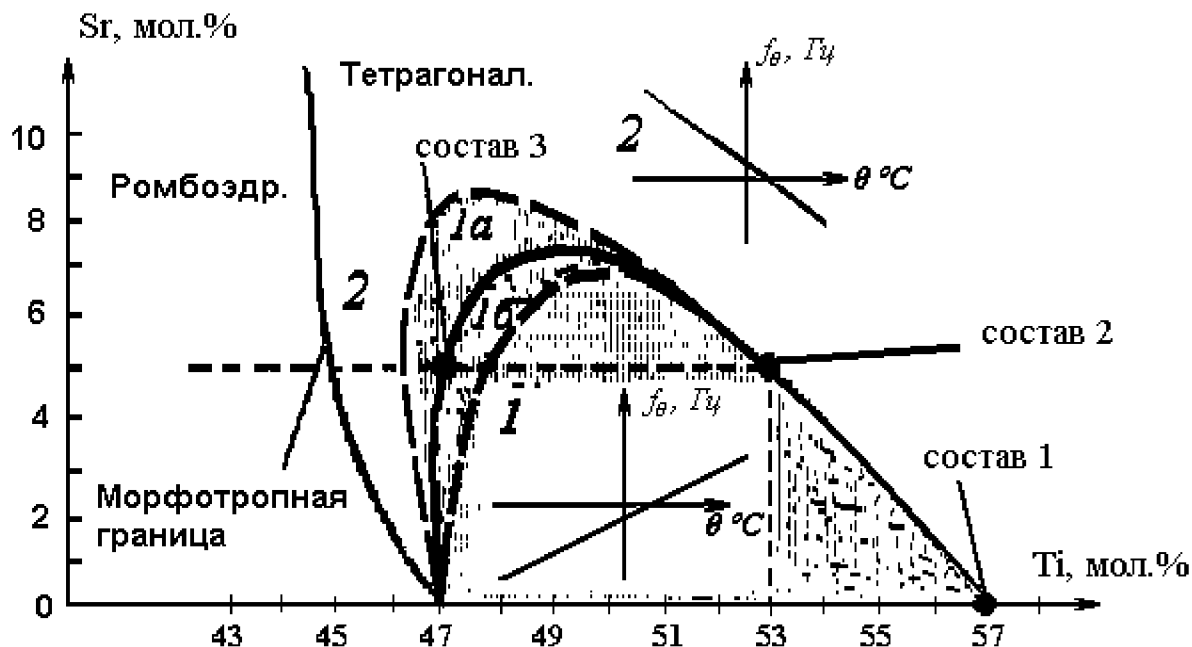


Рис.1.10. Диаграмма концентрационных зависимостей температурных изменений частоты планарной моды колебаний дисковых резонаторов. МГ – морфотропная граница

На рис.1.10 показано, где располагаются составы пьезокерамических материалов 1, 2 и 3, которые по значениям величины  $\Delta f/f_r \approx k_p$  соответствуют узкополосным, среднеполосным и широкополосным материалам.

Подобное изменение температурной зависимости частоты имеет место и в том случае, если  $Sr$  заменить на  $Ba$ . На рис.1.11 приведены графики относительного отклонения частоты для составов  $0,98(\text{Pb}_{0,95}\text{Ba}_{0,05})(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3 + 0,02(\text{комплексная добавка})$ , где  $0,4725 < y < 0,4825$ .

Пьезокерамический материал состава 3 может быть получен по серийной «сухой» керамической технологии: взвешивание, смешение-помол в вибромельнице, магнитная сепарация, синтез насыпом в алундовых тиглях, помол-смешение в вибромельнице, магнитная сепарация, прессование, спекание, механическая обработка, металлизация, поляризация, стабилизация, измерения.

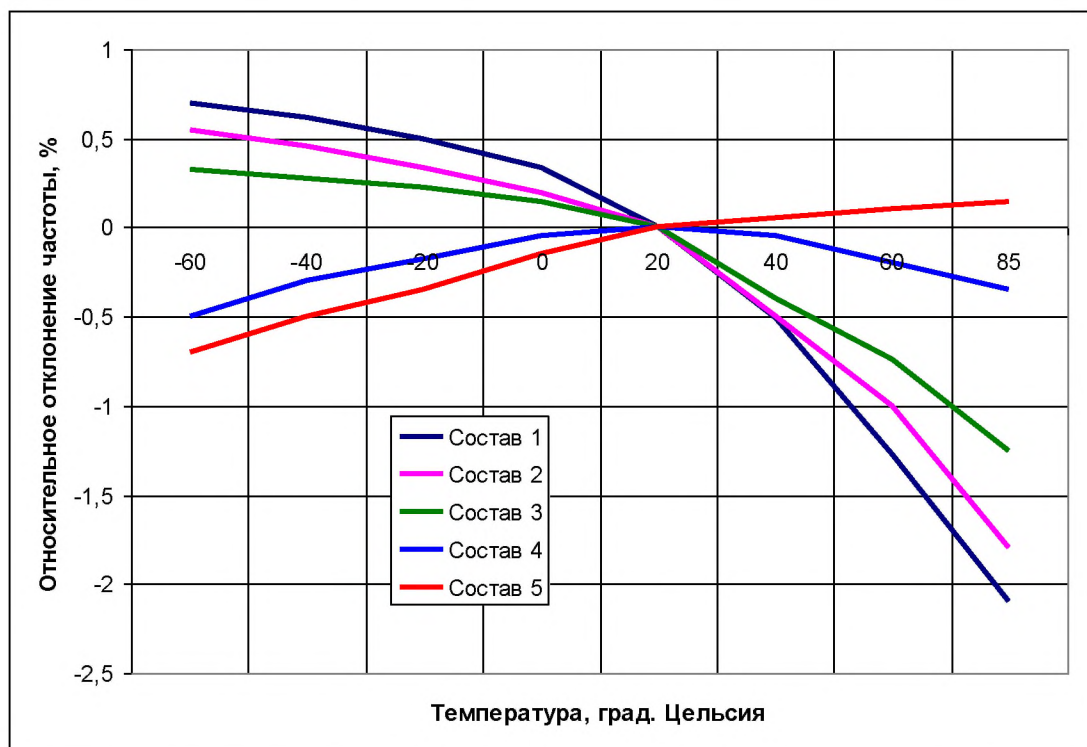


Рис.1.11. Относительное отклонение частоты составов  $0,98(\text{Pb}_{0,95}\text{Ba}_{0,05})(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3+0,02$ (комплексная добавка), где  $0,4725 < y < 0,4825$ , в интервале температур

Наиболее существенный вклад в параметры материала вносят режимы второй температурной обработки – спекания. Температурные зависимости частоты планарной моды колебаний резонаторов из материала состава 3 в зависимости от температуры спекания приведены на рис.1.12.

Температурные изменения частоты колеблющегося пьезоэлемента определяется температурными изменениями  $\Delta l/l$  частотно-задающего размера  $l$ , причём без учёта доменной структуры [2]

$$\Delta l/l \approx F/E_{Ю}, \quad (1.8)$$

где  $F$  – движущие процесс колебания силы,  $E_{Ю}$  – модуль Юнга.

При нагревании силы межатомного взаимодействия становятся меньше (ослабевают), при постоянной величине воздействия  $F$  удлинение  $\Delta l/l$  возрастает, следовательно, модуль Юнга  $E_{Ю}$  с возрастанием температуры уменьшается. В соответствии с этими изменениями величины  $f_r$  и  $f_a$  с увеличением температуры уменьшаются. Итоговая картина температурной

зависимости частоты без учёта сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических свойств – уменьшение частоты с увеличением температуры.

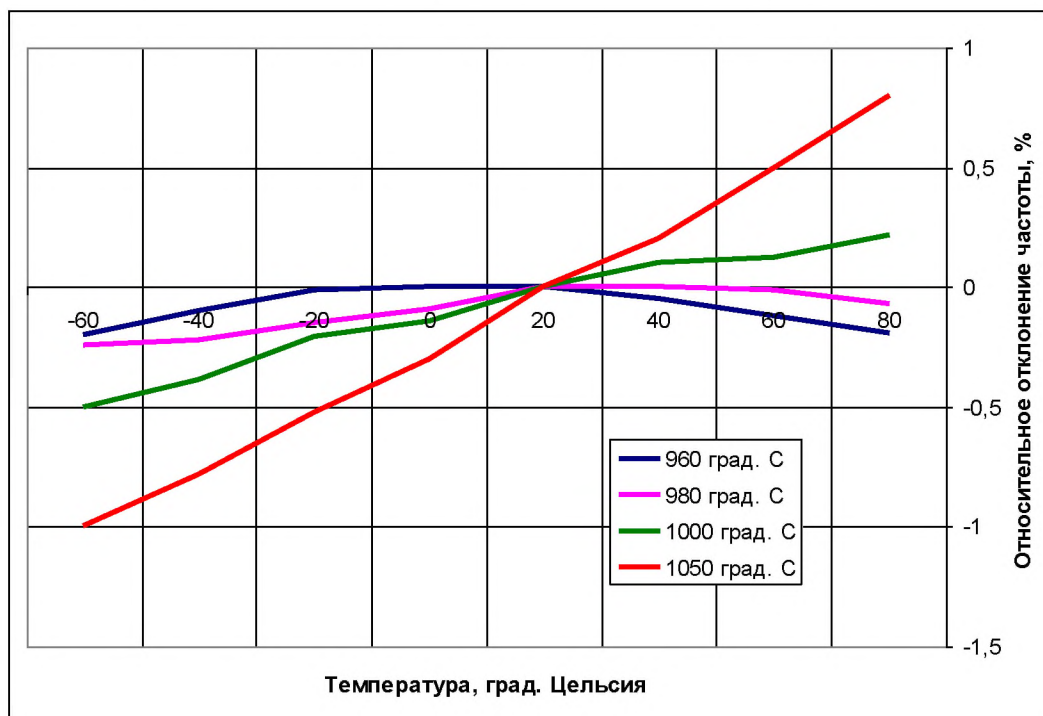


Рис.1.12. Температурные зависимости частоты планарной моды колебаний резонаторов из материала состава 3 в зависимости от температуры спекания

Изменять температурную зависимость частоты можно за счёт температурной зависимости модуля Юнга. Величина модуля Юнга и его температурная зависимость определяется в пьезокерамике, в основном, доменной структурой, которая, в свою очередь, определяется многими факторами.

Изменение направления хода температурной зависимости частоты планарной моды колебаний, как частный случай изменения параметров, может быть обусловлено изменениями состава пьезокерамики и (или) структуры, причём категория структуры в этом случае включает все её разновидности, микро и макро структуры. Изменение температуры спекания, например, может изменить содержание оксида свинца, что, в свою очередь, может привести к изменению соотношений  $Pb/Sr$  и  $Zr/Ti$  и структурным изменениям в локальных областях. Изменение границ области 1 (области 1а и 1б) может происходить в результате изменений ряда факторов, изменений

так называемых параметров входа. Это изменения включают флуктуации исходного сырья, изменения технологических параметров изготовления пьезокерамики, в первую очередь – режимов температурных обработок, включая газовую среду (пары окиси свинца и содержание кислорода), режимов поляризации и стабилизации параметров.

На практике для пьезоэлементов из пьезокерамики составов, расположенных на границе областей 1 и 2 и имеющих температурную зависимость резонансной частоты, подобную приведенной на рис.1.13 и достаточно большие значения ООЧ, значения ООЧ можно улучшить различными, определяемыми экспериментально, термообработками неполяризованной и (или) поляризованной керамики.

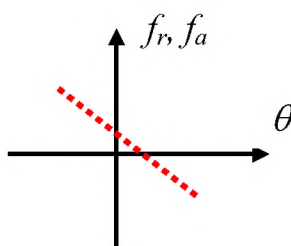


Рис.1.13. График температурной зависимости частот  $f_r$  планарных колебаний и  $f_a$  толщинных колебаний пьезокерамических резонаторов без учёта сегнетоэлектрических свойств

## Глава 2. Методики исследований и получения пьезокерамической керамики ЦТС

### 2.1. Методики исследования

Методы исследования пьезокерамики основаны на комплексе показателей, получаемых при электрических измерениях, механических испытаниях, химическом или спектральном анализе и др. При проведении исследовательских работ керамика проходит следующие этапы исследования: исследование характеристик состава материала, керамики и пьезокерамические элементы. К параметрам, характеризующим пьезокерамический материал и рассматриваемым в работе, отнесены: химический состав, диэлектрическая проницаемость, точка Кюри, температурная стабильность, относительный резонансный промежуток, рабочая температура, частотная постоянная. Для пьезокерамических элементов, а в некоторых случаях и устройств на их основе, кроме измеряемых частотных характеристик используют показатели, полученные расчётным путём [57–62, 64, 93–104].

#### 2.1.1. Методики измерения пьезоэлектрических и упругих характеристик

При измерении пьезоэлектрических и упругих характеристик пьезоматериала (пьезоэлементов) на предприятии используется распространённый метод резонанса – антирезонанса, где частоты резонанса и антирезонанса можно измерять с большой точностью и, исходя из которых рассчитываются пьезоэлектрические константы [104].

При расчётах используются следующие формулы:

$$d_{31} = k_{31} \cdot \sqrt{\varepsilon_{33}^T \cdot S_{11}^E}, \quad g_{31} = \frac{d_{31}}{\varepsilon_{33}^T}, \quad (2.1)$$

$$d_{33} = k_{33} \cdot \sqrt{\varepsilon_{33}^T \cdot S_{33}^E}, \quad g_{33} = \frac{d_{33}}{\varepsilon_{33}^T}, \quad (2.2)$$

$$d_{15} = k_{15} \cdot \sqrt{\varepsilon_{11}^T \cdot S_{15}^E}, \quad g_{15} = \frac{d_{15}}{\varepsilon_{11}^T}, \quad (2.3)$$

Коэффициенты электромеханической связи  $k_{ij}$  рассчитываются на основании измеренных значений резонансных  $f_r$  и антирезонансных  $f_a$  частот по формулам:

$$\frac{k_{31}^2}{1 - k_{31}^2} = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{f_a}{f_r} \cdot \operatorname{tg} \left( \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta f}{f_r} \right),$$

$$k_{33}^2 = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{f_a}{f_r} \cdot \operatorname{tg} \left( \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta f}{f_r} \right). \quad (2.4)$$

Коэффициент электромеханической связи сдвиговых колебаний  $k_{15}$  находится по измеренным значениям диэлектрической проницаемости свободного и зажатого пьезоэлемента из следующего соотношения:

$$\varepsilon_{11}^S = (1 - k_{15}^2) \cdot \varepsilon_{11}^T. \quad (2.5)$$

Компоненты упругой податливости  $S_{ij}$  определяются по формулам:

$$\frac{1}{S_{11}^E} = \frac{\pi^2 \cdot d^2 \cdot f_r^2 \cdot (1 - (\sigma^E)^2) \cdot \rho}{\eta_1}, \quad (2.6)$$

$$S_{11}^D = (1 - k_{31}^2) \cdot S_{11}^E, \quad (2.7)$$

$$\frac{1}{S_{33}^D} = 4 \cdot \rho \cdot f_r^2 \cdot l^2, \quad (2.8)$$

$$S_{33}^E = S_{33}^D \cdot (1 - k_{33}^2), \quad (2.9)$$

$$\frac{1}{S_{33}^D} = 4 \cdot \rho \cdot \left( \frac{f_{ri} \cdot t}{i} \right)^2, \quad \text{где } i = 1, 3, 5, \dots, \quad (2.10)$$

$$S_{55}^E = \frac{S_{55}^D}{1 - k_{15}^2}. \quad (2.11)$$

Здесь:

$\rho$  – плотность;

$l$  – длина пьезоэлемента (образца);



$t$  – толщина образца;  
 $d$  – диаметр образца;  
 $\sigma$  – коэффициент Пуансона;  
 $\eta_1$  – корень уравнения Бесселя;  
 $f_{ri}$  – частота  $i$ -й гармоники.

Коэффициент Пуансона определяется по формуле:

$$\sigma = \frac{5,33 - 1,86 \cdot \left(\frac{f_{r2}}{f_{r1}}\right)}{0,633 \cdot \left(\frac{f_{r2}}{f_{r1}}\right) - 0,2}. \quad (2.12)$$

Коэффициент связи  $k_p$  для радиальных колебаний диска определяется из следующего соотношения:

$$\frac{k_p}{1 - k_p^2} = \frac{\left(1 - \sigma^E\right) \cdot J_1 \cdot \left(\eta_1 \cdot \left(1 + \frac{\Delta f}{f_r}\right)\right) - \eta_1 \cdot \left(1 + \frac{\Delta f}{f_r}\right) \cdot J_0 \cdot \left(\eta_1 \cdot \left(1 + \frac{\Delta f}{f_r}\right)\right)}{\left(1 + \sigma^E\right) \cdot J_1 \cdot \left(\eta_1 \cdot \left(1 + \frac{\Delta f}{f_r}\right)\right)}, \quad (2.13)$$

где  $J_0$  – функция Бесселя первого рода и нулевого порядка;

$J_1$  – функция Бесселя первого рода и первого порядка;

$\eta_1$  – наименьший положительный корень для  $(1 + \sigma^E) \cdot J_1(\eta) = \eta \cdot J_0(\eta)$ .

Уравнение выведено для бесконечно тонкого диска. Для диска с конечной толщиной величина  $k_p$ , полученная из этого уравнения, выше фактической величины для данного материала. При отношении толщины к диаметру  $t/d \leq 0,1$  ошибка меньше 1%.

Для образца в форме диска пьезомодуль  $d_{31}$  определяется по формуле:

$$d_{31} = \frac{0,057 \cdot k_p}{r \cdot f_r} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon}{\rho}}, \quad (2.14)$$

где  $k_p$  – коэффициент связи;

$r$  – радиус диска;

$f_r$  – резонансная частота;

$\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость, измеренная на низкой частоте;

$\rho$  – плотность материала.

Для образцов в форме пластины (2.15) или стержня (2.16) при колебаниях вдоль максимального размера:

$$d_{ik} = \sqrt{\frac{\pi \cdot e \cdot \Delta \cdot f}{64 \cdot \rho \cdot l^2 \cdot f_r^3}}, \quad (2.15)$$

$$d_{ik} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{0,4 \cdot f}{\Delta f}}}. \quad (2.16)$$

Если направление оси поляризации совпадает с направлением колебаний, то определяются  $d_{33}$  и  $k_{33}$ , если колебания происходят перпендикулярно оси поляризации, то определяются  $d_{31}$  и  $k_{31}$ . В обоих случаях плоскости электродов перпендикулярны оси поляризации.

Величины  $d_{15}$  и  $k_{15}$  определяются по резонансным и антирезонансным частотам сдвиговых колебаний. Измерения частот производятся на образцах, у которых плоскости электродов параллельны оси поляризации. Расчёт производится по формулам:

$$d_{15} = k_{15} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_{11}^T}{4 \cdot t^2 \cdot f_r^2 \cdot \rho}}, \quad (2.17)$$

$$k_{15} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{8 \cdot f_r^2}{\pi^2 \cdot (f_a^2 - f_r^2)}}}. \quad (2.18)$$

Для определения резонансной  $f_r$  и антирезонансной  $f_a$  частоты измеряется частота минимального и максимального импеданса, которые (особенно при малой добротности) могут отличаться от резонансной и антирезонансной частоты. В этом случае нужно вводить поправку  $\Delta f$ :

$$\Delta f = (f_a - f_r) = \frac{f_n - f_m}{\sqrt{1 + \frac{4}{Q_M^2}}}. \quad (2.19)$$

Здесь:

$f_m$  и  $f_n$  – частоты минимального и максимального импедансов;

$Q_M$  – механическая добротность, определяемая по формуле:

$$Q_M = \frac{f_a^2 \cdot 10^{12}}{2 \cdot \pi \cdot R_k \cdot C_0 \cdot f_r \cdot (f_a^2 - f_r^2)}, \quad (2.20)$$

где  $C_0$  – статическая ёмкость, измеренная на частоте ниже основного резонанса.

### ***2.1.2. Методики исследования характеристик пьезоэлементов для устройств частотной селекции***

Основными параметрами-критериями годности пьезоэлементов для устройств частотной селекции (фильтры) принято считать ёмкость, значение угла диэлектрических потерь, резонансная и антирезонансная частоты и относительное отклонение частоты (расчётная величина) [5].

Измерение ёмкости и угла диэлектрических потерь производится на низкой частоте, например, на унифицированной установке, состоящей из моста для измерения ёмкости (например, цифровой измеритель ёмкости Е8-4) и диэлектрических потерь.

Измерение частотных характеристик в настоящее время существует множество многофункциональных анализаторов цепей, позволяющих осуществлять измерение нескольких величин в один этап. Подобные приборы позволяют выводить на экран измеренные величины, одновременно с рассчитанными, например, частоты резонанса и антирезонанса, добротность, полоса пропускания (для фильтра).

### ***2.1.3. Методики исследования характеристик пьезоэлементов для датчиков угловых скоростей***

Основными характеристиками датчиков, исследуемых в работе, являются масштабный коэффициент, дрейф нулевого сигнала и температурная стабильность [3].

Исследования данных параметров осуществляется общепринятыми методами. Так же как и в случае пьезоэлементов для фильтров у чувствительного элемента, он же биморфный пьезоэлемент, измеряются частотные характеристики и ёмкость. Параметры пьезоэлементов такие как диэлектрическая проницаемость, пьезомодули и другие измеряются на этапе биморфной пластины после её поляризации и старения, но до распиловки на отдельные пьезоэлементы (балочного типа).

Параметры датчика определяются уже на готовом изделии, в состав которого входит пьезокерамическое тело, электроника и соединительные элементы, на рабочем месте, блок-схема которого показана на рис. 2.1. На схеме использованы следующие обозначения:

А – поворотный стенд МПС-1;

А1 – поворотный стол;

А2 – термокамера;

А3 – блок «СТЕНД»;

А4 – блок «ТЕРМОКАМЕРА»;

А5 – испаритель с трубопроводом;

РС1 – персональный компьютер Р-III, 866MHz, 256MB с программным обеспечением (MPS1.exe);

ВР – испытуемый ГБП-1;

Д – сосуд с жидким азотом (Дьюар);

G1 – источник питания RYI-3003-3D;

P1 – цифровой осциллограф PCS 500A;

PV1 – вольтметр В7-34А;

PV2 – мультиметр М-830В;

РС2 – персональный компьютер Р-III, 866MHz, 256MB с программным обеспечением (Pc\_Lab2000se.exe, Расчет МК.xls).

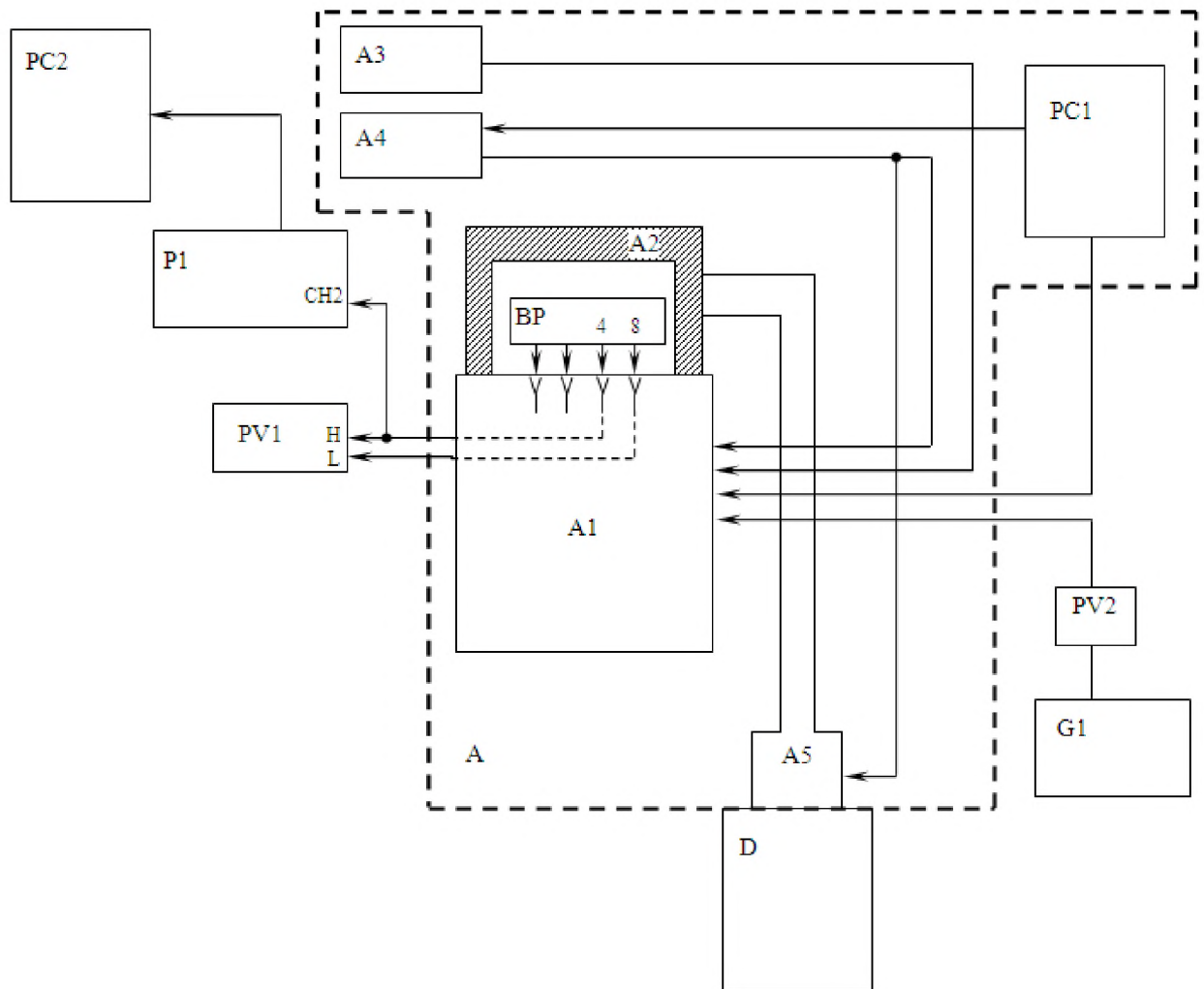


Рис. 2.1 Блок-схема рабочего места для проведения измерений датчиков (гироскопов)

### 2.1.3.1. Измерение нулевого сигнала

Измерение нулевого сигнала  $U_0$  проводят при помощи мультиметра Agilent 34401A при скорости поворотного станда, на который устанавливается датчик, равной нулю.

### 2.1.3.2. Измерение порога чувствительности

Измерение порога чувствительности проводят при помощи мультиметра Agilent 34401A. На поворотном станде при помощи вращающейся ручки устанавливают необходимую скорость вращения поворотного стола (в работе использовалось значение  $\omega=0,04$  град/с). Переключая тумблер переключения мотора в положение «право» или «лево» для запуска вращения поворотного стола по или против часовой стрелки,

фиксируют показание выходного сигнала на мультиметре. Тумблер переключения мотора переводят в положение «выкл» и записывают показание мультиметра. Разность показаний мультиметра при вращении станда и после характеризует величину изменения порога чувствительности (здесь значение не должно превышать 0,2 мВ).

### 2.1.3.3. Определение масштабного коэффициента

Измерения проводят при помощи мультиметра Agilent 34401A в соответствии с руководством по эксплуатации прибора. На поворотном столе устанавливают необходимую скорость вращения поворотного стола. Тумблер переключения мотора переводят в положение «право» для запуска вращения поворотного стола по часовой стрелке. Проводят измерение выходного напряжения  $U_i$  с помощью мультиметра. Тумблер переключения мотора переводят в положение «выкл». Повторяют действия для другого угла поворота, вычисляют разницу сигналов и масштабный коэффициент определяют по формуле:

$$MK_i = \left| \frac{U_i - U_0}{\omega_i} \times 1000 \left[ \frac{mB}{град/c} \right] \right|, \quad (2.21)$$

где  $i = -150, -100$ , при вращении по часовой стрелке,  $100$  и  $150$  при вращении против часовой стрелки (частный случай).

Масштабный коэффициент  $MП$  определяют как среднее значение масштабных коэффициентов по формуле:

$$MK = \frac{MK_{150} + MK_{100} + MK_{-100} + MK_{-150}}{4}. \quad (2.22)$$

### 2.1.3.4. Определение нелинейности выходной характеристики

Значение нелинейности определяют по формуле:

$$\delta L = \frac{|MK_{max} - MK|}{MK} \cdot 100\%, \quad (2.23)$$

где  $\delta L$  – нелинейность выходной характеристики;  $MK_{max} = \max\{MK_i\}$  – максимальное значение масштабных коэффициентов;  $MK$  – масштабный коэффициент МП.

Температурная стабильность параметров, как фильтров, так и датчиков определяется стабильностью пьезоматериала. Известно несколько путей улучшения температурной стабильности пьезокерамического материала, определяемые на этапе определения стехиометрического состава материала, синтеза, старения и др.

## 2.2. Получение керамики ЦТС

В настоящее время процесс получения пьезокерамического материала является отработанным и обеспечивает воспроизводимость изделий в крупносерийном производстве. Основные технологические операции производства пьезокерамического материала показаны на рис.2.2.



Рис.2.2. Маршрут изготовления пьезоматериала и устройств на его основе

Рассмотрим типовой технологический процесс от получения сырьевых компонентов до получения законченных изделий. На этапе каждой отдельной технологической операции формируются определенные свойства материалов, поэтому соблюдение и контроль технологического процесса играет значительную роль в производстве, и, с другой стороны, гибкость технологии позволяет варьировать свойства материалов, достигая требуемых характеристик для конкретных применений. На рис. 2.3 приведена операционная линия при изготовлении материалов системы ЦТС.

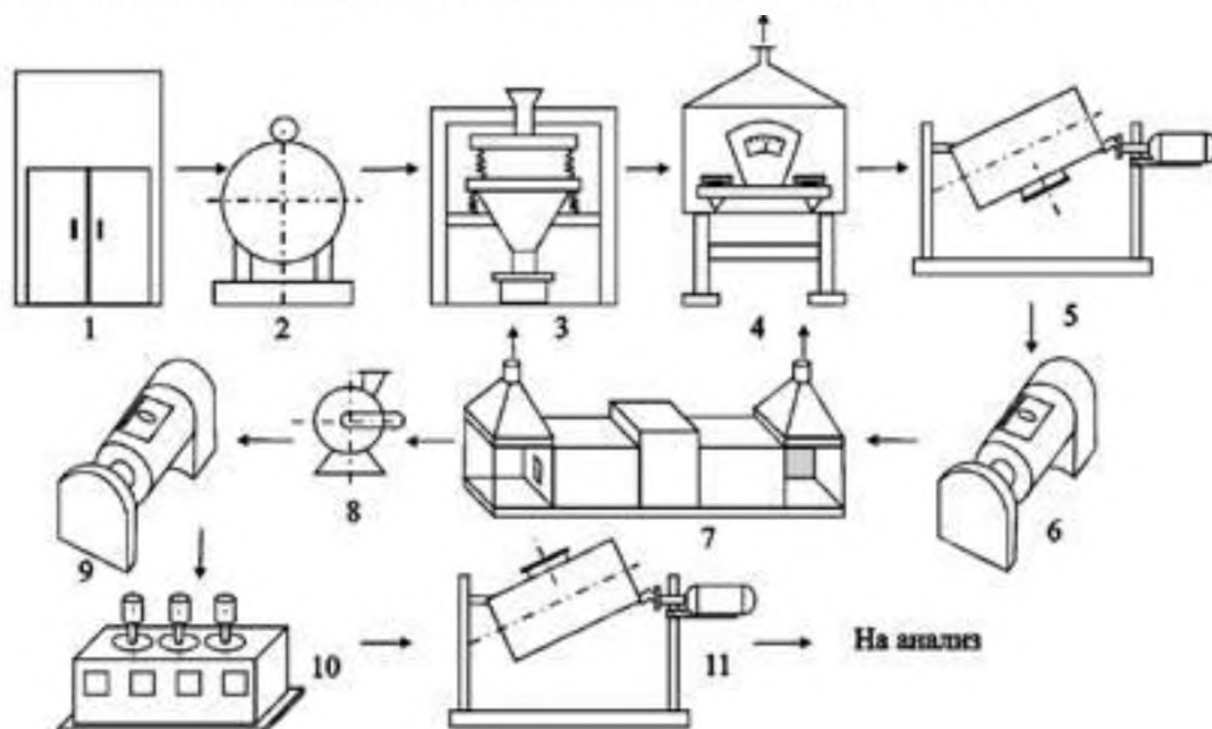


Рис. 2.3. Технологическая линия получения материалов ЦТС по керамической технологии: 1 – склад сырья; 2 – вакуумный сушильный шкаф; 3 – вибросито; 4 – весы; 5,11 – усреднители типа «пьяная бочка»; 6 – гуммированная вибромельница; 7 – туннельная печь; 8 – молотковая дробилка; 9 – вибромельница готового продукта; 10 – магнитный сепаратор

#### *Получение сырьевых компонентов*

При получении материалов с высокими электрофизическими свойствами качество исходного сырья, особенно титанового и циркониевого, имеет решающее значение состав исходных компонент [11]. Оптимальным вариантом сырья для пьезокерамики должны быть вещества с хорошо развитой поверхностью (размер частиц  $<5,0$  мкм), сравнительно чистые



(содержание примесей не более 0,1% масс.), полученные при сравнительно невысокой температуре или являющиеся низкотемпературными модификациями (если они существуют).

### *Контроль*

Дальнейшая подготовка выбранного сырья включает его сушку, просев, усреднение, анализ на содержание основного вещества. Каждая новая партия диоксида циркония или диоксида титана, поступившего в производство, подлежит проверке путём изготовления из них 3-х пробных партий выпускаемого материала со сдвинутыми против расчётного молярными соотношениями  $ZrO_2$  и  $TiO_2$  на 0,5% мол. Необходимость изготовления «пробников» вызвана тем, что при анализе диоксида циркония и диоксида титана возможна ошибка в определении основного вещества. Электрофизические свойства материалов ЦТС очень чувствительны к молярному соотношению  $ZrO_2/TiO_2$ , т.е. зависят от положения состава в морфотропной области.

Для обнаружения примесей обычно применяют спектрограф. Дисперсность материала определяется с помощью прибора ПСХ для определения удельной поверхности измельченных материалов (удельной поверхностью называется поверхность, которой обладает 1 г материала). Принцип действия приборов ПСХ основан на зависимости воздухопроницаемости слоя порошка от величины его удельной поверхности. Для керамики дисперсность должна быть в диапазоне 3500-4500  $см^2/г$ . Различная дисперсность исходных компонентов при их различной твёрдости приводит к неодинаковой степени помола материалов и в результате к неполному протеканию реакции при синтезе [104].

На пробных партиях проверяются электрофизические параметры полученного материала. Сырьё может быть применено в производстве только после получения положительных результатов хотя бы на одной из пробных партий.

### *Расчёт шихты*

Шихта для изготовления пьезокерамического материала составляется из исходных сырьевых компонентов в соотношении, которое определяется пересчётом молярных в весовые проценты с учётом содержания основного вещества в каждом компоненте.

Расчёт шихты – важнейшая операция в технологии керамики. Если расчёт шихты и взвешивание проведены грубо, то проведение следующих операций, с какой бы то ни было повышенной точностью, окажется бесполезным.

### *Помол, смешивание шихты*

В технологической схеме предусмотрено предварительное смешение в усреднителе и помол-смешение в гуммированной вибромельнице для смешения компонент шихты до высокой степени однородности и разрушить конгломераты, т.е. достичь наибольшего контакта между составляющими компонентами. Наиболее точный контроль качества смешения даёт радиоактивационный метод, а также спектральный и рентгеноспектральный анализы. Когда число компонентов больше двух, то контроль качества смешения можно проводить по какому-нибудь одному компоненту, содержащемуся в смеси в наименьшем количестве.

Для смешивания небольших лабораторных партий шихты используют малогабаритные шаровые мельницы и АВС. Для них имеются керамические барабаны внешним диаметром 90, 120, 150, 180, 210, 240 и 360 мм. Стенд с шаровыми мельницами имеет устройство для плавной регулировки частоты вращения. В барабан загружают в необходимом количестве исходные компоненты, воду, шары, и при вращении происходит смешивание и измельчение. При этом эффективность процессов зависит от числа оборотов барабана, размера и массы шаров, а также количества загруженной шихты.

Во время вращения барабана шары ударяются о его внутренние стенки, сталкиваются между собой. При этом происходит истирание внутренней поверхности и шаров, что приводит к загрязнению шихты. Так как шары

истираются сильнее, чем стенки барабана, то для уменьшения загрязнения необходимо применять шары повышенной износостойкости, предпочтительнее агатовые.

Для промышленных производств смешивание производят в крупногабаритных шаровых мельницах продолжительностью более 10 часов.

Качество шихты (однородность, дефектность, активность) может существенно влиять на технологические параметры синтеза и, как следствие, на качество готового материала.

#### *Синтез материалов*

Существуют различные методы синтеза пьезоматериалов. В работе рассмотрен метод синтеза, называемый твёрдофазной реакцией. Данный метод в настоящее время является основным промышленным методом синтеза фаз со структурой типа перовскита и определяется взаимодействием твердых фаз при повышенных температурах.

В этом случае процесс синтеза можно условно разделить на три этапа: изготовление смеси порошков, обеспечивающей проведение процесса формирования фазы заданного состава (дозирование, смешение, активация компонентов, формирование реакционной зоны – брикетирование); программируемый обжиг прессзаготовок; помол продукта синтеза и активация порошка сегнетоэлектрической фазы. В качестве составляющих исходного сырья используются оксиды, карбонаты, оксалаты и другие соли элементов, катионы которых входят в состав целевого продукта. Обжиг прессзаготовок может быть одностадийным (до 100 часов при температурах 800-1200 °С) или многостадийным: обжиг прессзаготовок проводится при 650÷900 °С с шагом 50÷100 °С (время изотермической выдержки при каждой температуре от 1 до 5 часов). В последнем варианте по окончании каждой промежуточной стадии осуществляется помол продукта реакции и его подготовка к последующей стадии. Недостатками данного метода является нарушение состава и строения продуктов синтеза.

В данной работе применялся технологический процесс, где синтез порошков исходного сырья проводился следующим образом. После смешивания шихту в виде порошка или гранул подвергают предварительной термообработке при температуре  $600\div 900$  °С. Эта операция преследует следующие цели: удаление воды и любые летучие примеси; осуществление термохимической реакции между компонентами получаемого продукта – окисями, ведущей к образованию желаемого твёрдого раствора; получение однородного поликристаллического порошка твёрдого раствора; обеспечение уменьшения объёмной усадки при спекании.

В результате реакции уменьшается объёмная усадка при окончательном обжиге.

Механизм процесса синтеза представляет собой диффузию атомов исходных компонент через слой продуктов реакции; скорость процесса пропорциональна эффективному коэффициенту диффузии, увеличивающемуся с повышением температуры, и обратно пропорциональна квадрату размера частиц. В идеальном случае температуру предварительной обработки выбирают достаточно высокой, чтобы реакция прошла полностью, но и достаточно низкой, чтобы не затруднялось последующее измельчение.

Для выбора оптимального режима синтеза и исследования влияния различных технологических факторов на механизм и кинетику синтеза шихты целесообразно пользоваться результатами термографического анализа смеси сырьевых компонентов (шихты). На термограммах процесс синтеза проявляется в виде экзотермического эффекта, что позволяет легко определить температурный интервал синтеза, а по величине площади и остроте пика судить об интенсивности процесса. Процессы дегидратации и термического разложения с выделением газов заметны на термограммах и указывают температурный интервал, в котором обжиг следует вести с замедленной скоростью, чтобы дать возможность полностью пройти этим процессам. Кривая усадки материалов отражает кинетику синтеза и позволяет обнаружить все объёмные изменения.

Составы пьезокерамических материалов обладают различной степенью сложности и, это, в значительной мере, предопределяет особенности процессов их синтеза. Температура синтеза многокомпонентных систем зависит от вида модифицирующих добавок. Чем выше «сегнетожесткость» пьезокерамического материала, тем ниже температура синтеза. В случае материалов системы ЦТС температуру следует поддерживать достаточно низкой, чтобы предотвратить потери летучего компонента свинца.

Оптимальные условия синтеза можно достичь, во-первых, за счёт оптимизации практически всех предшествующих стадий многофакторного технологического процесса: стабилизацией состава и физико-химического состояния сырьевых материалов, повышения однородности и активности шихты, зависящей от дисперсности порошка и концентрации дефектов кристаллической решетки частиц. И, во-вторых, за счёт интенсификации собственно процесса синтеза, заключающейся в выборе способа подготовки шихты (в виде порошка, брикетов, гранул), определении загрузки, в выборе и правильной реализации температурно-временного режима, аппаратного оформления и т.д.

#### *Измельчение*

Основной целью измельчения является создание поверхности, требуемой для полного прохождения процесса спекания и достаточно высокой активности, чтобы повысить скорость гетерогенных процессов. Способность твёрдых тел сопротивляться деформации и разрушению под действием внешних сил определяет их механические свойства: прочность, пластичность, вязкость, упругость. Механические свойства твёрдых тел связаны с их строением (структурой), в понятие которого следует включать распределение в нём дефектов различного рода. Эти дефекты непрерывно развиваются при деформации твёрдого тела внешними силами. Тонкое измельчение увеличивает активность порошков в результате, как уменьшения размеров частиц, так и деформации кристаллической решетки.

Синтезированный пьезокерамический материал сначала дробят при помощи прессы, щёковой дробилки, бегунов. Затем, пропустив через сито, порошок загружают в шаровую мельницу. Пресс действует как ступка с пестиком. В щёковой дробилке материал раздавливается подвижной и неподвижной стальными плитами. В высокоскоростной роторной дробилке измельчение осуществляется ударами вращающихся бит по материалу, находящемуся на отраженной плите. Раздробленный материал пропускают через сито с размером отверстия  $0,7 \div 0,9$  мм для отделения крупных частиц, которые ухудшают эффективность тонкого измельчения.

В связи с намолом железа в вибромельнице материал после измельчения подвергается магнитной сепарации на электромагнитном сепараторе ЭМС-2 или каком-либо другом, обеспечивающим напряженность  $>5000$  Э. Проверка степени очистки материала от железа осуществляется ручным магнитом  $800 \div 900$  Э. При наличии магнитных примесей материал подвергают сепарации повторно. После сепарации материал окончательно усредняют, аттестуют, готовят к отправке или передают на участок по изготовлению изделий.

В случае измельчения в технологии пьезокерамических материалов имеет место увеличение удельной поверхности измельчаемых материалов и их реакционной способности. Измельчение (повышение удельной поверхности) при смешении исходного сырья может приводить к уменьшению температуры синтеза.

#### *Прессование заготовок*

Формообразование заготовок перед спеканием для изготовления пьезокерамических пластин осуществлялось с применением механического давления полусухим прессованием заготовок в пресс-формы. Большие объёмы пресспорошков для прессования изготавливают распылительной сушкой, когда измельченный порошок синтезированного материала смешивают с водой и органическим связующим и полученный шликер разбрызгивают в противотоке горячего воздуха; за время полета капли из неё

испаряется вода и получаются сферические гранулы, достаточно однородные и обладающие хорошими текучестью и прессуемостью.

Прессование заготовок является высокопроизводительным способом оформления полуфабриката, обеспечивающим получение качественной керамики: правильность формы заготовок и их размеры определяются пресс-формой. Размеры керамических заготовок учитывают припуск на шлифовку после обжига. Для получения нормальной запрессовки объем пресс-порошка должен превышать объем больше чем в 2 раза объем запрессованной заготовки. Это учитывается в конструкции пресс-формы. Важным технологическим фактором является величина удельного давления прессования, правильному выбору которого придают большое значение, так как от него зависит плотность и прочность прессованной заготовки. Величина удельного давления при прессовании находится в пределах  $800 \div 2000 \text{ кг/см}^2$ , которая уточняется для каждого случая отдельно.

Основной технологической проблемой на операции прессования является трудность достижения однородности толщины прессованной заготовки. Эта неоднородность может достигать 1 мм.

#### *Обжиг*

Практической целью обжига является достижение определенного уровня требуемых свойств, формирующихся в процессе нагрева исходного порошкового тела. В процессе обжига происходит спекание керамики. Основными параметрами являются температура, скорость нагревания и охлаждения в процессе обжига заготовок.

Сформированные заготовки помещают в капсулы в засыпку, которая не реагирует с компонентами заготовки. Капсулы загружают в печь.

#### *Распиловка заготовок на блоки*

Далее технология изготовления пьезоэлементов отличается для пьезоэлементов толщиной 0,30 мм и для пьезоэлементов толщиной 0,50 мм.

#### *Распиловка блоков на пластины для пьезоэлементов $t = 0,30 \text{ мм}$ .*

Блоки распиливаются на пластины размером  $20 \times 20 \times 0,30 \text{ мм}$ .

### *Шлифовка пьезоэлементов в размер*

Пластины подвергаются двухстороннему шлифованию, при необходимости, для получения заданной толщины пьезоэлемента, с учётом толщины электродов.

### *Нанесение электродов*

Операции металлизации определяют емкость резонаторов и величину резонансного промежутка  $\Delta f = f_a - f_r$ , где  $f_r$  и  $f_a$  – частоты резонанса и антирезонанса.

На пластины наносится серебряная паста по двум сторонам.

### *Вжигание пасты*

После нанесения пасты образцы сушат при  $t=200\div 350$  С, а затем вжигают пасту в керамику – в диапазоне  $620\div 800$  С. Вжигание производят в атмосфере воздуха в камерных или туннельных печах, воженное серебро имеет толщину, как правило от 6 до 12 мкм.

Технологический процесс изготовления элементов для устройств частотной селекции и преобразователей отличается. Рассмотрим отдельно данные операции.

## ***1) Изготовление пьезоэлементов для устройств частотной селекции***

### *Распиловка пластин на пьезоэлементы 4,0×4,0×0,30мм*

Пластины собираются в столбик по 10-20 шт. Сборка осуществляется при помощи нанесения между каждой пластины слоя менделеевской замазки, либо любого другого клея схожего по составу. Далее, полученная «многослойка» распиливается на столбики в соответствии с чертежом. «Многослойные» столбики помещаются в спирто-нефрасовый раствор, и проводится процесс расклейки с последующей прокалкой при температуре 120 °С в течение 8 ч.

### *Настройка частоты (создание дополнительных пропилов) резонаторов*

Данная операция – настройка частоты, или создание дополнительных пропилов, необходима для устранения геометрических погрешностей



допущенных при распиловке. В виду не идеальности процесса распиловки блоков на пьезоэлементы, амплитудно-частотная характеристика может иметь нежелательные резонансы в рабочем диапазоне частот, кроме того, резонансная  $f_p$ , антирезонансная  $f_a$  частоты могут иметь отклонения превышающие допустимые [6, 14].

Операция настройки частоты – задание определенных значений частот  $f_r$  и  $f_a$  – заключается в изменении размеров пьезоэлементов (резонаторов) путём механической обработки, чем меньше размеры, тем больше значения частот резонанса и антирезонанса первой моды планарных колебаний. После изготовления геометрия резонаторов отличается от идеальной, имеют место неоднородности пьезокерамического твёрдого тела и электродов пьезоэлементов. Нарушение симметрии резонаторов обуславливает возникновение нежелательных резонансов, искажающих амплитудно-частотные характеристики резонаторов и фильтров на их основе. Определение допустимых отклонений от симметрии, т.е. решение допусковых технологических задач, осуществляется математическим вычислением необходимого значения глубины пропила.

#### *Размывка «многослойных» столбиков*

«Многослойные» столбики помещаются в спирто-нефрасовый раствор, и проводится процесс расклейки с последующей прокалкой при температуре 120 °С в течение 8 ч.

#### *Поляризация*

Поляризация осуществляется в установке ПСВ-2 в сжатом воздухе, при приложении сильного электрического поля к металлизированным поверхностям пьезоэлементов. Режимы поляризации являются типовыми и зависят от необходимого резонансного промежутка.

#### *Термотренировка*

Обязательным процессом после поляризации является термотренировка, в зависимости от того, какое ООЧ имеют пьезоэлементы

устанавливают температуру и длительность термотренировки. Типовой режим для пьезоэлементов из пьезоматериала ЦТС-40 – 120 °С 8 ч.

Не редко получается увеличенный резонансный промежуток, в этом случае режим термотренировки может быть увеличен до температуры, близкой к точке Кюри 200÷220 °С, продолжительность процесса также увеличивается.

#### *Измерение*

Проводится процесс измерения параметров пьезоэлементов и отбраковка не годных изделий.

#### *Распиловка блоков на пластины для пьезоэлементов $t = 0,50$ мм*

Пьезокерамические блоки распиливаются на стержни размером 4,0×4,0×20,0 мм.

#### *Настройка частоты (создание дополнительных пропилов) резонаторов*

Процесс аналогичен первому случаю.

#### *Распиловка блоков на пьезоэлементы 4,0×4,0×0,5 мм*

Стержни распиливаются на пьезоэлементы 4,0×4,0×0,5 мм.

#### *Шлифовка пьезоэлементов в размер*

При необходимости пьезоэлементы подвергаются двухстороннему шлифованию, для получения заданной толщины пьезоэлемента, с учётом толщины электродов.

#### *Нанесение электродов и вжигание серебряной пасты*

Процесс аналогичен для первого типа пьезоэлементов, с одним отличием – в первом случае электрод наносится на всю поверхности пьезоэлемента, в этом случае – пятно металлизации имеет размер 2,0×2,0 мм, и наносится через фотошаблон.

Вжигание пасты аналогично первому случаю.

#### *Поляризация и термотренировка*

Аналогично первому случаю.

Далее пьезоэлементы проходят сортировку и передаются на операции комплектации  $n$ -звенного фильтра либо на операцию сборки резонатора или дискриминатора.

### *Старение*

Пьезокерамические элементы имеют свойство значительно изменять пьезоэлектрические и диэлектрические свойства при временном и температурном старении. Поэтому в технологическом процессе изготовления элементов необходимо предусматривать процесс стабилизации их свойств. Старение связано с уменьшением остаточной поляризации, что обусловлено изменением доменной структуры материала, релаксацией структурных дефектов, распадом твёрдых растворов, изменением валентности компонентов. Наибольший уход параметров пьезокерамики наблюдается на первом году после её поляризации. Наименьшее старение наблюдается у пьезокерамики системы ЦТС, наибольшее – у керамики системы титаната бария. Старение пьезокерамики приводит к медленному уменьшению диэлектрической проницаемости, пьезомодуля  $d_{31}$  и коэффициента электромеханической связи  $k_p$ , а механическая добротность  $Q_m$  возрастает.

### ***2) Изготовление пьезоэлементов для датчиков угловых скоростей***

В качестве чувствительного элемента датчик используется биморфная пластина. Биморфная пластина изготавливается при помощи склеивания пьезокерамических пластин, либо их спекании. Биморфы распиливаются в необходимый размер и далее каждый биморфный чувствительный элемент подвергается настройке параметров и передаётся на сборку конечного изделия [78].

#### *Измерение пьезокерамических пластин перед спеканием*

Пластины размером  $24 \times 24 \times 0,5$  мм проходят входной контроль: измеряют геометрические размеры с помощью микрометра Micron IP54, погрешность измерений составляет 1%, визуально определяют равномерность распределения серебра на поверхности, на наличие сколов, трещин или пор. Проводят измерения электрофизических параметров  $f_p$ ,  $f_a$ ,

$\Delta f$ ,  $b$ ,  $C_0$ ,  $tg\delta$  на анализаторе цепей, обеспечивающим точность измерения, погрешность измерений – 5%.

#### Формирование биморфной пластины

Склейку или спекание осуществляют с пластинами близкими по значению параметром  $g_{31}$ . Который вычисляется, с учётом приближений и в соответствии с ОСТ 11 0444-87 для биморфной пластины, следующим образом.

$$\left\{ \begin{array}{l} d_{31} = \varepsilon_{33}^T g_{31} \\ g_{31} = d_{31} \beta_{33}^T = d_{31} \frac{1}{\varepsilon_{33}^T} \\ d_{31} = \frac{1.6 \cdot 10^{-6}}{\sqrt{\rho} f_p l} \sqrt{\frac{\varepsilon_{33}^T}{\varepsilon_0} \cdot \frac{\Delta f / \rho}{1 + 1.45 \cdot \Delta f / f_p}} \end{array} \right. \rightarrow g_{31} = \frac{\Delta f}{f_p \cdot C_0} = \left[ \frac{10^5 \text{ кГц}}{\text{кГц} \cdot n\Phi} \right]$$

Экспериментально вычисленные значения  $g_{31}$  приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Пример рассчитанных значений  $g_{31}$

№ пластины	№1	№2	№3	№4	№5
Значение g	0,8316	0,9038	0,9562	0,8923	0,9028

Для формирования биморфной пластины наиболее подходят пластины с номерами 2 и 5, а диапазон допустимых значений  $g$  от 0,8 до 1,0. Отбраковки на этом этапе нет.

После входного контроля две пластины склеивают, либо спекают при высокой температуре, в биморф. Клей ухудшает измеряемые характеристики биморфа  $f_p$ ,  $f_a$ ,  $\Delta f$ ,  $b$ ,  $C$ ,  $tg\delta$  и при температурных испытаниях не выдерживает высоких температур (более +40°C). Поэтому предпочтительнее использовать спекание в качестве соединения двух пластин.

В настоящее время на предприятии АО «НИИ «Элпа» освоено производство литья пьезокерамической плёнки, что позволяет исключить появление внутренних дефектов и сократить трудоёмкость процесса.

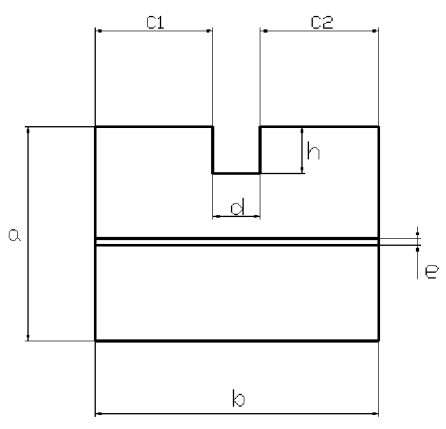
*Распиловка биморфных пластин на балочные элементы*

Распиловка осуществляется на установке типа ESEC DICING SAW 8003 с целью формирования геометрии биморфного элемента 20×1,0×1,0 мм. Стремясь к максимальной точности от элемента к элементу.

*Измерение геометрии и электрических параметров биморфных п/э.*

Измерение геометрических параметров биморфного пьезоэлемента, таких как длина, ширина, глубина пропила и других (пример приведён в таблице 2.2), осуществляется при помощи измерительного микроскопа.

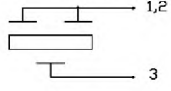
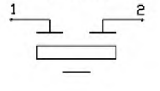
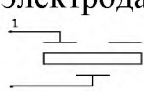
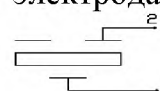
Таблица 2.2 – Геометрические параметры биморфного пьезоэлемента

Параметр	$a$ , мкм	$b$ , мкм	$c_1$ , мкм	$c_2$ , мкм	$d$ , мкм	$h$ , мкм	$e$ , мкм
	1000,0	990,0	450,0	450,0	90,0	60,0	1,0
	-	-	-	-	-	-	-
	1020,0	1000,0	460,0	460,0	100,0	70,0	5,0

*Контроль электрофизических параметров биморфного элемента*

Измерение параметров биморфного пьезоэлемента: резонансной и антирезонансной частоты, относительный резонансный промежуток, ёмкость для различных видов включений проводится на стенде для исследования и измерения параметров пьезоэлементов по методикам, описанным в ОСТ 11 0444-87.

Таблица 2.3 – Электрофизические параметры биморфного балочного элемента

Параметр	Симметричная мода 	Антисимметричная мода 	Включение левого электрода 	Включение правого электрода 
$f_p$ , кГц	8,40-8,70	8,30-8,40	8,40-8,60	8,50-8,70
$f_a$ , кГц	8,50-8,80	8,45-8,60	8,50-8,80	8,60-8,80
$C_0$ , пФ	190,0-196,0	100,0-120,0	125,0-145,0	125,0-145,0
$\delta f$ , Гц	$\delta f = f_{pas} - f_{ps} = 10-30$			

#### *Монтаж балочного элемента в подвесы*

При сборке чувствительного элемента биморфный балочный элемент крепится на подвесы, которые изготавливаются из бериллиевой бронзы (БрБ2) путём химического травления. Травление является прецизионным, так как необходимо, чтобы размеры поддерживающих конструкций были очень точными для достижения лучших частотных характеристик биморфного элемента и минимальных воздействий со стороны подвесов.

Далее биморфный элемент, соединённый с подвесами крепится на плату методом пайки, таким образом, что ножки поддерживающей конструкции припаиваются к сигнальным выводам платы, количество припоя на одну ножку соответствует  $m=0,05$  мг.

#### *Измерение выходных характеристики датчика угловых скоростей*

Измерение фазы и амплитуды биморфного чувствительного элемента – операция контроля «геометрии биморфных элементов». Измерение фазы и амплитуды (рис. 2.4), необходимое для анализа и дальнейшей настройки параметров биморфного чувствительного элемента, проводят на приборе Velleman PCS500, который подключён к персональному компьютеру, где погрешность измерений составляет 0,1%.

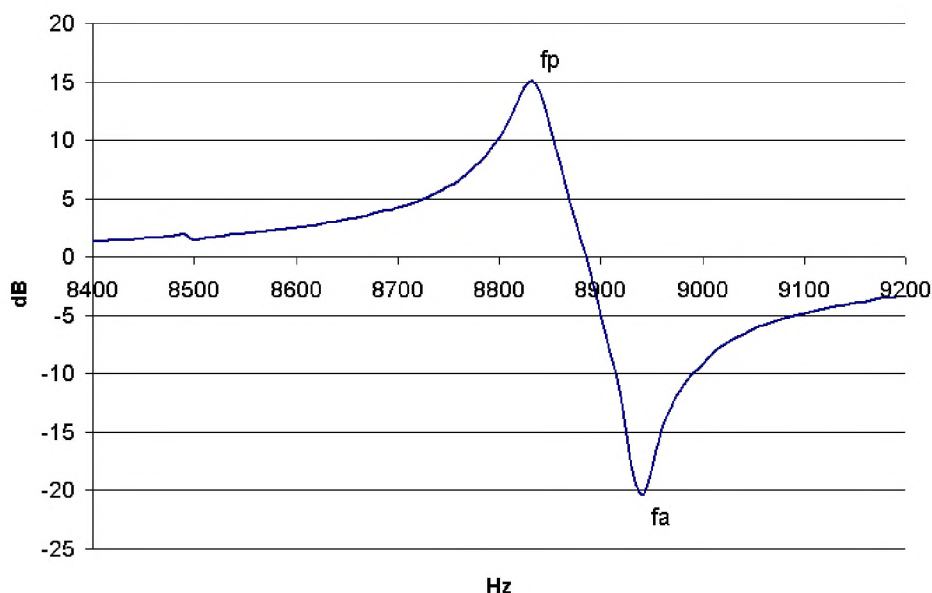


Рис. 2.4. Зависимость амплитуды от частоты

#### *Настройка биморфного чувствительного элемента*

Производится с целью снижения частот колебаний по осям до минимума.

Так как биморфный пьезоэлемент имеет некоторую асимметрию электрических и геометрических параметров каждого электрода, то, внося дополнительные пропилы (рис.2.5), при помощи лазера, электроды становятся симметричными по отношению друг к другу по электрическим параметрам, при этом изменяется жёсткость, площадь электрода и масса пьезоэлемента в целом.

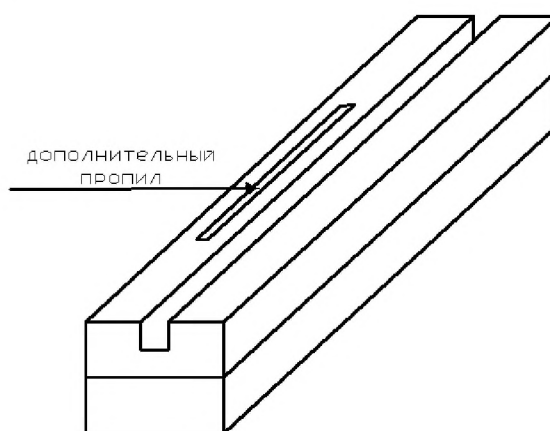


Рис. 2.5. Расположение дополнительного пропила при настройке биморфного чувствительного элемента

### *Сборка и герметизация датчика*

Проводится в соответствии со сборочным чертежом.

### *Измерение параметров датчика угловых скоростей*

Для проведения испытаний при постоянной измеряемой угловой скорости в диапазоне температур от  $-60$  до  $+90^{\circ}\text{C}$ , используется поворотный стенд, обеспечивающий вращение, и термокамера с управлением от персонального компьютера.

Для охлаждения в термокамере используется жидкий азот. Термокамера позволяет обеспечивать необходимую температуру внутри камеры, при температуре окружающей среды воздуха  $+20^{\circ}\text{C}$  и нормальной влажности. Уход электрофизических параметров гироскопа –  $f_p$ ,  $f_a$ ,  $\Delta f$ ,  $b$ ,  $C$ ,  $tg\delta$  находится в допустимых пределах погрешности  $\delta = \pm 10\%$ .

Для измерения уровня нулевого сигнала и масштабного коэффициента датчика угловых применяется поворотный стенд с установленным на его столе приспособлением, имитирующим собственное вращение носителя, на котором закреплён испытуемый прибор, имитатор собственного вращения носителя управляется от персонального компьютера.



## **Постановка задачи**

Как показано в литературном обзоре и в описании технологических процессов получения пьезоэлектрической керамики, физические свойства пьезоэлементов, используемых в качестве рабочих элементов существенным образом зависят не только от состава шихты, но и от технологических операций. Таким образом, технологические операции в производстве пьезокерамических элементов формируют конечные свойства изделий, причём вклад каждой операции в формирование окончательных характеристик материалов различен, а сам процесс получения требуемых свойств является сложной комплексной задачей. Это означает, что для получения пьезоэлектрических материалов с повышенной температурной стабильностью параметров наибольшее внимание необходимо уделять операциям синтеза, спекания и старения.

В связи с этим, актуальным является не абстрактное исследование свойств пьезоэлементов при различных температурах, а установление влияния различных режимов вышеуказанных технологических операций на формирование свойств материалов и их температурной стабильности.

### Глава 3. Расчёт пьезоэлектрических параметров для элементов фильтра

Пьезокерамические фильтры для частотного диапазона 450÷500 кГц характеризуются большим набором параметров: ширина полосы пропускания по уровню 6 дБ от 3 до 40 кГц, хорошая температурная стабильность, низкие значения группового времени задерживания и малые объемы и др. Полосовые фильтры промежуточной частоты, как правило, собирают из дискретных пьезоэлементов квадратного или круглого сечения и могут быть реализованы по следующим схемам: лестничным (Г-образной (рис.3.1а), Т-образной (рис.3.1б), П-образной (рис.3.1в)) [1].

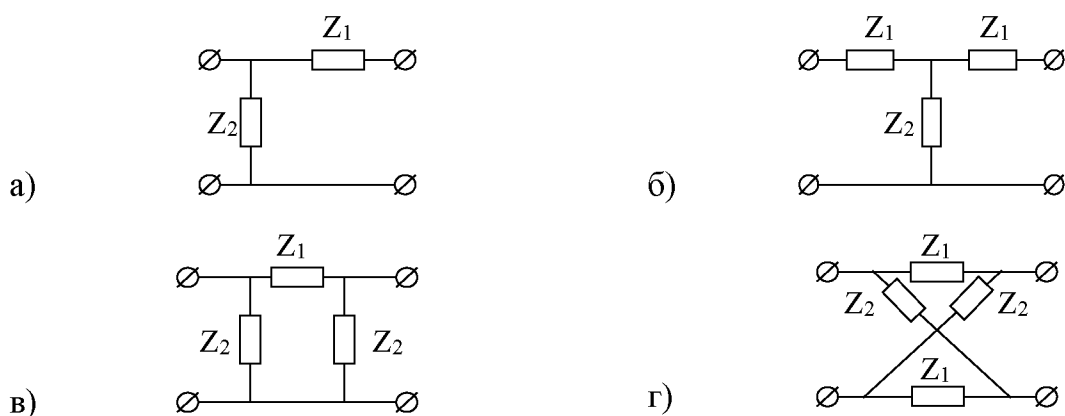


Рис. 3.1. Схемы замещения полосовых фильтров. а) фильтр нижних частот; б) фильтр высоких частот; в) полосовой фильтр; г) режекторный фильтр.

Амплитудно-частотная характеристика полосового фильтра изображена на рис.3.2. На рисунке использованы следующие обозначения:

$A_{\min}$  – минимальное вносимое затухание фильтра, потери вносимые фильтром;

$a_{\max}$  – максимальное вносимое затухание фильтра;

$\Delta a$  – неравномерность затухания фильтра (разность между максимальным и минимальным вносимым затуханием в полосе пропускания фильтра);

$a_1$  – нижний уровень относительного затухания фильтра;

$a_2$  – верхний уровень относительного затухания фильтра;

$a_{cap}$  – гарантированное затухание, ослабление за полосой пропускания;  
 $a_{mn}$  – относительное затухание в побочной полосе пропускания фильтра;  
 $a_{nep}$  – затухание передачи фильтра;  
 $f_{cp}$  – средняя частота полосы пропускания фильтра;  
 $f_{ном}$  – номинальная частота фильтра (частота фильтра, установленная в нормативно-технической документации);  
 $f_{c1}, f_{c2}$  – частоты среза по первому заданному уровню (3 дБ, 6 дБ);  
 $f_{c3}, f_{c4}$  – частоты среза по второму заданному уровню (20,30,40 дБ);  
 $f_{c5}, f_{c6}$  – нижняя и верхняя частоты среза полосы задерживания фильтра;  
 $f_{\infty 2}, f_{\infty 1}$  – полюса характеристики затухания фильтра (частоты, на которых затухание фильтра в полосе задерживания достигает максимума);  
 $\Delta f_1 = f_{c2} - f_{c1}$  – полоса пропускания по первому уровню;  
 $\Delta f_2 = f_{c4} - f_{c3}$  – полоса пропускания по второму уровню;  
 $\Delta f_3, \Delta f_4$  – ширины нижней и верхней полос задерживания фильтра;  
 $\Delta f_{mn}$  – побочная полоса пропускания фильтра;  
 $k_{\Delta f_2 / \Delta f_1}$  – коэффициент прямоугольности фильтра, определяемый отношением полос пропускания по второму и первому уровням [1, 16].

Пьезоэлектрический элемент или резонатор можно определить как колебательную систему с резко выраженными резонансными свойствами, обусловленными совпадением частот электрического сигнала с частотой собственных механических колебаний. Резонатор работает на частотах, которые совпадают с частотой собственных механических колебаний.

При изготовлении пьезоэлементов возможны различные механические повреждения в виде сколов, пор, трещин, которые образуются на протяжении всего технологического процесса [16]. Подобные повреждения выражаются в появлении нежелательных дополнительных резонансных всплесков на частотной характеристике элемента. При влиянии внешних факторов, в том числе и температуры, эти всплески могут увеличиваться и сдвигать рабочую

частоту, т.е. вносить значительный вклад в ухудшение рабочих характеристик устройства.

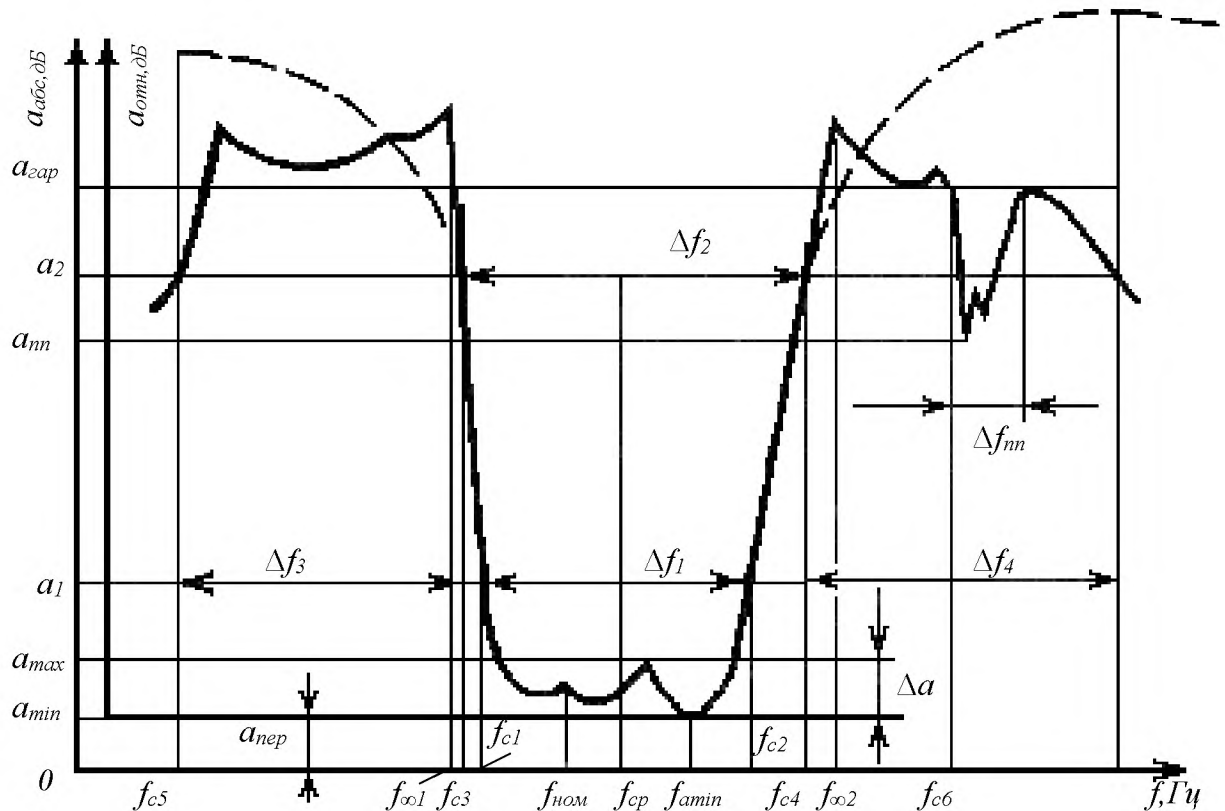


Рис.3.2. Типичная амплитудно-частотная характеристика полосового фильтра

Для аналитических расчётов круглых резонаторов используют цилиндрические координаты  $r$ ,  $\theta$  и  $z$ , которые связаны с декартовыми координатами следующим образом:  $x_1 = x = r \cos(\theta)$ ,  $x_2 = y = r \sin(\theta)$ ,  $x_3 = z$ . Ось 3 ( $Z$ ), как правило, совмещают с осью поляризации.

Компоненты тензора механических напряжений, выраженные в цилиндрических координатах, связаны с компонентами тензора в прямолинейных координатах формулами:

$$\begin{aligned}
 T_{rr} &= \cos^2(\theta)T_{11} + 2\sin(\theta)\cos(\theta)T_{12} + \sin^2(\theta)T_{22}; \\
 T_{\theta\theta} &= \sin^2(\theta)T_{11} - 2\sin(\theta)\cos(\theta)T_{12} + \cos^2(\theta)T_{22}; \\
 T_{r\theta} &= \sin(\theta)\cos(\theta)(T_{22} - T_{11}) + (\cos^2(\theta) - \sin^2(\theta))T_{12}; \\
 T_{rz} &= \cos(\theta)T_{13} + \sin(\theta)T_{23};
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

$$T_{\theta z} = -\sin(\theta)T_{13} + \cos(\theta)T_{23};$$

$$T_{zz} = T_{33}.$$

Уравнения состояния для пьезокерамики, поляризованной в направлении 3 (ось Z), в цилиндрической системе координат имеют вид:

$$\begin{aligned} T_{rr} &= c_{11}^E S_{rr} + c_{12}^E S_{\theta\theta} + c_{13}^E S_{zz} - e_{31} E_z; \\ T_{\theta\theta} &= c_{12}^E S_{rr} + c_{11}^E S_{\theta\theta} + c_{13}^E S_{zz} - e_{31} E_z; \\ T_{zz} &= c_{13}^E (S_{rr} + S_{\theta\theta}) + c_{33}^E S_{zz} - e_{33} E_z; \\ T_{z\theta} &= 2c_{44}^E S_{z\theta} - e_{15} E_\theta; \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$T_{rz} = 2c_{44}^E S_{rz} - e_{15} E_r;$$

$$T_{r\theta} = (c_{11}^E - c_{12}^E) S_{r\theta}$$

$$D_r = \varepsilon_{11}^S E_r + 2e_{15} S_{rz};$$

$$D_\theta = \varepsilon_{11}^S E_\theta + 2e_{15} S_{\theta z}; \quad (3.3)$$

$$D_z = \varepsilon_{33}^S E_z + e_{31} (S_{rr} + S_{\theta\theta}) + e_{33} S_{zz};$$

$$\begin{aligned} S_{rr} &= \frac{\partial u_r}{\partial r}; & S_{rz} &= \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_z}{\partial r} + \frac{\partial u_r}{\partial z} \right); \\ S_{\theta\theta} &= \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{u_r}{r}; & S_{r\theta} &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} + \frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_r}{r} \right); \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$S_{zz} = \frac{\partial u_z}{\partial z}; \quad S_{\theta z} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_\theta}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_z}{\partial \theta} \right);$$

$$E_r = -\frac{\partial U}{\partial r} \quad E_\theta = -\frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial \theta} \quad E_z = -\frac{\partial U}{\partial z}. \quad (3.5)$$

$$\operatorname{div} \bar{D} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r D_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial D_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial D_z}{\partial z} = 0 \quad (3.6)$$

Уравнения движения в цилиндрических координатах имеет вид:

$$\frac{\partial T_{rr}}{\partial r} + \frac{\partial T_{r\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial T_{rz}}{\partial z} + \frac{(T_{rr} - T_{\theta\theta})}{r} = \rho \frac{\partial^2 u_r}{\partial t^2}$$

$$\frac{\partial T_{r\theta}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_{\theta\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial T_{\theta z}}{\partial z} + \frac{2T_{r\theta}}{r} = \rho \frac{\partial^2 u_\theta}{\partial t^2} \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial T_{rz}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_{\theta z}}{\partial \theta} + \frac{\partial T_{zz}}{\partial z} + \frac{\partial T_{zz}}{\partial z} + \frac{T_{rz}}{r} = \rho \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2}$$

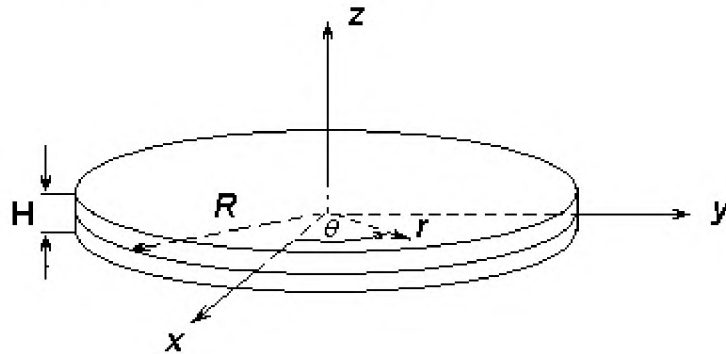


Рис.3.3 Колебания тонких дисковых резонаторов:  
 $\theta$  – полярная координата точки;  $R$  – радиус диска,  $H$  – толщина диска,  
 плоские поверхности диска металлизированы,  $R \gg H$

При решении задач о собственных колебаниях тонких дисковых пьезоэлементов уравнения (3.2) – (3.7) следует дополнить граничными условиями [10, 12].

На боковых поверхностях пьезоэлемента граничные условия заключаются в том, что боковые поверхности должны быть свободны от механических напряжений, т.е.:

$$T_{rr} = T_{zz} = T_{x\theta} = 0 \text{ при } r = R,$$

$$T_{zz} = T_{rz} = T_{\theta z} = 0 \text{ при } z = \pm \frac{H}{2}.$$

Если пьезоэлемент тонкий, т.е. его толщина  $H$  меньше длины волны, определяемой радиальным размером  $R$ , то в этом случае механические напряжения  $T_{iz}$  являются функциями, мало изменяющимися вдоль оси  $z$ .

Но поскольку механические напряжения равны 0 при  $z = \pm \frac{H}{2}$ , то с большой точностью можно принять, что

$$T_{zz} \equiv 0; T_{rz} \equiv 0; T_{\theta z} \equiv 0$$

По этой же причине (малая толщина) тангенциальные компоненты поля  $E_r$  и  $E_\theta$  равны нулю при  $z = \pm \frac{H}{2}$  [11]. Поскольку поле обращается в нуль на металлических поверхностях электродов и мало меняется вдоль координаты  $z$ , то можно заключить, что:

$$E_r \equiv 0, E_\theta \equiv 0.$$

Пренебрежимо малыми оказываются компоненты  $u_z, S_{rz}, S_{\theta z}, D_\theta, D_r$

Учитывая только существенные компоненты, получим, полную систему уравнений и граничных условий, описывающих колебания тонких пьезокерамических элементов, которая будет иметь вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_{r\theta}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_{\theta\theta}}{\partial \theta} + \frac{2T_{r\theta}}{r} &= \rho \frac{\partial^2 u_\theta}{\partial t^2}, \\ \frac{\partial T_{rr}}{\partial r} + \frac{\partial T_{r\theta}}{\partial \theta} + \frac{(T_{rr} - T_{\theta\theta})}{r} &= \rho \frac{\partial^2 u_r}{\partial t^2}, \end{aligned} \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} T_{rr} &= c_{11}S_{rr} + c_{12}S_{\theta\theta} - \overline{e_{31}}E_z, \\ T_{\theta\theta} &= c_{12}S_{rr} + c_{11}S_{\theta\theta} - \overline{e_{31}}E_z, \\ T_{r\theta} &= (c_{11}^E - c_{12}^E)S_{r\theta}, \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$D_z = \varepsilon_{33}^S E_z + e_{31}(S_{rr} + S_{\theta\theta}) \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned} S_{rr} &= \frac{\partial u_r}{\partial r}, \\ S_{\theta\theta} &= \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{u_r}{r}, \\ S_{r\theta} &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} + \frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_r}{r} \right), \end{aligned} \quad (3.11)$$

где:  $c_{11} = c_{11}^E \left( 1 - \frac{(c_{13}^E)^2}{c_{11}^E c_{33}^E} \right)$ ,  $c_{12} = c_{12}^E \left( 1 - \frac{(c_{13}^E)^2}{c_{12}^E c_{33}^E} \right)$ ,  $\overline{e_{31}} = e_{31} \left( 1 - \frac{e_{33} e_{31}^E}{e_{31} c_{33}^E} \right)$ , и

граничные условия  $T_{rr} = T_{r\theta} = 0$  при  $r = R_0$ .

Для тонких пьезоэлементов со сплошными электродами резонансные частоты и формы мод колебаний могут быть определены из решения чисто

упругой задачи. Положив  $E_z = 0$  и подставив 3.9 в 3.8, получим основную систему уравнений движения в виде:

$$c_{11} \left( \frac{\partial^2 u_{rn}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_{rn}}{\partial r} - \frac{u_{rn}}{r^2} \right) - \frac{n^2}{r^2} \frac{c_{11} - c_{12}}{2} u_{rn} + \frac{n}{r} \frac{c_{11} + c_{12}}{2} \frac{\partial u_{\theta n}}{\partial r} - \frac{n}{r^2} \frac{3c_{11} - c_{12}}{2} u_{\theta n} = -\omega^2 \rho u_{rn}, \quad (3.12)$$

$$\frac{c_{11} - c_{12}}{2} \left( \frac{\partial^2 u_{\theta n}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_{\theta n}}{\partial r} - \frac{u_{\theta n}}{r} \right) - \frac{n^2}{r^2} c_{11} u_{\theta n} - \frac{n}{r^2} u_{rn} \left( \frac{3c_{11} - c_{12}}{2} \right) - \frac{c_{11} + c_{12}}{2} \frac{n}{r} \frac{\partial u_{rn}}{\partial r} = -\omega^2 \rho u_{\theta n}$$

где  $u_r = u_{rn} \cos n\theta$ ,  $u_\theta = u_{\theta n} \sin n\theta$

Система 3.12 не даёт возможность непосредственно определить вид решения, поэтому во многих источниках вводятся в качестве новых неизвестных объемное расширение  $\Delta_n$  и  $\varpi_n$  – частоту локального вращения:

$$\Delta_n = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial r} (ru_{rn}) + \frac{n}{r} u_{\theta n}, \quad \varpi_n = \frac{1}{2r} \left[ \frac{\partial}{\partial r} (ru_{\theta n}) + nu_{rn} \right] \quad (3.13)$$

После этого уравнения 3.12 можно записать в виде:

$$\begin{aligned} -\omega^2 \rho u_{rn} &= c_{11} \frac{\partial \Delta_n}{\partial r} - \frac{n}{r} (c_{11} - c_{12}) \varpi_n, \\ -\omega^2 \rho u_{\theta n} &= -c_{11} \frac{n}{r} \Delta_n - (c_{11} - c_{12}) \frac{\partial \varpi_n}{\partial r}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Вторые производные по времени от объёмного расширения  $\Delta_n$  и локального вращения  $\varpi_n$  имеют вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Delta_n}{\partial t^2} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r\rho \frac{\partial^2 u_{rn}}{\partial t^2} \right) + \frac{n}{r} \rho \frac{\partial^2 u_{\theta n}}{\partial t^2} \\ \frac{\partial^2 \varpi_n}{\partial t^2} &= \frac{1}{2r} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r\rho \frac{\partial^2 u_{\theta n}}{\partial t^2} \right) + n\rho \frac{\partial^2 u_{rn}}{\partial t^2} \right] \end{aligned} \quad (3.15)$$

Для стационарного режима  $\frac{d}{dt} \equiv j\omega$  можно получить, подставив в 3.8

$$\rho \frac{\partial^2 u_{rn}}{\partial t^2} = -\omega^2 \rho u_{rn} \quad \text{и} \quad \rho \frac{\partial^2 u_{\theta n}}{\partial t^2} = -\omega^2 \rho u_{\theta n} \quad (3.16)$$

и из выражения 3.13  $\Delta_n$  и  $\varpi_n$ . В результате получаем систему уравнений, эквивалентную 3.12:



$$\frac{\partial^2 \Delta_n}{\partial t^2} = c_{11} \left[ \frac{\partial^2 \Delta_n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Delta_n}{\partial r} - \frac{n^2}{r^2} \Delta_n \right], \quad (3.17)$$

$$\frac{\partial^2 \varpi_n}{\partial t^2} = \frac{c_{11} - c_{12}}{2} \left[ \frac{\partial^2 \omega_n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \omega_n}{\partial r} - \frac{n^2}{r^2} \Delta_n \right]$$

Полученная эквивалентная система уравнений 3.17 имеет решения функции Бесселя:

$$\Delta_n = -A_n k_1^2 I_n(k_1 r) \quad (3.18)$$

$$\varpi_n = \frac{1}{2} B_n k_2^2 I_n(k_2 r), \quad (3.19)$$

$$\text{где } k_1^2 = \frac{\omega^2 \rho}{c_{11}}, \quad k_2^2 = \frac{2\omega^2 \rho}{c_{11} - c_{22}}.$$

После введения новых переменных 3.18 и 3.19 система 3.17 принимает эквивалентный вид, для которой известны элементарные решения. Зависимости для смещений  $u_m$  и  $u_{\theta n}$  имеют вид  $u_m$  и  $u_{\theta n}$ :

$$u_m = -\frac{1}{k_1^2} \frac{\partial \Delta_n}{\partial r} + \frac{2n}{k_2^2} \frac{\varpi_n}{r} = A_n \frac{\partial I_n(k_1 r)}{\partial r} + B_n n \frac{I_n(k_2 r)}{r}, \quad (3.20)$$

$$u_{\theta n} = \left[ \frac{n}{k_1^2} \frac{\Delta_n}{r} - \frac{r}{k_2^2} \frac{\partial \varpi_n}{\partial r} \right] = -A_n \frac{n}{r} I_n(k_1 r) + B_n \frac{\partial I_n(k_2 r)}{\partial r}$$

Неизвестные постоянные  $A_n$  и  $B_n$  можно найти из граничных условий. Для этого  $u_m$  и  $u_{\theta n}$  из 3.20 необходимо поставить в 3.15, после чего будем иметь:

$$A \left\{ \eta_n I_{n-1}(\eta_n) + I_n(\eta_n) \right\} \left[ \xi_n^2 - 2n(n+1) \right] - B \left\{ 2n \left[ \xi_n I_{n-1}(\xi_n) - (n+1) I_n(\xi_n) \right] \right\} = 0 \quad (3.21)$$

$$A \left\{ -2n \left[ \eta_n I_{n-1}(\eta_n) - (n+1) I_n(\eta_n) \right] \right\} + B \left\{ 2 \xi_n \left[ I_{n-1}(\xi_n) + I_n(\xi_n) \right] \right\} \left[ \xi_n^2 - 2n(n+1) \right] = 0$$

$$\text{где } \eta_n = k_1 R_0, \quad \xi_n = k_2 R_0.$$

Система 3.21 имеет ненулевое решение в точках, где её определитель обращается в ноль.

Таким образом, аналитическое решение уравнений состояния для пьезокерамического диска, металлизированного по плоскостям и поляризованного в направлении оси  $Z$  (рис.3.3), достаточно сложно и описывается с помощью функций Бесселя.

Как правило, основной модой колебаний резонатора является мода  $(R1)$ . Остальные резонансы являются паразитными, побочными, вредными. В случае идеального дискового тонкого пьезоэлемента при сплошных электродах спектр возбуждаемых резонансов достаточно редок. Но достаточно нарушить осевую симметрию резонатора или электродов и густота спектра побочных частот резко увеличивается.

Второй причиной появления дополнительных резонансов являются механические связи между различными модами колебаний. Эти механические связи между различными модами колебаний возникают при появлении механических локальных дефектов и (или) физических неоднородностей. Эти связи, как правило, достаточно малы, потому что пьезоэлементы с большими неоднородностями (дефектами), отбраковываются. Но при малых механических связях частоты связей мало отличаются от собственных или парциальных частот. В пьезокерамических элементах частоты паразитных резонансов, возникающих за счёт механических связей, лежат очень близко к частотам тех мод идеального резонатора, которые связаны с основной рабочей модой и рассмотрены выше. Однако провести количественные оценки влияния различных нарушений осевой симметрии аналитическими методами практически невозможно.

Помимо резонаторов круглого сечения широко используются пьезоэлементы квадратного сечения для фильтров поверхностного монтажа на частоты 450 кГц, 455 кГц и 500 кГц [87]. Пьезоэлементы в виде пьезокерамических пластин квадратной формы размерами  $4 \times 4 \times 0,3$  мм, которые имеют более высокий коэффициент заполнения объёма корпуса фильтра и позволяют создавать миниатюрные фильтры.

Уравнения состояния для «квадратных» резонаторов (рис.3.4а) из пьезокерамики, поляризованной в направлении 3 (ось Z), в декартовой (прямоугольной) системе координат имеют вид:

$$\begin{aligned}
 T_{11} &= c_{11}^E S_{11} + c_{12}^E S_{22} + c_{13}^E S_{33} - e_{31} E_3 \\
 T_{22} &= c_{12}^E S_{11} + c_{11}^E S_{22} + c_{13}^E S_{33} - e_{31} E_3 \\
 T_{33} &= c_{13}^E (S_{11} + S_{22}) + c_{33}^E S_{33} - e_{33} E_3 \\
 T_{13} &= 2c_{44}^E S_{13} - e_{15} E_1 \\
 T_{23} &= 2c_{44}^E S_{23} - e_{15} E_2 \\
 T_{12} &= (c_{11}^E - c_{12}^E) S_{12}
 \end{aligned} \tag{3.23}$$

$$\begin{aligned}
 D_1 &= \varepsilon_{11}^S E_1 + 2e_{15} S_{13} \\
 D_2 &= \varepsilon_{11}^S E_2 + 2e_{15} S_{23} \\
 D_3 &= \varepsilon_{33}^S E_3 + e_{31} (S_{11} + S_{22}) + e_{33} S_{33}
 \end{aligned} \tag{3.24}$$

$$\begin{aligned}
 S_{11} &= \frac{\partial u_1}{\partial x_1}, \quad S_{22} = \frac{\partial u_2}{\partial x_2}, \quad S_{33} = \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \\
 S_{13} &= \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_1}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_1} \right) \\
 S_{23} &= \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_2}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_2} \right) \\
 S_{12} &= \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_1}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \right)
 \end{aligned} \tag{3.25}$$

$$E_1 = -\frac{\partial U}{\partial x_1}; \quad E_2 = -\frac{\partial U}{\partial x_2}; \quad E_3 = -\frac{\partial U}{\partial x_3} \tag{3.26}$$

Вышеприведенные уравнения состояния относятся к каждому малому элементу объёма пьезоэлемента, в пределах которого значения независимых переменных не изменяются.

Для описания системы в целом, приведенные выше уравнения состояния необходимо дополнить уравнениями движения сплошной среды, а так же учесть начальные и граничные условия.

Без учёта объёмных сил в декартовых координатах уравнения движения сплошной среды имеют вид:

$$\frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} = \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2}. \quad (F = ma) \quad (3.27)$$

В обобщённом виде описание колебательного процесса в резонаторе должно базироваться на анализе электромагнитного поля в пьезокерамике и связанных с ним механических колебаний (на основе уравнений Максвелла для электродинамики). Для записи уравнений Максвелла для пьезокерамики целесообразно учитывать упрощения, справедливые для диэлектриков и связанные с отсутствием свободных объёмных зарядов: магнитными эффектами целесообразно пренебречь [15].

$$\operatorname{div} \bar{D} = 0, \operatorname{rot} \bar{E} = 0, I = \frac{\partial \bar{D}}{\partial t} \quad (3.28)$$

Для описания электрического поля удобно вместо напряженности использовать «электростатический» потенциал  $\varphi$

$$\bar{E} = -\operatorname{grad} \varphi \quad (3.29)$$

Данные уравнения относятся к малому элементу объема, в пределах которого значения независимых переменных не изменяется. В случае если деформация однородна по всему объёму и напряженность поля не зависит от координат, эта система уравнений применима для всего объёма пьезоэлемента.

Аналитическое решение уравнений состояния и движения для пьезокерамических резонаторов в виде тонких квадратных пластин («квадратных» резонаторов), металлизированных по плоскостям и поляризованных в направлении оси  $Z$ , еще более сложно и громоздко, нежели для круглых резонаторов.

Для упрощения расчёта колебательных процессов используют математическое моделирование методом конечных элементов, которое позволяет учитывать не только уравнения состояния, но граничные и другие условия.

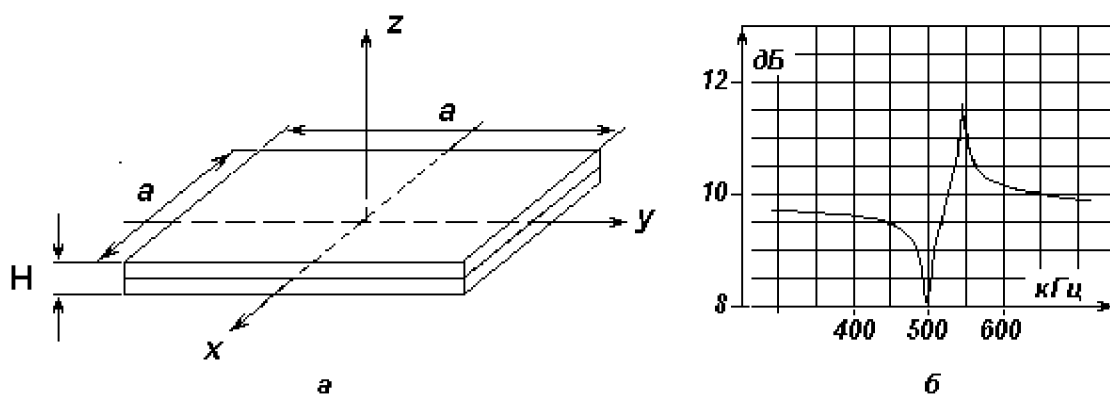


Рис.3.4. а) тонкий «квадратный» резонатор:  $a$  – сторона квадрата,  $H$  – толщина квадрата,  $a \gg H$ ; б) АЧХ резонатора без моночастотности

Нарушения симметрии 4-го порядка пьезокерамического твердого тела или электродов квадратных резонаторах приводят к появлению в спектре дополнительных, нежелательных мод колебаний и дополнительных резонансов в АЧХ. Например, нарушение в виде скола угла пьезоэлемента приводит к появлению нежелательного пика в полосе между частотами резонанса и антирезонанса [13].

Сколы и другие нарушения симметрии 4-го порядка (дефекты) при производстве квадратных пьезоэлементов практически неизбежны. Дополнительные, (нежелательные) резонансы, соответствующие каждому из видов нарушения симметрии, могут располагаться в разных частях рабочей области спектра. Их расположение и величины определяются, соответственно, упругими постоянными керамики и величинами дефектов. Как правило, дополнительные, нежелательные резонансы располагаются в рабочем диапазоне, между значениями частот резонанса и антирезонанса.

Если резонансную частоту резонаторов круглого сечения шлифованием по окружности можно только увеличивать, то увеличения частот резонанса и антирезонанса резонаторов квадратного сечения можно осуществить уменьшением размеров резонатора, например, проводя шлифовку каждой из сторон.

Известно [15, 17], что уменьшение частот резонанса и антирезонанса квадратного резонатора можно осуществить, если сделать симметричные прорезы середины сторон квадрата.

Величина понижения частот зависит от ширины и глубины прорезей (пропилов) и рассчитывается методом конечных элементов.

Дальнейшие исследования АЧХ резонаторов с пропилами и дефектами показали, что дополнительные, нежелательные резонансы от одного из основных видов дефектов – сколов имеют частоты, находящиеся вне рабочего диапазона частот [14, 17].

Таким образом, изменение конструкции резонаторов, введение пропилов в пьезоэлементы квадратного сечения позволяет изменять частоты резонаторов в сторону понижения и, что не менее важно, нежелательные резонансы, возникающие при наличии наиболее распространенных дефектов, располагаются в этом случае вне «рабочего» частотного диапазона.

Более сложной задачей является при помощи математического моделирования определить изменение пьезопараметров устройства в диапазоне температур. Однако, зная зависимость изменения величины относительной диэлектрической проницаемости  $\frac{\epsilon_{33}^T}{\epsilon_0}$  от температуры синтеза пьезокерамического материала можно провести моделирование зависимости частоты от  $\frac{\epsilon_{33}^T}{\epsilon_0}$ .

Моделирование производилось с использованием пакета программного комплекса конечно-элементного расчёта SAMCEF Field – OOFELIE (внедрённом на предприятии АО «НИИ «Элпа»), позволяющего решать структурные и мультифизические задачи путём линейного и нелинейного анализа, который включает функции САД системы, наглядного представления данных, построение конечно-элементной модели для элементов первого и второго порядка и последующую обработку полученных результатов. Для решения задач по расчётам

процессов в пьезоэлектриках и устройств на их основе, задаются следующие параметры, определяющие материал:

- Модуль Юнга – коэффициент, характеризующий сопротивление материала растяжению/сжатию при упругой деформации.
- Коэффициент Пуассона – отношение поперечной деформации к продольной у образцов, нагруженных вдоль оси.
- Плотность (в задачах по механике всегда считается постоянной величиной).
- Теплопроводность.
- Коэффициент теплового расширения.

К методам, реализуемым при решении задач механики сплошных сред относят: метод конечных разностей, метод конечных элементов, метод конечных объёмов, метод граничных элементов. Для расчёта пьезокерамических элементов используется метод конечных элементов (рис. 3.5).

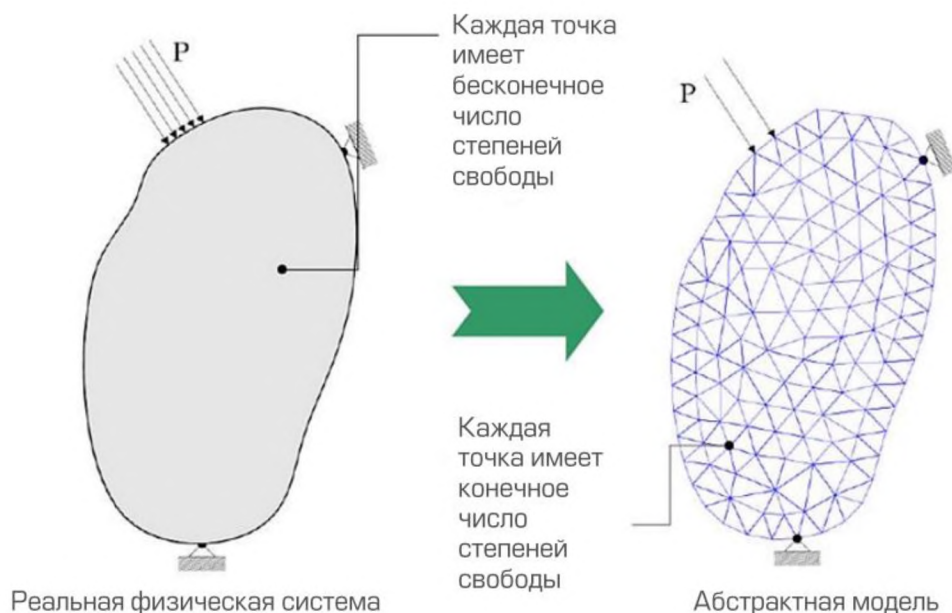


Рис.3.5. Метод конечных элементов, реализуемый в программе OOFELIE

Метод конечных элементов позволяет получить аппроксимацию исследуемого тела некоторой моделью, которая представляет собой совокупность элементов с конечным числом степеней свободы. Эти

элементы взаимосвязаны только в узловых точках, куда прикладываются фиктивные силы, эквивалентные поверхностным напряжениям, распределенным по границам элементов. Параметры приведенной идеализированной системы определяются исходя из соответствующих вариационных решений.

Для разбиения балочного биморфного элемента для датчиков угловых скоростей использовались квадратичные конечные элементы, так как квадратичное разбиение имеет промежуточные узлы на серединах ребер. Разбиение более чем на 2000 конечных элементов приводит к неоправданному увеличению времени расчета, а при разбиении менее чем на 1000 элементов не позволяет произвести расчёт более точно.

Граничными условиями для балочного элемента являются параметры пьезокерамики:

Удельная плотность $\rho, \text{кг/м}^3$	$7650 \text{ кг/м}^3$
Добротность $Q$ , ед.	750
Матрица упругих констант, Па	$C_{11} = C_{22} = 12 \cdot 10^{10}$
	$C_{12} = C_{13} = C_{23} = 7 \cdot 10^{10}$
	$C_{33} = 10 \cdot 10^{10}$
	$C_{66} = C_{55} = 3,2 \cdot 10^{10}$
	$C_{44} = 2,8 \cdot 10^{10}$
Матрица пьезоэлектрических модулей, Кл/Н	$d_{31} = -130 \cdot 10^{-12}$
	$d_{31} = 300 \cdot 10^{-12}$
	$d_{31} = 480 \cdot 10^{-12}$
Матрица относительных диэлектрических проницаемостей	$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = 1460$
	$\varepsilon_{33} = 1400$

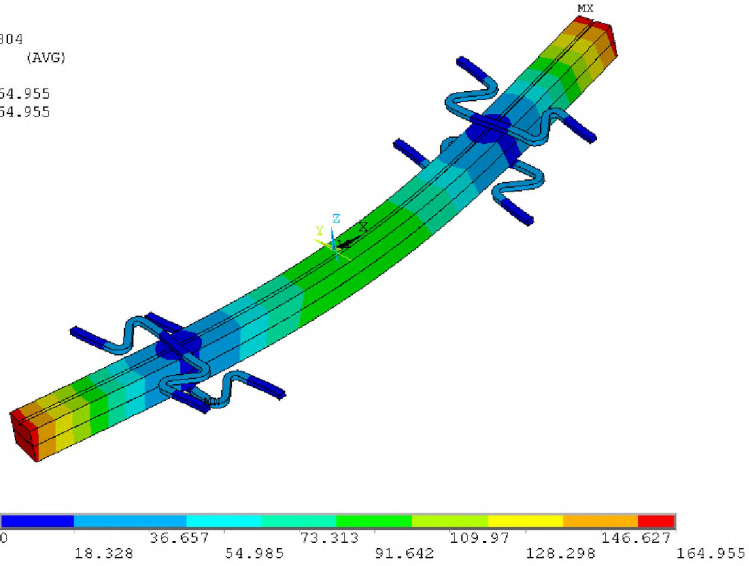
При подачи возбуждающего сигнала, программа позволяет в интерактивном режиме наблюдать колебания элемента и определить рабочие частоты датчика (рис.3.6).



```

NODAL SOLUTION
STEP=1
SUB =2
FREQ=7804
USUM (AVG)
RSYS=0
DMX =164.955
SMX =164.955

```

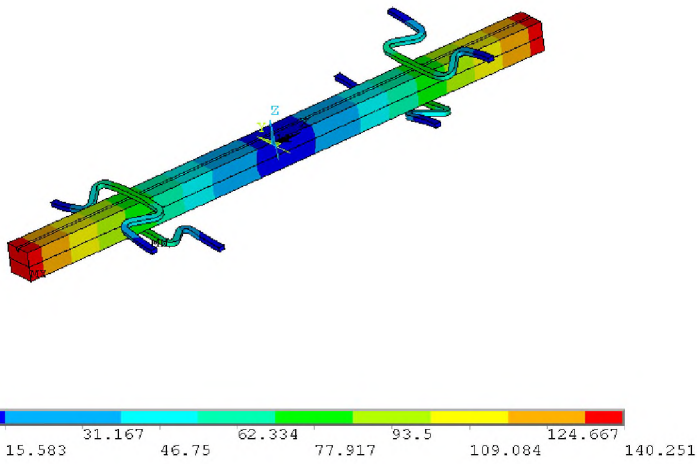


a)

```

NODAL SOLUTION
STEP=1
SUB =1
FREQ=2219
USUM (AVG)
RSYS=0
DMX =140.251
SMX =140.251

```

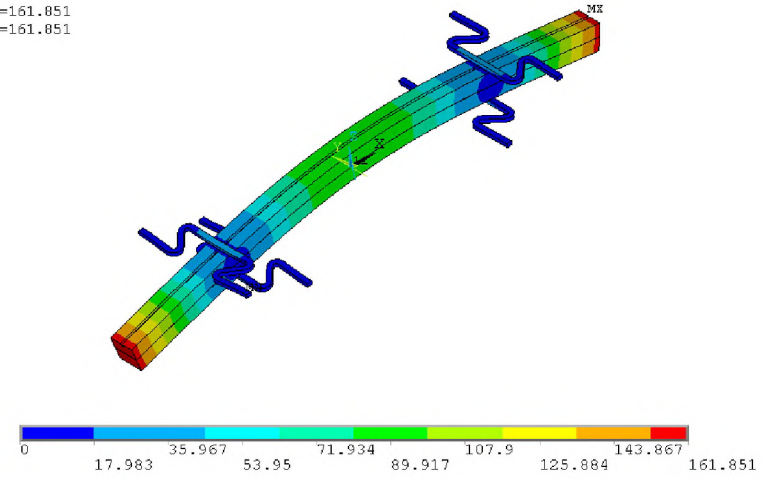


в)

```

NODAL SOLUTION
STEP=1
SUB =1
FREQ=7578
USUM (AVG)
RSYS=0
DMX =161.851
SMX =161.851

```



б)

Рис.3.6. Пример модели балочного элемента:

а) – колебание по оси Y

б) – колебание по оси X

в) – колебание отсутствует

Исходя из известных положений [4], целью проводимой работы было получение образцов пьезоэлементов с оптимальными значениями резонансного промежутка, при приемлемом значении диэлектрической проницаемости.

Для расчёта оптимальных характеристик пьезокерамических элементов для устройств частотной селекции была построена конечноэлементная модель параметров, для двух разных габаритных размеров пьезоэлементов:

- 1) 4,0×4,0×0,55 мм, электрод – металлизация частичная 2,0×2,0 мм (рис. 3.7),
  - 2) 4,0×4,0×0,3 мм, электрод – металлизация сплошная 4,0×4,0 мм (рис.3.8),
- и заданы упругие константы керамики ЦТС-40 [13, 19, 95], представленные в таблице 3.1. Результаты моделирования представлены на рис. 3.9 – 3.12.

Таблица 3.1 – Основные электрофизические ПКМ ЦТС-40

Параметр ПКМ		ЦТС-40
$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$		1550
$\varepsilon_{11}^T/\varepsilon_0$		1460
$tg\delta \times 10^{-2}$		0,01
$\times 10^{-9}$ , Кл/Н	$d_{31}$	-70
	$d_{33}$	130
	$d_{15}$	305
$\times 10^9$ , Н/м <sup>2</sup>	$C_{11}^E$	144
	$C_{12}^E$	77
	$C_{13}^E$	76
	$C_{33}^E$	125
	$C_{44}^E$	25
	$C_{66}^E$	30
$Q_M$		600
$K_p$		0,55
$\rho \times 10^3$ , кг/м <sup>3</sup>		7,3
ООЧ, % - 60 ÷ +85 °С		0,45
$T_{Кюри}$ , °С		240

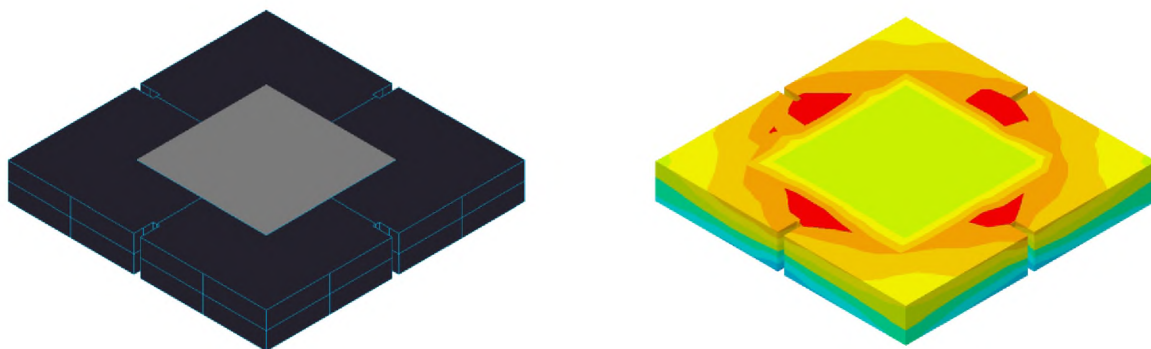


Рис.3.7. Колебания пьезоэлемента квадратного сечения с частичной металлизацией

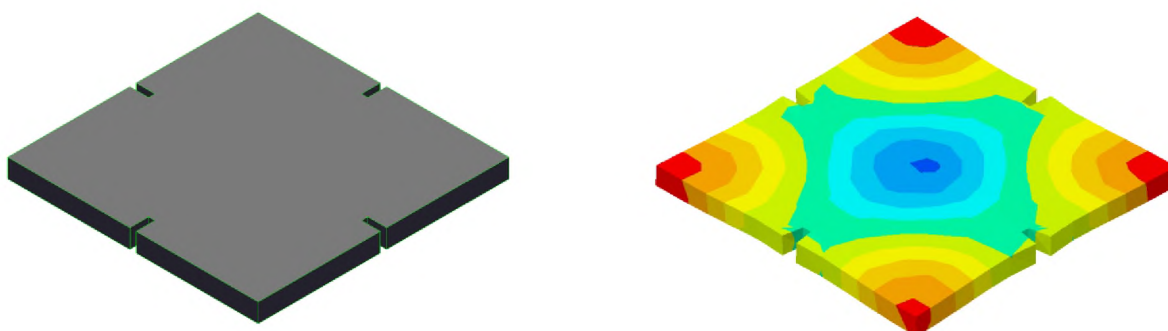


Рис. 3.8. Колебания пьезоэлемента квадратного сечения с полной металлизацией

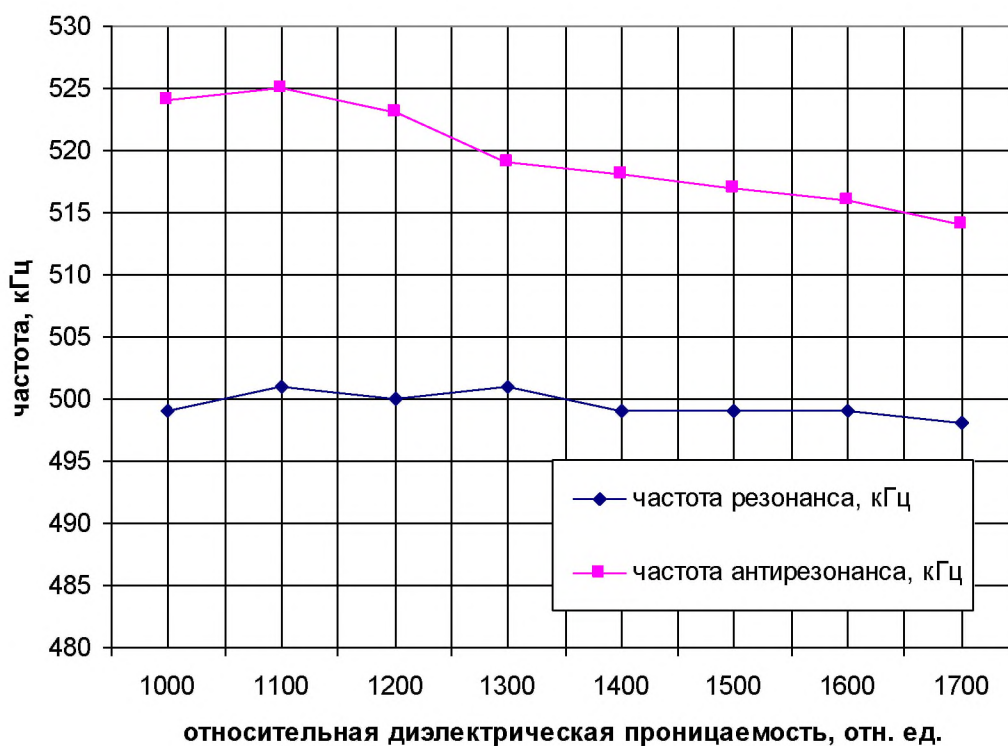


Рис. 3.9. Зависимость частоты колебаний от относительной диэлектрической проницаемости пьезоэлемента толщиной 0,55 мм

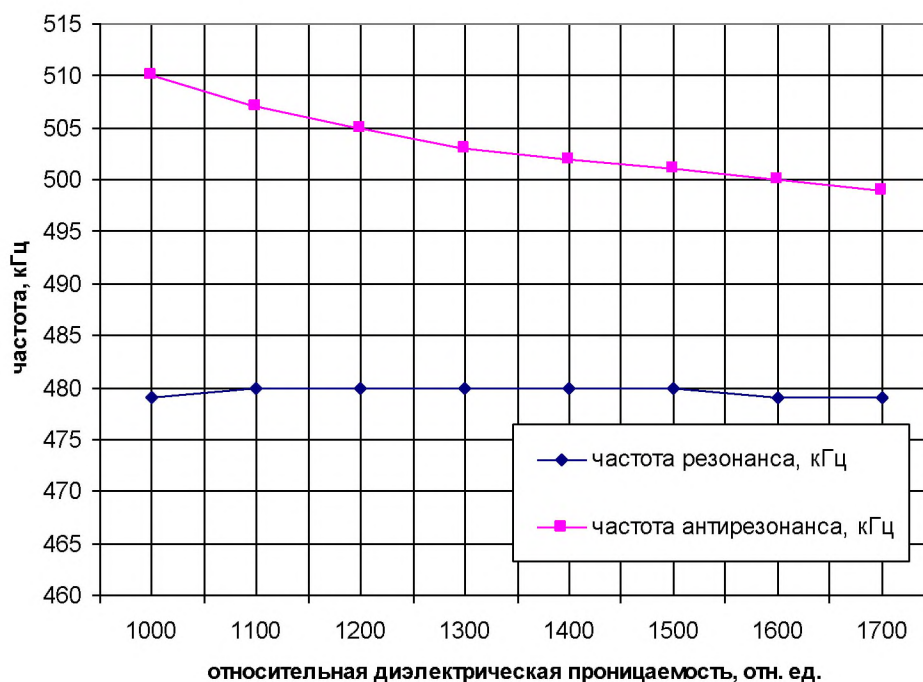


Рис. 3.10. Зависимость частоты колебаний от относительной диэлектрической проницаемости пьезоэлемента толщиной 0,3 мм

В ходе проведенных экспериментов показано, что повышение температуры спекания от 1000 до 1200 °С приводит к понижению относительной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ , что, по всей видимости, обусловлено увеличением размера зерен с увеличением температуры спекания [105]. Таким образом, на основе зависимостей частоты резонанса и антирезонанса от относительной диэлектрической проницаемости (рис. 3.9, 3.10) можно сделать предположение, что при необходимости получения относительного частотного промежутка равного 30–32 кГц необходимо выбирать керамику с  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$  равной от 1000 до 1100, а промежутка равного 20 кГц – от 1200 до 1500.

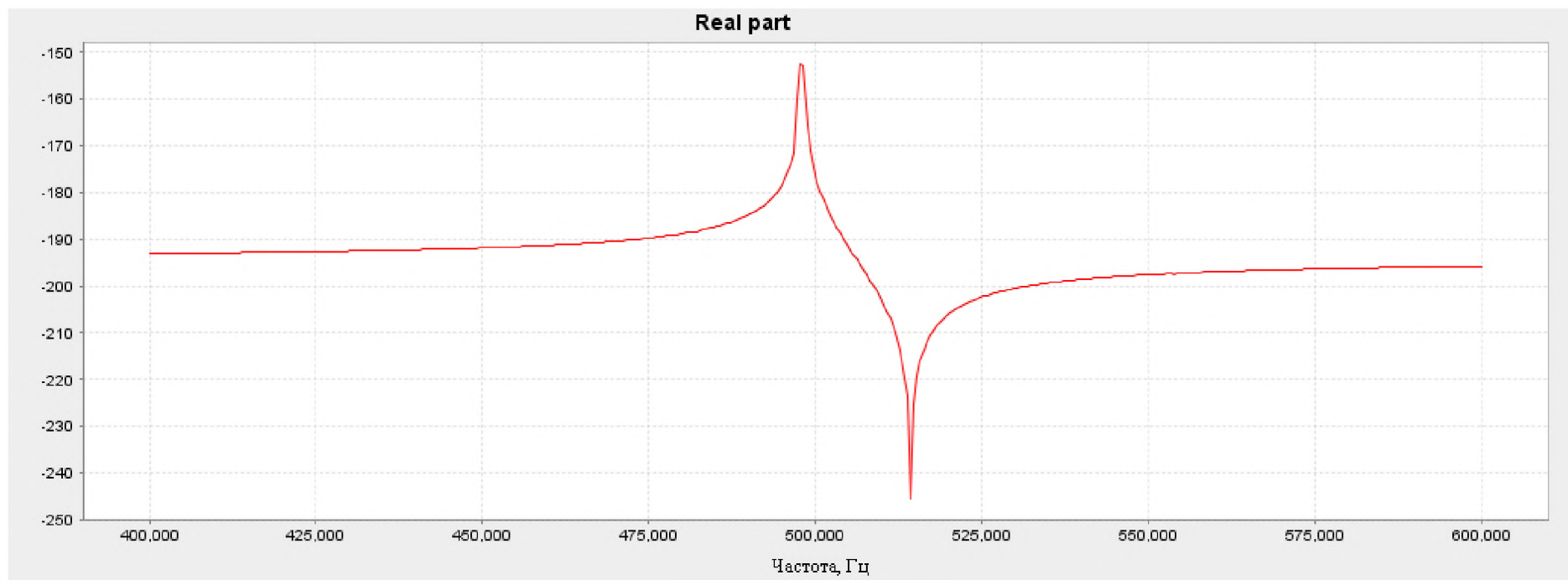


Рис.3.11. АЧХ пьезоэлемента, толщина 0,55 мм

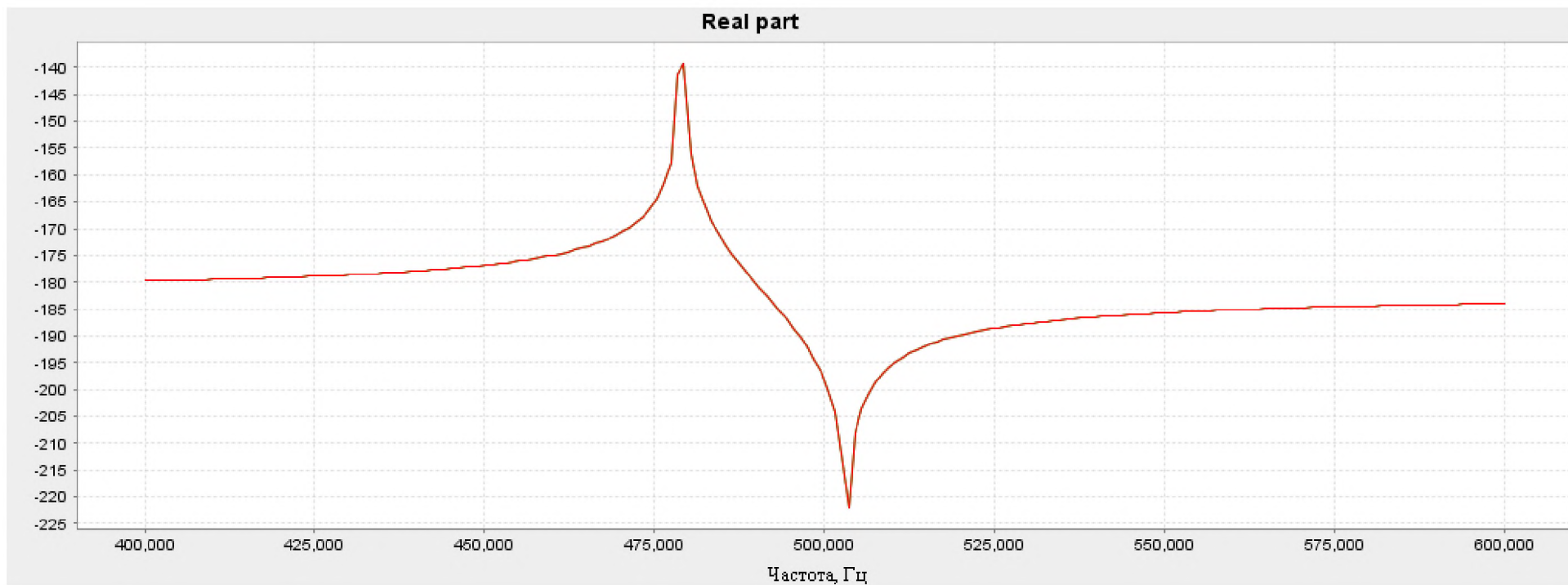


Рис.3.12. АЧХ пьезоэлемента, толщина 0,3 мм

Математический расчёт и эксперимент по влиянию температуры синтеза на параметры пьезоматериала позволяют предположить, что оптимальные для практического применения свойства пьезокерамического элемента должны иметь место при температуре спекания более 1200 °С и выдержке при данной температуре 3–4,5 часа. При этом достигается значение  $\frac{\varepsilon_{33}^T}{\varepsilon_0}$  от 1200 до 1500.

## Глава 4. Экспериментальная часть

### 4.1. Пьезоматериалы с повышенной температурной стойкостью для устройств частотной селекции

Целью экспериментальной части работы являлся поиск пьезоматериалов на основе керамики системы ЦТС с повышенной температурной стабильностью в диапазоне температур от  $-60$  до  $+85$  °С для керамических фильтров. Основное требование – относительное отклонение частоты не более 0,4%. Некоторой особенностью фильтров, формирующих амплитудно-частотные характеристики (АЧХ) трактов промежуточной частоты амплитудно модулированных сигналов на 450–500 кГц, является то, что требования по эксплуатации к ним в температурном диапазоне являются достаточно жёсткими от минус 60 °С до +85 °С. Поэтому при проектировании фильтров необходимы пьезокерамические материалы, имеющие температурную стабильность пьезоэлектрических характеристик в данном диапазоне температур.

Рассмотрим конструкцию фильтров и их электрофизические параметры. Фильтры, как правило, собираются по лестничной схеме из дискретных резонаторов на планарных модах колебаний. Резонаторы должны иметь ёмкости, отличающиеся друг от друга в  $6 \div 10$  раз, поэтому применение пьезокерамических материалов с разными диэлектрическими проницаемостями может внести свой вклад в соотношение ёмкостей.

Выполнение фильтром условия затухания в полосе задерживания от 12 до 80 дБ (при достаточно большой прямоугольности) обуславливает требования к добротности основной моды планарных колебаний резонаторов и, соответственно, к добротности  $Q_m$  пьезокерамического материала на уровне 600.

Каждая из характеристик фильтра обуславливает определенные требования к пьезокерамическим резонаторам и, соответственно, к пьезокерамическим материалам. Ширина полосы пропускания по уровню 6 дБ от 3 до 40 кГц обуславливает этот же диапазон резонансных



промежутков  $\Delta f = f_a - f_r$  ( $f_a$  и  $f_r$  – частоты антирезонанса и резонанса) у резонаторов (рис. 4.1).

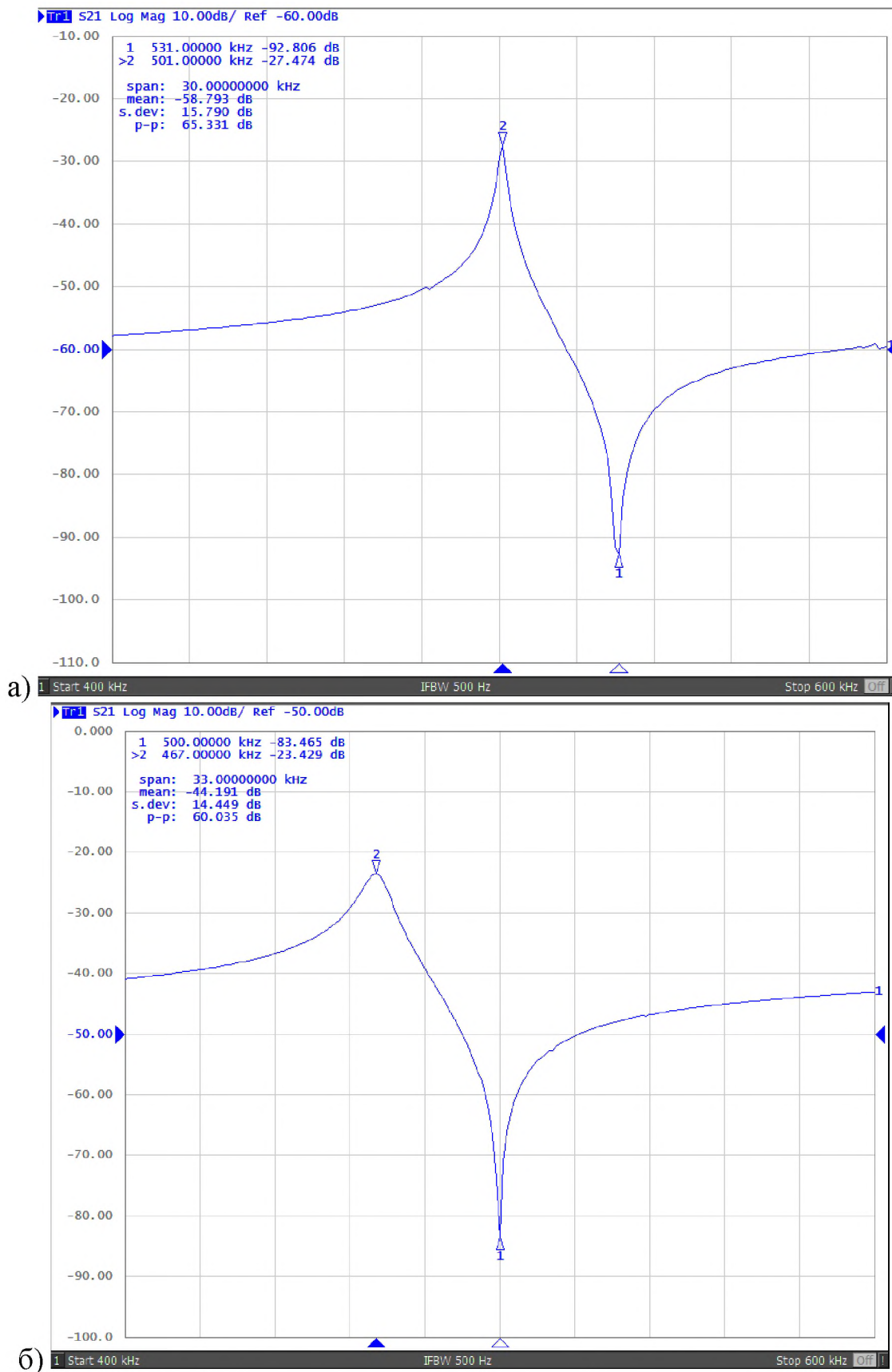


Рис.4.1. АЧХ пьезоэлементов для устройств частотной селекции размером: а)  $4 \times 4 \times 0,55$  мм; б)  $4 \times 4 \times 0,3$  мм

Для диапазона частот 450–500 кГц для резонаторов со сплошной металлизацией требуемые пьезоэлектрические параметры могут быть реализованы использованием материалов с коэффициентом электромеханической связи планарных колебаний ( $k_p$ ) в диапазоне от 0,15 до 0,45. Для пьезоэлементов с частичной металлизацией и большими величинами  $\Delta f$  значение  $k_p$  пьезокерамического материала должно быть не менее 0,50.

Основное требование – требование по относительному отклонению частоты (**ООЧ**):  $ООЧ = (f_\theta - f_{20}) / f_{20} = \Delta f_\theta / f_{20}$ , (где  $f_\theta$ ,  $f_{20}$  – резонансные частоты при температуре 0 °С и при температуре 20 °С), в диапазоне температур от – 60 до +85 °С и отсутствие дополнительных (нежелательных) резонансов (рис.4.2) в рабочем диапазоне частот [31].

Диапазон требований по коэффициенту электромеханической связи может быть удовлетворен, как минимум, тремя пьезокерамическими материалами, которые принято считать: узкополосным, среднеполосным и широкополосным.

Немаловажным фактором является технологическая совместимость пьезокерамических материалов.

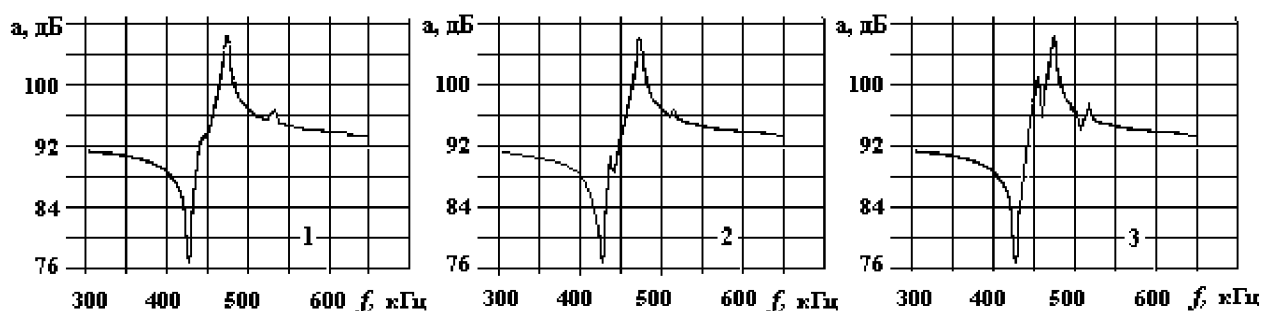


Рис.4.2. Моночастотность АЧХ пьезоэлемента

В работе проведены исследования трёх пьезокерамических материалов (узкополосного, среднеполосного и широкополосного) для типа фильтра, рассмотренного в начале данной главы.

Для поиска оптимального материала, обладающего минимальным ООЧ, были изготовлены образцы размером  $\varnothing 20 \times 1$  мм из материалов ЦТС-38, ЦТС-39, ЦТС-40.

Для порошков материала ЦТС-38 были заданы температуры спекания 1100 °С и 1120 °С. Для порошков материала ЦТС-39 – 960 °С, 1100 °С и 1120 °С. Для порошков материала ЦТС-40 – 1100 °С и 1120 °С. Физические параметры, характеризующие пьезоэлектрический эффект данных пьезоэлементов приведены в таблицах 4.1, 4.2 и 4.3 соответственно.

Для каждого материала ЦТС было изготовлено по 2 партии каждого (партия – 1, 2). Диаграммы (рис. 4.3. и 4.4) иллюстрируют, что при температуре спекания 1100 °С минимальное ООЧ имеют пьезоэлементы из материала ЦТС-38 (партия 2) и ЦТС-39 (партия 2), а при температуре 1120 °С – пьезоэлементы из материала ЦТС-40 (партии 1 и 2).

Таблица 4.1 – Сводные данные по пьезопараметрам состава ЦТС-38 в зависимости от режима спекания

№	Температура, °С	Время спекания, ч.	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\Delta f / f_r$ , %	ООЧ, %	$\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$	$Q_m$
38-1	1120	4	7,71	1,8	-	544	2592
38-1	1100	4	7,82	3,2	0,33	520	2211
38-2	1120	4	7,70	1,8	-	527	2460
38-2	1100	4	7,74	1,5	0,24	549	3400

Таблица 4.2 – Сводные данные по пьезопараметрам состава ЦТС-39 в зависимости от режима спекания

№	Температура, °С	Время спекания, ч.	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\Delta f / f_r$ , %	ООЧ, %	$\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$	$Q_m$
39-1	1120	3,5	7,41	5,6	0,41	738	1085
39-1	1100	3,5	7,43	4,3	0,39	835	1220
39-1	960	5,0	7,59	3,1	0,32	750	1100
39-2	1120	3,5	7,39	5,5	0,38	744	1057
39-2	1100	3,5	7,52	4,5	0,32	786	1154
39-2	960	5,0	7,46	3,2	0,24	703	1110

Таблица 4.3 – Сводные данные по пьезопараметрам состава ЦТС-40 в зависимости от режима спекания

№	Температура, °С	Время спекания, ч.	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\Delta f / f_r$ , %	ООЧ, %	$\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$	$Q_m$
40-1	1120	3,5	7,36	12,1	0,21	1657	689
40-1	1100	3,5	7,47	10,5	-	1462	652
40-2	1120	3,5	7,36	11,6	0,19	1640	693
40-2	1100	3,5	7,48	11,3	-	1678	655

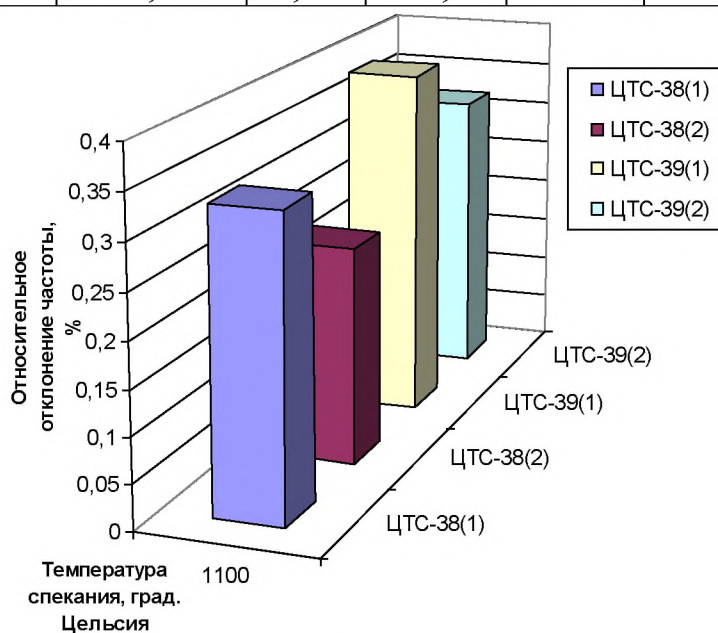


Рис.4.3. Диаграмма зависимости ООЧ пьезоматериала от температуры спекания 1100 °С

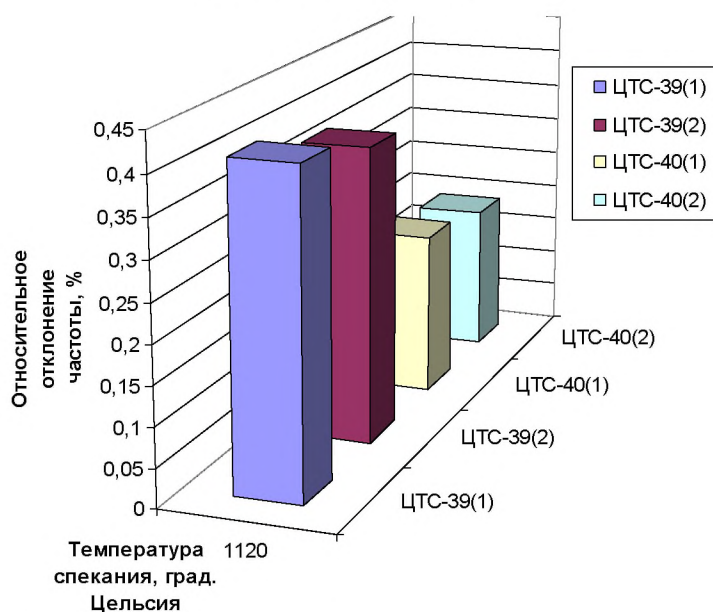


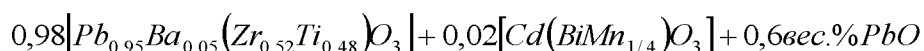
Рис.4.4. Диаграмма зависимости ООЧ пьезоматериала от температуры спекания 1120 °С

Из проведённого анализа следует, что минимальным ООЧ обладают пьезоэлементы из порошков материала ЦТС-40 полученные при максимальной температуре спекания 1120 °С.

#### **4.2. Разработка методов создания пьезоматериала с повышенной температурной стойкостью для датчиков угловых скоростей**

Основным направлением работ по поиску и изготовлению экспериментальных составов является направление повышения пьезоактивности материала при сохранении приемлемых значений добротности и температурной стабильности в материале для изделий с радиальными (планарными) колебаниями. За меру пьезоактивности принято значение коэффициента  $k_p$  электромеханической связи планарных колебаний, имеющего значения 0,35 и 0,45 соответственно для материалов ЦТС-35 и ЦТС-40 [18, 84].

В системе цирконата-титаната свинца был выбран комплекс добавок, обеспечивающих при больших значениях  $k_p$  достаточную «жёсткость» материала, стойкость к внешним воздействиям и произведен поиск составов с максимальной температурной стабильностью. Для первой серии опытов за «базовый» был принят состав



Другие составы отличались от базового на четверть мольного процента в соотношении цирконий/титан. Расчёты шихтовок приведены в таблице 4.4.

Все 5 исследуемых составов, для избегания случайных погрешностей, изготавливались одновременно с использованием сырья одной партии. Для каждого из пяти составов прессовалось не менее 60 заготовок, которые спекались при трёх температурах (1060 °С, 1080 °С, 1100 °С) с разными атмосферообразователями и поляризовались при нескольких режимах. Общее количество изготовленных образцов более 300 шт.

Таблица.4.4 – Расчёт 5-ти кг шихтовок для экспериментальных составов

1) $0,98[Pb_{0,95}Ba_{0,05}(Zr_{0,5275}Ti_{0,4725})O_3] + 0,02[Cd(BiMn_{1/4})O_3] + 0,6\text{вес.}\%Mn$		
% 25 (+1)	состав 1	граммы (на 5 кг)
63,775	PbO	3188,74
2,968	BaCO <sub>3</sub>	148,39
19,550	ZrO <sub>2</sub>	977,52
11,355	TiO <sub>2</sub>	567,77
0,788	CdO	39,41
1,430	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	71,51
0,133	MnO <sub>2</sub>	6,67
<b>100,000</b>		
2) $0,98[Pb_{0,95}Ba_{0,05}(Zr_{0,5250}Ti_{0,4750})O_3] + 0,02[Cd(BiMn_{1/4})O_3] + 0,6\text{вес.}\%Mn$		
% 25 (+2)	состав 2	граммы (на 5 кг)
63,796	PbO	3189,78
2,969	BaCO <sub>3</sub>	148,44
19,464	ZrO <sub>2</sub>	973,20
11,419	TiO <sub>2</sub>	570,96
0,788	CdO	39,42
1,431	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	71,53
0,133458	MnO <sub>2</sub>	6,67
<b>100,000</b>		
3) $0,98[Pb_{0,95}Ba_{0,05}(Zr_{0,5225}Ti_{0,4775})O_3] + 0,02[Cd(BiMn_{1/4})O_3] + 0,6\text{вес.}\%Mn$		
% 25 (+3)	состав 3	граммы (на 5 кг)
63,816	PbO	3190,82
2,970	BaCO <sub>3</sub>	148,49
19,378	ZrO <sub>2</sub>	968,88
11,483	TiO <sub>2</sub>	574,15
0,789	CdO	39,43

1,431	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	71,55
0,134	MnO <sub>2</sub>	6,68
<b>100,000</b>		
4) $0,98[Pb_{0,95}Ba_{0,05}(Zr_{0,5200}Ti_{0,4800})O_3] + 0,02[Cd(BiMn_{1/4})O_3] + 0,6\text{век.}\%Mn$		
% 25 (+4)	состав 4	граммы (на 5 кг)
63,837	PbO	3191,86
2,971	BaCO <sub>3</sub>	148,54
19,291	ZrO <sub>2</sub>	964,56
11,547	TiO <sub>2</sub>	577,34
0,789	CdO	39,45
1,432	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	71,58
0,134	MnO <sub>2</sub>	6,68
<b>100,000</b>		
5) $0,98[Pb_{0,95}Ba_{0,05}(Zr_{0,5175}Ti_{0,4825})O_3] + 0,02[Cd(BiMn_{1/4})O_3] + 0,6\text{век.}\%Mn$		
% 25 (+5)	состав 5	граммы (на 5 кг)
63,858	PbO	3192,90
2,972	BaCO <sub>3</sub>	148,58
19,205	ZrO <sub>2</sub>	960,24
11,611	TiO <sub>2</sub>	580,54
0,789	CdO	39,46
1,432	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	71,60
0,134	MnO <sub>2</sub>	6,68
<b>100,000</b>		

Обобщенные результаты исследований составов приведены в таблице 4.5. Из проведенных измерений следует, что:

- ООЧ состава 5 не превышает 0,5% в диапазоне температур от минус 60 °С до плюс 60 °С, а в диапазоне температур от минус 20 °С до плюс 85 °С ООЧ не превышает 0,3%;

- ООЧ состава 4 не превышает 0,5% в диапазоне температур от минус 60 °С до плюс 60 °С;
- значения коэффициента электромеханической связи этих составов находятся на уровне 0,59.

Таблица 4.5 – Результаты исследования составов пьезокерамики для датчиков

№ состава	$PbTiO_3$ моль %	$T, ^\circ C / t, ч$	$\rho_{сн}, г/см^3$	$\varepsilon$ до	$\varepsilon$ после	$\frac{f_a}{f_r} - 1$	$k_p$	$Q_m$	$d_{31} \times 10^{-12}$ Кл/Н	$d_{33} \times 10^{-12}$ Кл/Н	$tg\delta, \%$
1											
	0,4725	1080/2	7,51	1242	1137	0,156	0,559	1300	134	310	0,36
	0,4725	1080/2	7,4	996	939	0,160	0,565	1180	120	279	0,35
	0,4725	1100/2	7,62	1181	1027	0,163	0,570	1290	127	294	0,34
	0,4725	1120/2	7,62	1109	988	0,166	0,577	1183	125	291	0,33
2											
	0,4750	1080/2	7,51	1275	1262	0,154	0,554	870	140	326	0,33
	0,4750	1080/2	7,39	1051	1006	0,159	0,564	1142	126	292	0,36
	0,4750	1100/2	7,66	1225	1181	0,161	0,568	805	136	316	0,38
	0,4750	1120/2	7,66	1137	1060	0,174	0,589	1046	132	307	0,29
3											
	0,4775	1080/3	7,5	1081	1358	0,165	0,574	1296	148	344	0,39
4											
	0,4800	1080/3	7,35	1099	1215	0,167	0,578	1307	144	334	0,35
5											
	0,4825	1080/3	7,53	1074	1282	0,167	0,579	1287	146	340	0,34

Обозначения в таблице:

$PbTiO_3$ , моль % – молярное содержание  $PbTiO_3$ ;

$T$  – температура спекания, °С ;

$\rho_{сн}, г/см^3$  – плотность обожженных заготовок.

$\varepsilon$  до – диэлектрическая проницаемость образцов до поляризации и после диэлектрическая проницаемость поляризованных образцов;

$\varepsilon$  после – диэлектрическая проницаемость поляризованных образцов;

$f_r$  – частота резонанса Гц;

$f_a$  Гц – частота антирезонанса;

$\frac{f_a}{f_r} - 1$  – относительный резонансный промежуток;



$k_p$  – планарный коэффициент электромеханической связи;

$Q_m$  – механическая добротность;

$d_{31}, d_{33}$  – пьезомодули;

$\operatorname{tg}\delta$  – тангенс угла диэлектрических потерь.

Из проведенных исследований следует, что увеличение мольного процентного содержания  $PbTiO_3$  приводит к увеличению коэффициента электромеханической связи ( $k_p$ ) и диэлектрической проницаемости, тогда как механическая добротность ( $Q_m$ ) увеличивается при повышении температуры спекания. Согласно проведенным экспериментам, составы 4 и 5 имеют высокие  $k_p$  и  $Q_m$ , и низкий ООЧ. Таким образом, эти составы являются оптимальными для изготовления датчиков угловых скоростей при режиме спекания заготовки: 1080 °С, в течение 3 часов.

### **4.3. Влияние старения на частотные характеристики пьезоэлементов датчика угловых скоростей**

Пьезоэлемент в математическом приближении представляет собой некую пружину с коэффициентом жесткости и амплитудой колебания. Мощность рассеивания энергии пьезоэлемента показывает, какие токи или напряжения допустимы при его стабильной работе. Превышение этого значения может вызвать нагрев и даже в редких случаях механическое разрушение пьезоэлемента. Тепловые расчёты показывают, что при рассеивании 0,5 Вт/см<sup>2</sup> пьезокерамический элемент на воздухе может нагреться на 50 °С. В вакууме, где теплоотдача существенно ниже, пьезоэлемент может нагреваться значительно сильнее. Повышение температуры элемента изменит частоту и приведёт к нарушению работы устройства.

Свойства пьезокерамики и соответственно элемента могут меняться в процессе эксплуатации. Причиной этого является старение, т.е. частичная

деполяризация из-за диффузного поворота доменов и возможно из-за морфотропных переходов. При естественном старении снижаются значения  $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$ ,  $d_{31}$ ,  $k_p$ , а значение  $Q_m$  повышается. Для стабилизации устройств производят их искусственное старение за счёт выдержки в электрическом поле. Процесс старения пьезокерамики обусловлен релаксацией механических напряжений, где особую роль играет перестройка доменной структуры к более стабильной конфигурации, соответствующей минимуму свободной энергии. Считается, что процесс искусственного старения позволяет уменьшить диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$ , коэффициент электромеханической связи  $k_p$  и увеличить добротность.

Для оценки влияния температурного процесса старения на резонансные частоты пьезоэлемента необходимо знать изменения от температуры всех параметров керамики ЦТС: пьезомодуля  $d_{33}$ , диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$ , упругих податливостей.

Для исследования влияния старения на пьезоэлектрические свойства керамики ЦТС, был изготовлен стандартный образец  $\text{Ø}10 \times 1,0$  мм и проведены измерения электростатической ёмкости образца после 1, 2 и 3 суток старения при температуре  $+60$  °С. Изменения относительной диэлектрической проницаемости, имеющие место в результате температурного процесса старения отражены на рис. 4.5.

Таким образом, для керамики ЦТС установлена зависимость диэлектрической проницаемости от времени старения. Старение в течение от 2 до 4 суток приводит к снижению значения диэлектрической проницаемости на 0,1%.

Для определения влияния изменений протекающих в пьезокерамике на выходные характеристики датчика был проведён эксперимент по получению зависимости рабочей частоты датчика от температуры до и после старения.

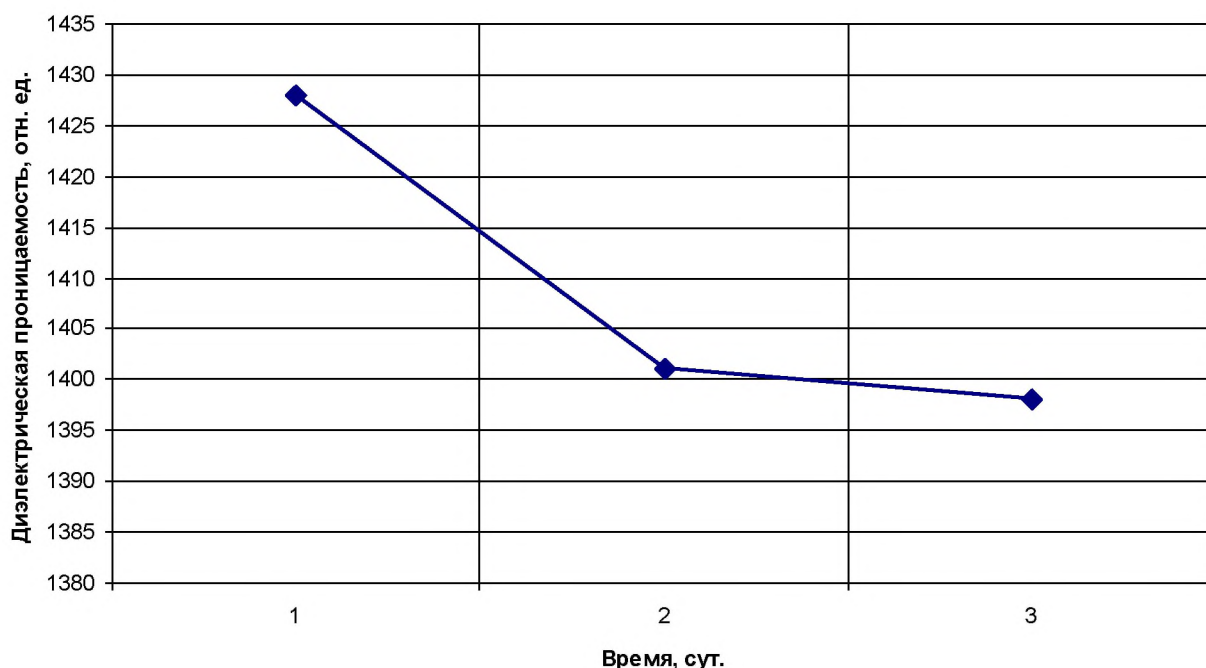


Рис. 4.5. Зависимость диэлектрической проницаемости от времени старения, при температуре +60 °С

Экспериментальному исследованию подвергались четыре пьезокерамических биморфных элемента, изготовленных по технологии литья пьезокерамической плёнки. Режим старения для биморфных элементов был выбран следующий: температура +60 °С, время 12 часов. Измерения резонансной частоты колебания элементов показали ее изменение в результате старения (табл. 4.6, 4.7; рис. 4.6–4.13) во всем температурном диапазоне от – 40 до +60 °С.

Согласно проведенным экспериментам, уход частоты резонанса колебаний биморфного элемента по оси X и Y составляет  $\approx 1,3\%$  для всей партии.

Таким образом, в результате экспериментов показано, что отклонение относительной частоты пьезоэлементов из порошков материала ЦТС-40, полученных при температуре спекания 1120 °С, не превышает 0,5 %, что обеспечивает минимальное отклонение рабочей частоты пьезокерамического фильтра в диапазоне температур от – 60 до +85 °С. Также, преимущественным является использование высокостабильной пьезокерамики ЦТС-40 для биморфных пьезокерамических элементов для

датчиков, что обеспечивает более стабильную работу всего устройства и достаточно быстрый выход на рабочий режим, чем при использовании традиционной пьезокерамики ЦТС-47 [103].

Таблица 4.6 – Значения частот биморфных элементов четырёх датчиков в диапазоне температур от минус 40 до плюс 60 °С до старения

Температура, °С	Значения частот колебаний биморфных элементов							
	№1		№2		№3		№4	
	$f_Z$ , кГц	$f_Y$ , кГц	$f_Z$ , кГц	$f_Y$ , кГц	$f_Z$ , кГц	$f_Y$ , кГц	$f_Z$ , кГц	$f_Y$ , кГц
-40	8,232	8,183	8,588	8,573	8,451	8,423	8,2370	8,222
-20	8,358	8,287	8,657	8,642	8,488	8,459	8,2650	8,248
0	8,483	8,394	8,698	8,681	8,519	8,488	8,3000	8,281
20	8,5	8,417	8,704	8,686	8,537	8,506	8,3300	8,311
40	8,478	8,360	8,687	8,670	8,521	8,490	8,3540	8,333
60	8,424	8,276	8,639	8,624	8,484	8,455	8,3220	8,302

Таблица 4.7 – Значения частот биморфных элементов четырёх датчиков в диапазоне температур от минус 40 до плюс 60 °С после старения

Температура, °С	Значения частот колебаний биморфных элементов							
	№1		№2		№3		№4	
	$f_Z$ , кГц	$f_Y$ , кГц	$f_Z$ , кГц	$f_Y$ , кГц	$f_Z$ , кГц	$f_Y$ , кГц	$f_Z$ , кГц	$f_Y$ , кГц
-40	8,365	8,354	8,588	8,573	8,451	8,423	8,2370	8,222
-20	8,402	8,391	8,657	8,642	8,488	8,459	8,2650	8,248
0	8,451	8,439	8,698	8,681	8,519	8,488	8,3000	8,281
20	8,474	8,461	8,704	8,686	8,537	8,506	8,3300	8,311
40	8,478	8,465	8,687	8,670	8,521	8,490	8,3540	8,333
60	8,424	8,413	8,639	8,624	8,484	8,455	8,3220	8,302

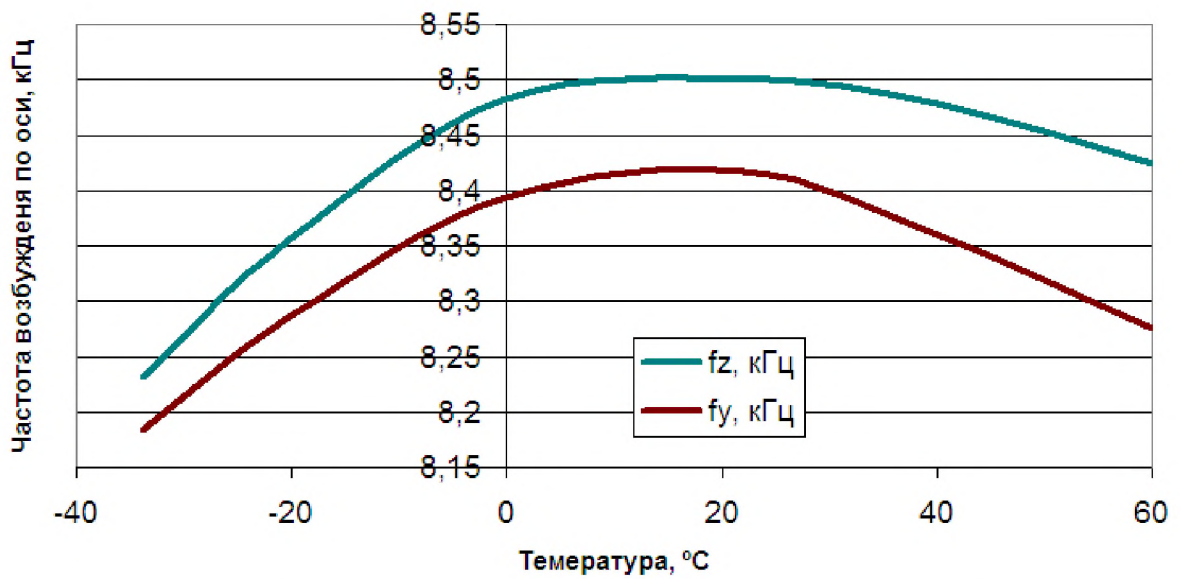


Рис. 4.6. Изменение частот колебаний элемента №1 по осям X и Y до старения

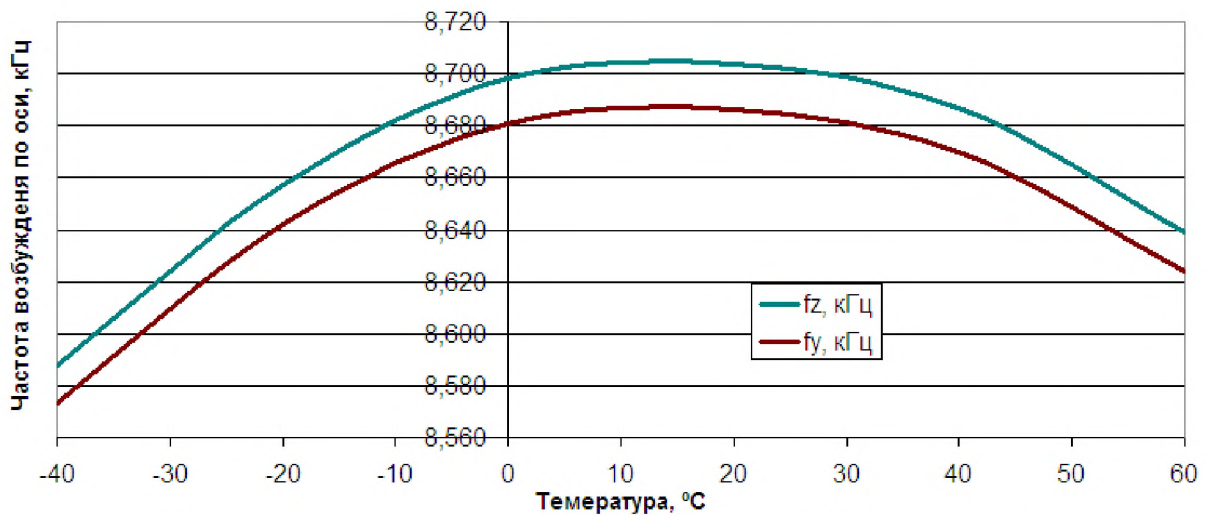


Рис. 4.7. Изменение частот колебаний элемента №2 по осям X и Y до старения

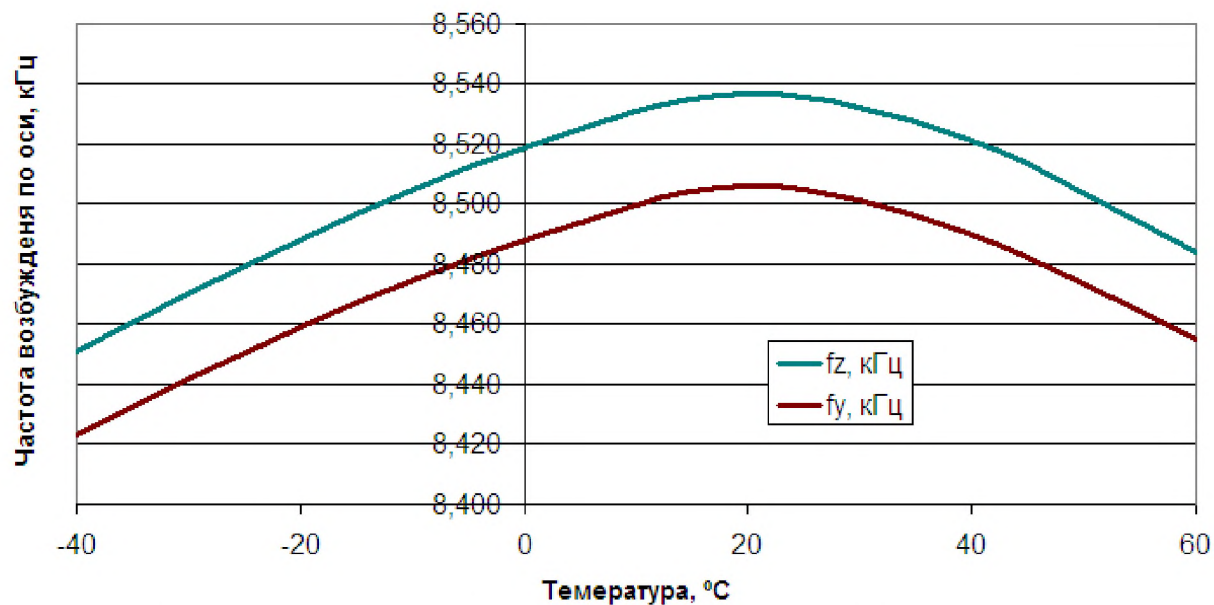


Рис. 4.8. Изменение частот колебаний элемента №3 по осям X и Y до старения

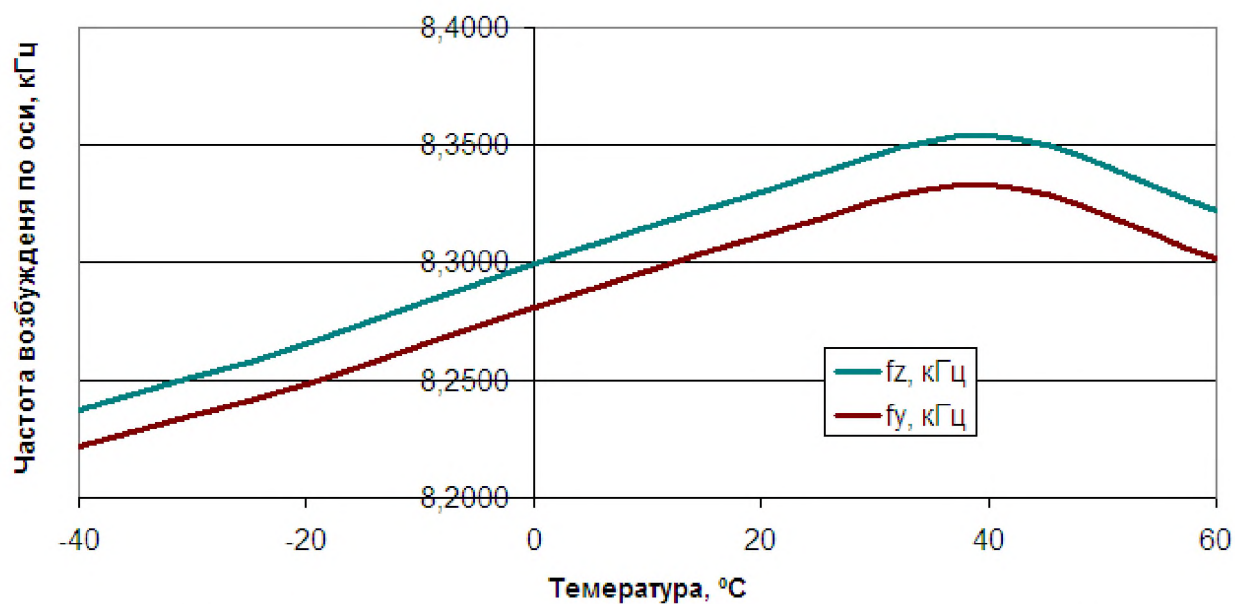


Рис. 4.9. Изменение частот колебаний элемента №4 по осям X и Y до старения

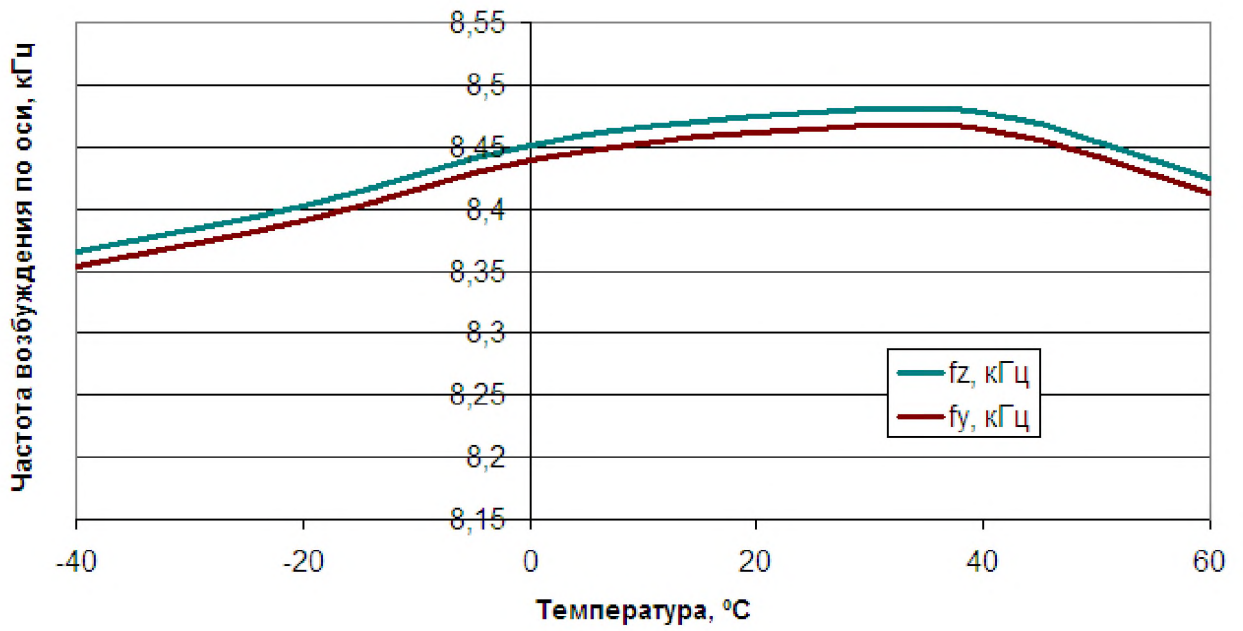


Рис. 4.10. Изменение частот колебаний элемента №1 по осям X и Y после старения

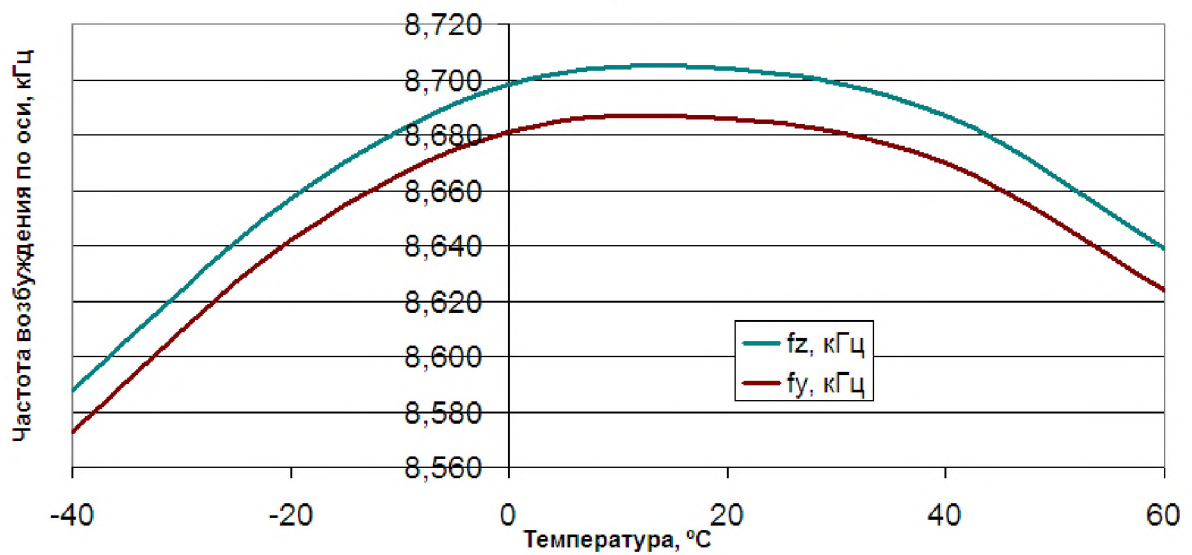


Рис. 4.11. Изменение частот колебаний элемента №2 по осям X и Y после старения



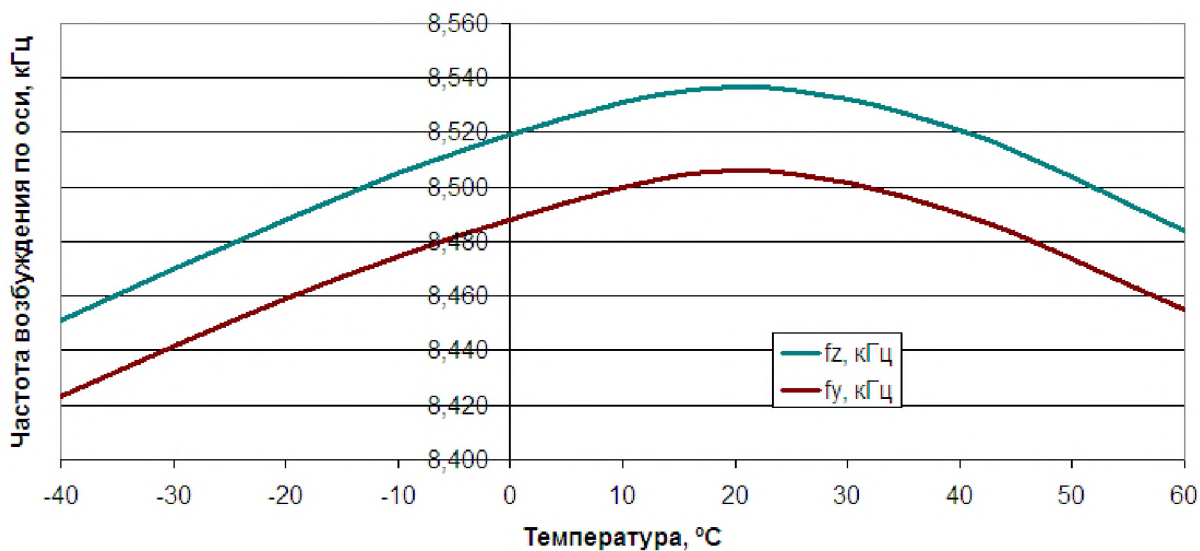


Рис. 4.12. Изменение частот колебаний элемента №3 по осям X и Y после старения

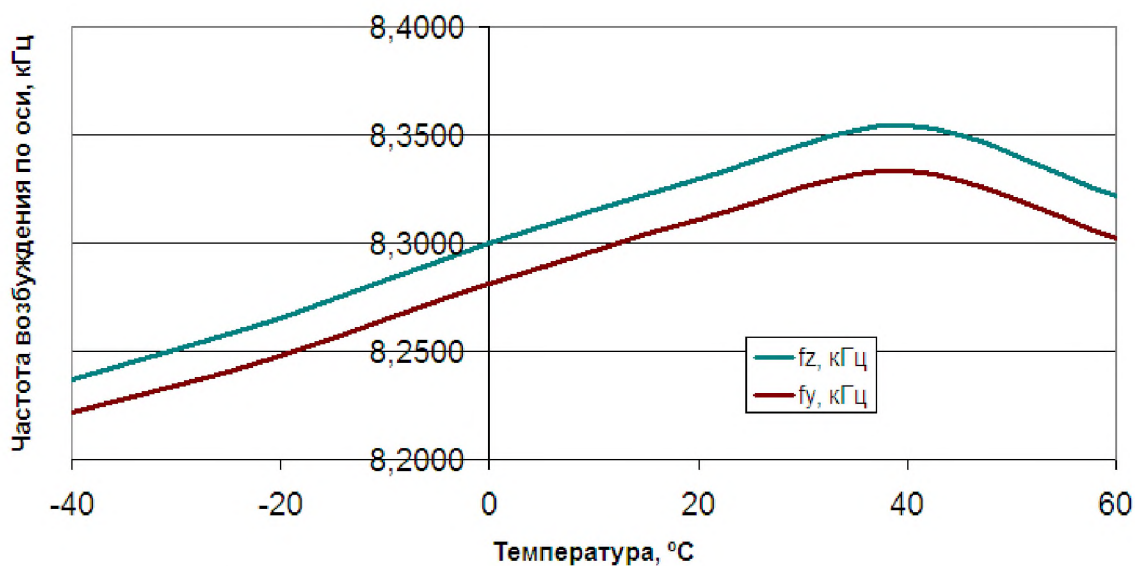


Рис. 4.13. Изменение частот колебаний элемента №4 по осям X и Y после старения



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения диссертационной работы получены следующие основные **результаты**:

– проведён анализ характеристик сегнетоэлектрических материалов, используемых в России и за рубежом для изготовления пьезоэлектрических элементов и определены требования к этим материалам, которые должны обладать высокой эффективностью и технологичностью в производстве;

– по результатам исследований влияния синтеза и старения пьезокерамики на свойства материала: предложен способ усовершенствования технологии изготовления частотно-селективного устройства на основе стабильного пьезоматериала; разработаны методы оптимизации технологических процессов в опытном и мелкосерийном производстве термостабильных материалов и устройств на их основе.

– проведено модифицирование известных составов пьезокерамики для пьезофильтров, с целью получения наилучшего показателя ООЧ. На основе термостабильного материала изготовлены пьезоэлементы для датчиков угловых скоростей и проведены температурные исследования их параметров.

На основании полученных результатов были сделаны следующие **выводы**:

1. Причинами появления дополнительного спектра частот при возбуждении резонанса в пьезокерамических элементах являются нарушение осевой симметрии резонатора или механические связи между различными модами колебаний, возникающие при появлении механических локальных дефектов и (или) физических неоднородностей.

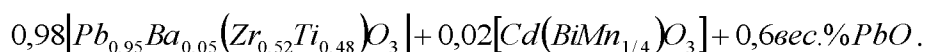
2. Предложено объяснение механизма температурной зависимости резонансной частоты ЦТС на основе предположения о влиянии внутренних дефектов на величину относительной диэлектрической проницаемости  $\frac{\varepsilon_{33}^T}{\varepsilon_0}$ .

3. Установлено, что оптимальные для практического применения свойства имеют пьезокерамические элементы, полученные при температуре

спекания более 1100 °С и выдержке при данной температуре 3–4,5 часа. При этом достигается значение  $\frac{\varepsilon_{33}^T}{\varepsilon_0}$  от 1200 до 1500.

4. Минимальным относительным отклонением частоты (0,19 %) в диапазоне температур от –60 до +85 °С обладают пьезоэлементы из порошков материала ЦТС-40 полученные при температуре спекания 1120 °С.

5. Исследования характеристик частотно-селективных устройств и преобразователей на основе модифицированных материалов с улучшенной термостабильностью показали, что оптимальные рабочие характеристики в температурном диапазоне от –30 до +85 °С обеспечивает стехиометрический состав пьезокерамики системы ЦТС:



#### **По теме диссертации автором опубликованы следующие работы:**

*Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:*

1. **Т.В. Щёголева**, Р.М. Образцов, А.В. Добрынин «Частотные характеристики поддерживающих конструкций биморфного пьезокерамического элемента балочного гироскопа» // Журнал Известия высших учебных заведений. Электроника. – 2010 г. – №3(83). – С.84-85.

2. **Щёголева Т.В.**, Добрынин А.В. «Применение технологии литья при изготовлении пьезокерамических балок для гироскопа» // Журнал Известия высших учебных заведений. Электроника. – 2014 г. – №3 (107). – С.16-20.

*Публикации в других изданиях:*

3. **Щёголева Т.В.** Исследование температурного дрейфа биморфного пьезокерамического гироскопа // Материалы докладов участников 2-й окружной научно-технической конференции молодых учёных и специалистов. 2010. Москва, Зеленоград.

4. **Щёголева Т.В.** Применение чувствительных элементов, изготовленных по плёночной технологии, в пьезоэлектрических изделиях // Материалы докладов участников 3-й окружной научно-технической конференции молодых учёных и специалистов, 2011. Москва, Зеленоград.

5. Никифоров В.Г., **Щёголева Т.В.** и др. Пьезоэлектрические микрореле // Компоненты и технологии. – 2012 г. – №8. С.96-97.

6. А. Гриценко, В. Никифоров, **Т. Щёголева** Состояние и перспективы развития пьезоэлектрических генераторов // Компоненты и технологии. – 2012 г. – №9. С.63-68.

7. В.Н. Зинченко, Н.А. Каширин, В.М. Нечаев, Г.М. Нигметов, **Т.В. Щёголева.** Малогабаритный акселерометр для диагностики и мониторинга сооружений, оборудования, грунтов и других объектов //Сборник трудов Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения», 23-27 сентября 2013 г., Анапа.

8. В.Н. Зинченко, Н.А. Каширин, В.М. Нечаев, В.Н. Шелехов, **Т.В. Щёголева,** В.А. Калинин, К.А. Строганов. Методика измерения коэффициента преобразования пьезокерамического микроакселерометра для информационно-управляющих систем // Межотраслевой научно-технический журнал «Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России». – 2013 г. – №4(120). С.57-59.

9. А.Л. Гриценко, А.В. Дайнеко, С.С. Нерсесов, В.Г. Никифоров, Д.Ю. Шахворостов, **Т.В. Щёголева.** Автономный пьезоэлектрический генератор // Сборник трудов Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения», 23-27 сентября 2013 г., Анапа, стр.107-111.

10. И.А. Горинов, Д.Ю. Шахворостов, **Т.В. Щёголева,** В.Н. Зинченко, Д.Н. Беклемишев, Я.А. Прокофьев «Встраиваемые системы измерения ударных ускорений на основе пьезоэлектрических датчиков» // материалы Международного форума «Микроэлектроника 2016» г. Алушта 26-30 сентября 2016 г.

11. Шахворостов Д.Ю., **Щёголева Т.В.**, Шиков М.Г., Горинов И.А. «Исследование влияния окружающей среды на величину дрейфа пьезокерамических датчиков угловых скоростей и методы его снижения» // журнал «Индустрия». 2016 г. – №6. С.4-5.

#### *Патенты*

12. Зинченко В.Н., Нечаев В.М., **Щёголева Т.В.** и др. Способ определения параметров изделий пьезотехники. Патент №2492491 пр. 13.09.2011 г.

13. Улуханов А.Г., **Щёголева Т.В.** Полимерная композиция для герметизации пьезокерамических приемоизлучающих гидроакустических устройств. Патент №2529542 пр. 07.05.2013 г.

14. Зинченко В.Н., Нечаев В.М., **Щёголева Т.В.** и др. Измерительный стенд для определения коэффициента преобразования пьезокерамических акселерометров. Патент №2540940 пр. 06.02.2014 г.

15. Зинченко В.Н., Нечаев В.М., **Щёголева Т.В.** и др. Способ измерения коэффициента преобразования пьезокерамических акселерометров. Патент №2553750 пр. 06.02.2014 г.

16. Улуханов А.Г., **Щёголева Т.В.**, Каширин Н.А. Полимерная композиция для заливки приёмоизлучающих модулей. Патент №2552740 пр. 06.02.2014 г.

17. Зинченко В.Н., Нечаев В.М., **Щёголева Т.В.** и др. Пьезоэлектрический биморф для чувствительного элемента изгибного типа. Патент №104779 пр. 13.12.2010 г.

18. Зинченко В.Н., Каширин Н.А., **Щёголева Т.В.** и др. Чувствительный элемент изгибного типа. Патент №127251 пр. 15.03.2012 г.

19. Зинченко В.Н., Каширин Н.А., Щёголева Т.В. и др. Анализатор спектра сигнала вибрации. Патент №156046 пр. 16.12.2014 г.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аржанов В.А., Ясинский И.М. Электрические фильтры и линии задержки: Учеб. пособие, – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2000. – 372 с.
2. Глозман И.А. Пьезокерамика. Изд-во «Энергия», 1967.
3. Джигунов Р.Г., Борисюк А.М. Современные тенденции и направления развития пьезотехники. Фундаментальные проблемы пьезоэлектроники. Ростов-на-Дону: МП «Книга», 1995. Т. 3. С. 5-12.
4. Смажевская Е.Г., Фельдман Н.Б. Пьезоэлектрическая керамика. М., Изд-во «Советское радио», 1971, 200 с.
5. Мэзон У. Применение пьезоэлектрических кристаллов и механических резонаторов в фильтрах и генераторах. – В кн.: Физическая акустика/Под ред. У. Мэзона. – М.: Мир, 1966.
6. Глюкман Л.И. Пьезоэлектрические кварцевые резонаторы. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Радио и связь, 1981. – 232 с.
7. Пьезоэлектрическая керамика: принципы и применение / Пер. с англ. С.Н. Жукова. – Мн. ООО «ФУАинформ», 2003. – 112 с.
8. Берленкур Д., Керран Д., Жаффе И.Г. Пьезоэлектрические и пьезомагнитные материалы и их применение в преобразователях. Физическая акустика. Под ред. У. Мэзона. Т.1. Методы и приборы ультразвуковых исследований, часть А. М.: Мир, 1966. – 592 с.
9. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М.: Изд-во «Мир», 1974. – 288 с.
10. Мельник В.Н., Москальков М.Н. О связанных электроупругих нестационарных колебаниях пьезоэлектрического цилиндра с радиальной поляризацией // ЖВМ и МФ. 1988. Т. 28, № 11. С.1755-1756.
11. Ватульян А.О., Кубликов В.Л. О граничных интегральных уравнениях в электроупругости // ПММ. 1989. Т. 53, № 6. С. 1037-1041.
12. Ватульян А.О., Кубликов В.Л. Метод граничных элементов в электроупругости // Механика деформируемых тел. Межвуз. сб. науч. тр. / ДГТУ, Ростов-на-Дону. 1994. С. 17-21.

13. Белоконь А.В., Наседкин А.В., Соловьев А.Н. Новые схемы конечно-элементного динамического анализа пьезоэлектрических устройств // Прикладная математика и механика. 2002. Т. 66, № 3. С.491-501.

14. Головнин В.А., Черных Г.Г., Шахворостов Д.Ю. К вопросу о моночастотности пьезокерамических резонаторов. Часть 1. Тонкие диски // Международная научно-практическая конференция «Фундаментальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения» («Пьезотехника-2005»), Ростов-на-Дону, Азов, Ростов-на-Дону, 2005.

15. Гуреев А.В., Шахворостов Д.Ю. Влияние технологических факторов на спектр резонатора круглого сечения. «Известия высших учебных заведений. Электроника №3», МИЭТ, 2007.

16. Шахворостов Д.Ю. Пьезокерамические фильтры поверхностного монтажа // «Микроэлектроника и информатика-2005». Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов: Тезисы докладов. – М.: МИЭТ, 2005.

17. Шахворостов Д.Ю., Головнин В.А. Исследование нежелательных резонансов в квадратных пьезокерамических резонаторах // «Микроэлектроника и информатика-2005». 12-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция: Тезисы докладов. – М.: МИЭТ, 2005.

18. Материалы пьезокерамические, ОСТ11 0444-87, 1987, с.121.

19. Шахворостов Д.Ю. Моделирование колебаний ультразвукового фокусирующего элемента из пьезокерамики. // («Актуальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения и нанотехнологий, НКТБ «Пьзоприбор» РГУ, Ростов-на-Дону, 2006 г.

20. Сафронов А.Я., Никифоров В.Г., Шахворостов Д.Ю., Калифатиди А.К., Барыкин В.В. Малогабаритные пьезоэлектрические вибрационные гироскопы широкого применения. «Электроника НТБ», Москва, 2007.

21. Материалы сайта <http://www.elapiezo.ru/>.

22. APC International «Пьезоэлектрическая керамика: принципы и применение». / Пер. с англ. С. Н. Жукова. - Мн. ООО «ФУАинформ», 2003. - 112с. APC. С. 22-23/

23. Мирошников П.В., Сегалла А.Г., Сафронов А.Я., Никифоров В.Г. Патентная заявка на изобретение № 2007133386/03 от 06.09.2007г. «Пьезокерамический материал».

24. Функциональная электроника на основе пьезоэффекта / под редакцией С.С. Нерсесова, Изд-во Техносфера, Москва. 2014. – 110 с.

25. Головнин В.А., Каплунов И.А., Малышкина О.В., Педько Б.Б., Мовчикова А.А. Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов. // Техносфера. Москва. 2013, с.271.

26. Нестеров А.А. Низкотемпературный синтез нанопорошков фаз системы  $PbTiO_3-BiScO_3$  / Нестеров А.А., Панич А.А., Мараховский М.А., Нагаенко, А.В. // Фундаментальные исследования. 2011. № 12-2. С. 415-417.

27. Сергиенко И.А. Роль несобственных параметров порядка в феноменологической теории фазовых диаграмм. / И.А. Сергиенко // Дисс. к.ф.-м.н. Ростов н/Д. РГУ. -2002. –С.148.

28. Данцигер А.Я. Высокоэффективные пьезоэлектрические материалы. Справочник. / А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, Л.Д. Гринева, Р.У. Девликанова, С.И. Дудкина, С.В. Гавриляченко, Н.В. Дергунова, А.Н. Клевцов // Ростов-на-Дону.: Изд-во. РГУ. 1994. - 31 с.

29. Аносов В.Я. Основы физико-химического анализа/ В.Я.Аносов, М.И.Озерова, Ю.А.Фиалков/ - М. «Наука».1976. 504 с.

30. Коленько Ю.В. Фазовый состав нанокристаллического диоксида титана, синтезированного в гидротермальных условиях из различных соединений титанила / Ю.В. Коленько, А.А. Бурухин и др. // Неорг. материалы. 2004. 40. № 8. С. 942 – 949.

31. Бурухин А.А. Синтез нанокристаллических порошков диоксида циркония из гидротермальных и сверхкритических растворов / А.А. Бурухин,

Н.Н. Олейников и др // Вестн. Воронежск. гос. тех. ун-та. Сер. Материаловедение. 1999. Вып. 1.5. С. 19-24.

32. Торхов Д.С., Бурухин А.А. Нанокристаллические порошки SnO<sub>2</sub>, синтезированные гидротермальным методом, для сенсоров / Д.С. Торхов, А.А. Бурухин // Неорг. материалы. 2003. 39. № 11. С. 1342 – 1346.

33. Шахворостов Д.Ю. Разработка математических моделей электроупругих структур и их применение в САПР пьезокерамических элементов. – Москва МИЭТ (ТУ). 2007 – 93 с.

34. Карюков Е. В. Низкотемпературная технология формирования фаз кислородно-октаэдрического типа, содержащих Nb (V) и свойства материалов на их основе. Диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Новочеркасск. 2010.

35. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. / Киёси Окадзаки; пер. с яп. – М.: Энергия, 1976. – 336 с.

36. Третьяков Ю.Д. Низкотемпературные процессы в химии и технологии. Соросовский образовательный журнал. 1996. № 4. С.45 – 51.

37. Ming-li Li Simple oxalate precursor route for the preparation of brain-like shaped barium-strontium titanate: Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>. / Ming-li Li , Hui Liang, Ming-xia Xu // Materials Chemistry and Physics. 2008. V.112.p. 337–341.

38. Li B.Synthesis and sintering behavior of BaTiO<sub>3</sub> prepared by different chemical methods / Baorang Li, Xiaohui Wang, Longtu Li // Materials Chemistry and Physics 2002 78 p. 292–298.

39. Нестеров А.А. Синтез шихты оксидных сегнетофаз в водных растворах и электрофизические свойства керамики, полученной на её основе / А.А. Нестеров, Т.Г. Лупейко // В сб. «Фундаментальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения». Ростов-на-Дону. «ЦВВР». 1999. С. 254-262.

40. Суровяк А.З. Тонкие сегнетоэлектрические плёнки / А.З. Суровяк, А.Е. Панич, В.П. Дудкевич. - Ростов н/Д : РГУ, 1994. - 200 с.



41. Яффе В., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. - М. : Мир, 1974. - 287 с.
42. Panich, V.K. Dolya, A.A. Panich, E.V. Karukov // Piezoelectric Materials and Devices. New York: Nova Science Publishers. - 2011. (P. II). - P. 145-183.
43. Высокоэффективные пьезокерамические материалы: справочник / А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко и др. – Ростов-на-Дону, 1994.– 32 с.
44. Topolov, V.Yu. Problem of piezoelectric sensitivity of 1–3-type composites based on ferroelectric ceramics [Text] / V.Yu. Topolov, A.E. Panich // Ferroelectrics.– 2009.– Vol.392.– P.107–119.
45. Нестеров А.А., Панич А.Е., Карюков Е.В., Масуренков К.С. Низкотемпературный синтез фаз  $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ . Научная мысль Кавказа. 2010. № 2(14). с.59 – 66.
46. Nagara, H. Пат. 6538363 США. Method of manufacturing a piezoelectric element / H.Nagara (Япония), T.Sato (Япония), A.Adachi (Япония); Matsushita Electric Industrial Co., Ltd. (Япония). Заяв. 28.09.2000; Опубл. 25.03.03. – 3 с., 11 л. ил.; Приоритет 28.03.02; <http://www.uspto.gov>.
47. Гуреев, Д.М. Исследование условий селективного лазерного спекания керамических порошковых материалов системы цирконата-титаната свинца / Д.М. Гуреев, Р.В. Ружечко, И.В. Шишковский // Письма ЖТФ.– 2000.– Т. 26, N 6.– С.84–89.
48. Levin, V.M. The effective thermoelectroelastic properties of microinhomogeneous materials / V.M. Levin, M.I. Rakovskaja, W.S. Kreher // Internat. J. Solids Struct.– 1999.– Vol. 36, N 18.– P. 2683–2705.
49. Гориш, А.В. Пьезоэлектрическое приборостроение / А.В. Гориш, В.П. Дудкевич, М.Ф. Куприянов и др. – Т.1. Физика сегнетоэлектрической керамики. – М.: Издательство журнала «Радиотехника», 1999.– 368 с.: ил.

50. Directiv 2002/95/EC of the European parliament and of the council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electronic equipment. (2003). Official J. EU, № 3, pp.19-23.

51. B. Noheda, J. A. Gonzalo, L.E. Cross, R. Guo, S.E. Park, D.E. Cox, and G. Shirane: Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: the structure of  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ . Phys. Rev. B 61, 8687 (2000).

52. R. Guo, L.E. Cross, S.-E. Park, B. Noheda, D.E. Cox, and G. Shirane: Origin of the high piezoelectric response in  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ . Phys. Rev. Lett. 84, 5423 (2000).

53. Eitel, R.E. Octahedral tilt-suppression of ferroelectric domain wall dynamics and the associated piezoelectric activity in  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ . / R.E. Eitel, C.A. Randall // Phys. Rev. Lett. – 2007. – V. 75.– 094106.

54. Панич А.Е. Пьезокерамические актюаторы: учебное пособие / А.Е. Панич // Ростов н/Д, 2008. – 153с.

55. Данцигер А.Я. Сегнетоэлектрические твёрдые растворы многокомпонентных систем сложных оксидов и высокоэффективные пьезокерамические материалы на их основе // Ростов-на-Дону: РГУ. 1985. – 480 с.

56. Кабиров Ю.В., Куприянов М.Ф., Петрович Э.В., Дуймакаев Ш.И., Пономаренко В.О. Структура и фазовые переходы твердых растворов цирконата-титаната свинца. // ФТТ. - 2011. Т. 53, вып. 1, С. 110.

57. Образцов Р.М., Юняев А.Р., Новиков А.В. К вопросу о выборе максимально эффективных размеров балочного пьезоэлектрического биморфного чувствительного элемента для малогабаритного вибрационного гироскопа. // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 9. С. 37-40.

58. Корастелин В.В. Расчёт ориентаций кристаллических срезов с максимальными значениями пьезоэлектрических параметров // Автореферат диссертации кандидата физико-математических наук. – Тверь ТвГУ. 1998 – 18 с.

59. Образцов Р.М., Панич А.Е. Практическое применение результатов конечноэлементного моделирования настройки балочного пьезоэлектрического биморфного чувствительного элемента для малогабаритного вибрационного гироскопа. //Сборник трудов VI международной научно-технической конференции «Инновационные процессы пьезоэлектрического приборостроения и нанотехнологий». Ростов-на-Дону, 2008. Издательство Ростовского государственного педагогического университета. С. 141-145. 330стр.

60. Образцов Р.М. Малогабаритный вибрационный гироскоп с балочным биморфным чувствительным элементом из пьезоэлектрической керамики. //Нано- и микросистемная техника. 2008. № 10. С. 52-54.

61. Образцов Р.М., Гриценко А.Л., Шахворостов Д.Ю. и др. Патентная заявка на изобретение № 2008107946 приоритет от 04.03.2008г. Упругий подвес для пьезоэлектрического балочного биморфного вибрационного датчика угловой скорости и способ его монтажа.

62. Образцов Р.М. Малогабаритный вибрационный гироскоп с балочным биморфным чувствительным элементом из пьезоэлектрической керамики. //Нано- и микросистемная техника. 2008. № 10. С. 52–54.

63. APC International «Пьезоэлектрическая керамика: принципы и применение». / Пер. с англ. С. Н. Жукова. - Мн. ООО «ФУАинформ», 2003. - 112с. APC. С. 22-23.

64. Корастелин В.В., Педько Б.Б. Поиск оптимальных и эффективных ориентации срезов пьезокристаллов. // Кристаллография. –1997, Т.42, № 6 С. 1080-1086.

65. Noheda B. (2002). Current Opinion in Solid State and Materials Science Vol. 6, pp. 27.

66. Мирошников П.В., Сегалла А.Г., Сафронов А.Я., Никифоров В.Г. Патентная заявка на изобретение № 2007133386/03 от 06.09.2007г. «Пьезокерамический материал».

67. Eitel, R.E. Octahedral tilt-suppression of ferroelectric domain wall dynamics and the associated piezoelectric activity in  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ . / R.E. Eitel, C.A. Randall // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – V. 75. – 094106.

68. Физико-химические методы исследования неорганических веществ: учеб. пособие / под ред. А.Б. Никольского. -М.: Академия, 2006. - 448 с.

69. Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Разумовская О.Н., Ярославцева Е.А., Дудкина С.И., Демченко О.А., Юрасов Ю.И., Есис А.А., Андриюшина И.Н. Фазообразование в приморфотропной области системы ЦТС, дефектность структуры и электромеханические свойства твёрдых растворов. // *ФТТ.* – 2009, Т. 51. вып. 5. С. 95.

70. Сергиенко И.А. Роль несобственных параметров порядка в феноменологической теории фазовых диаграмм. / И.А. Сергиенко // Диссертационная работа Ростов н/Д. РГУ. -2002. –С.148.

71. Рабе К.М., Ан Ч.Г., Трискон Ж.-М. Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд. - м.: Бином, 2011. - 440 с.

72. Высокоэффективные пьезокерамические материалы (Справочник). – Ростов на Дону, 1994. – 30 с.

73. Коленько Ю.В. Синтез гидротермальным методом нанокристаллических порошков различных кристаллических модификаций  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  / Ю.В. Коленько, А.А. Бурухин и др. // *Журн. неорган. химии.* 2002. 47. № 11. С.1755 – 1762.

74. Янчич В.В. Пьезоэлектрические виброизмерительные преобразователи (акселерометры). – Ростов на Дону, 2010. – 287 с.

75. Нагаенко А.В. Технологические приёмы управления электрофизическими параметрами пьезокерамических и композиционных материалов со структурой типа перовскита для пьезопреобразователей / Нагаенко А.В. // Диссертационная работа Ростов н/Д. ЮФУ. -2015. –С.177.

76. Александров К.С., Сорокин Б.П., Бурков С.И. Эффективные пьезоэлектрические кристаллы для акустоэлектроники, пьезотехники и сенсоров / Новосибирск: СО РАН, 2007. – 500 с.

77. Кацнельсон М.И., Трефилов А.В. Динамика и термодинамика кристаллической решетки. - М.: ИздАТ, 2002. - 382 с.

78. Малов В.В. Пьезорезонансные датчики. – М.: Энергия, 1978. – 120 с.

79. Майор М.М., Высоченский Ю.М., Принц И.П. и др. Пьезоэлектрический эффект в монокристаллах Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>. // Изв. Ан СССР. Неорганич. матер. - 1991, № 3. С.604- 606.

80. Пугачёв С.И. Металлизация пьезокерамики в высокочастотном электрическом поле. // Температууроустойчивые функциональные покрытия. 1997, Ч. 1. - С. 120-127.

81. Шарапов В.М. Пьезоэлектрические датчики / В.М. Шарапов, М.П. Мусиенко, Е.В. Шарапова/ Под ред. В.М. Шарапова – Москва, 2006. – 636 с.

82. Mercadelli, E., Sanson, A., Galassi, C. (2010). Porous piezoelectric ceramics/ Piezoelectric Ceramics/. Published by Sciyo, pp.111-128, ISBN 978-953-307-122-0.

83. Сравнительный анализ результатов моделирования пористой пьезокерамики методами эффективных модулей и конечных элементов с экспериментальными данными / А.В. Наседкин, М.С. Шевцова // Инженерный вестник Дона. – 2013. – №2. – С.46-55.

84. Гориш А.В., Дудкевич В.П., Куприянов М.Ф., Панич А.Е., Турик А.В. Пьезоэлектрическое приборостроение. Т.1, Физика сегнетоэлектрической керамики. - М.: ИПЖРТ, 1999.

85. Jalili N., Afshari M. (2010). Piezoelectric-Based Vibration Control: From Macro to Micro/Nano Scale Systems. Springer, New York, NY. 517 p.

86. Viehland D. (2006). «Effect of Uniaxial Stress Upon the Electromechanical Properties of Various Piezoelectric Ceramics and Single Crystals». J. of the American Ceramic Society, Vol. 89, Is. 3, pp. 775-785.

87. Jordan T.L., Ounaies Z. (2001). Piezoelectric Ceramics Characterization. Hanover: Available from NASA Center for AeroSpace Information. 25 p.

88. Qiyi Y., Dunming L., Dingquan X., Jianguo Z., Ping Y. (2004). «Researches on the Lead-free Piezoelectric Ceramics and Their Applications». Metallic Functional Materials, Is. 6, pp. 40-45.

89. Образцов Р.М. Инновационные технологии создания миниатюрного пьезоэлектрического балочного вибрационного гироскопа. – Москва ФГОУВПО «ЮФУ». 2009 – 168 с.

90. Гуреев А.В., Шахворостов Д.Ю. Влияние технологических факторов на спектр резонатора круглого сечения. «Известия высших учебных заведений. Электроника №3», МИЭТ, 2007.

91. Шахворостов Д.Ю. Пьезокерамические фильтры поверхностного монтажа // «Микроэлектроника и информатика-2005». Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов: Тезисы докладов. – М.: МИЭТ, 2005.

92. Шахворостов Д.Ю., Головнин В.А. Исследование нежелательных резонансов в квадратных пьезокерамических резонаторах // «Микроэлектроника и информатика-2005». 12-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция: Тезисы докладов. – М.: МИЭТ, 2005.

93. Шахворостов Д.Ю. Моделирование колебаний ультразвукового фокусирующего элемента из пьезокерамики. // («Актуальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения и нанотехнологий», НКТБ «Пьзоприбор» РГУ, Ростов-на-Дону, 2006 г.

94. Шахворостов Д.Ю., Пузикова Е.В., Головнин В.А. Математическое моделирование колебаний части сферической оболочки из пьезокерамики. // «Микроэлектроника и информатика-2006». Всероссийская

межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов: Тезисы докладов. – М.: МИЭТ, 2006.

95. Сафронов А.Я., Никифоров В.Г., Шахворостов Д.Ю., Калифатиди А.К., Барыкин В.В. Малогабаритные пьезоэлектрические вибрационные гироскопы широкого применения. «Электроника НТБ», Москва, 2007.

96. Образцов Р.М., Юняев А.Р., Новиков А.В. К вопросу о выборе максимально эффективных размеров балочного пьезоэлектрического биморфного чувствительного элемента для малогабаритного вибрационного гироскопа. //Нано- и микросистемная техника. – 2008. – № 9. – С. 37–40.

97. Образцов Р.М. Малогабаритный вибрационный гироскоп с балочным биморфным чувствительным элементом из пьезоэлектрической керамики. //Нано- и микросистемная техника. – 2008. – № 10. – С. 52–54.

98. Образцов Р.М. Разработка и анализ упругих подвесов для чувствительного элемента малогабаритного пьезоэлектрического биморфного вибрационного гироскопа. //Нано- и микросистемная техника. – 2009. – № 2. – С. 39–43.

99. Образцов Р.М., Гриценко А.Л., Шахворостов Д.Ю. и др. Упругий подвес для пьезоэлектрического балочного биморфного вибрационного датчика угловой скорости и способ его монтажа. Патентная заявка на изобретение № 2008107946 приоритет от 04.03.2008г.

100. Образцов Р.М., Панич А.Е. Практическое применение результатов конечноэлементного моделирования настройки балочного пьезоэлектрического биморфного чувствительного элемента для малогабаритного вибрационного гироскопа. //Сборник трудов VI международной научно-технической конференции «Инновационные процессы пьезоэлектрического приборостроения и нанотехнологий». 22-26 сентября 2008г. – Анапа. Ростов-на-Дону, 2008. Издательство Ростовского государственного педагогического университета. – С. 141–145.

101. Образцов Р.М., Шахворостов Д.Ю. Некоторые особенности проектирования пьезокерамического балочного вибрационного гироскопа.

//Сборник трудов VI международной научно-технической конференции «Инновационные процессы пьезоэлектрического приборостроения и нанотехнологий». 22-26 сентября 2008г. – Анапа. Ростов-на-Дону, 2008. Издательство Ростовского государственного педагогического университета. – С. 131-140.

102. Образцов Р.М., Гриценко А.Л., Шахворостов Д.Ю. Способ балансировки пьезоэлектрического балочного биморфного чувствительного элемента вибрационного датчика угловой скорости. Патентная заявка на изобретение № 2009106432 приоритет от 26.02.2009г.

103. Нагаенко А.В., Мараховский М.А. Изучение методов исследования пьезокерамических материалов и элементов в процессе их производства / Нагаенко А.В., Мараховский М.А. Учебно-методическое пособие – Ростов-на-Дону, 2008 – с.49.

104. М.В. Богуш. Проектирование пьезоэлектрических датчиков на основе электроупругих моделей / М.В. Богуш Техносфера – Москва, 2014 – с.311.

105. О.В. Малышкина, А.Ю. Елисеев, В.А Головнин, А.В. Дайнеко, А.И. Иванова, Е.В. Барабанова Формирование микроструктуры керамики многослойных актюаторов. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015, № 9, С. 40-44.