

На правах рукописи

Щёголева Татьяна Валерьевна

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

Специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Тверь - 2017

Работа выполнена в Акционерном обществе «НИИ «Элпа» с опытным производством» и кафедре прикладной физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной университет».

Научный руководитель **Дайнеко Андрей Владимирович**, кандидат физико-математических наук, АО «НИИ «Элпа» с опытным производством», директор центра управления проектами

Научный консультант **Малышкина Ольга Витальевна**, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет», профессор кафедры прикладной физики.

Официальные оппоненты: **Пугачев Сергей Иванович**, доктор технических наук, профессор, ОАО «Концерн «Морское подводное оружие – Гидроприбор», главный научный сотрудник

Афанасьева Людмила Евгеньевна, кандидат физико-математических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Тверской государственной технический университет», доцент кафедры технологии металлов и материаловедения

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет»

Защита состоится 21 апреля 2017 г. в _____ час. на заседании диссертационного совета Д 212.263.09 при Тверском государственном университете по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ТвГУ по адресу: 170000, г. Тверь, ул. Володарского, 44а и в сети Интернет на сайте ТвГУ <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан _____ марта 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Барабанова Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. В определённых областях науки и техники, таких как частотная селекция, датчики, преобразователи и др. одним из важнейших критерием 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. 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 скоростей.

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 скоростей.

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 и датчиков угловых скоростей 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 -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 пьезо-керамических 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 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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.

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы, определены задачи исследований и положения, выносимые на защиту, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе рассмотрены перспективные сегнетоэлектрические материалы, в частности керамические пьезоматериалы на основе фаз системы ЦТС. Они представляют собой твёрдые растворы системы цирконат-титаната свинца ($\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$) и являются основой значительной части современных пьезоэлектрических материалов с различным сочетанием электрофизических параметров. Характерной особенностью пьезоэлектриков является наличие свойства, называемого пьезоэффектом. Данный эффект позволяет использовать элементы из пьезокерамики в качестве рабочего тела в различных преобразователях, устройствах частотной селекции и др.

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 в течении 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%.

На основе рассмотренных в первой главе литературных источников, показано, что в определённых областях техники, таких как частотная селекция, датчики, преобразователи и др. одним из важнейших критерием функциональности является температурная стабильность параметров изделий, которые напрямую зависят от свойств применяемых материалов.

Во второй главе рассмотрена технология изготовления пьезокерамической керамики и устройств на её основе. Представлены существующие способы повышения температурной стабильности

пьезоматериала и основные методики исследования физических характеристик пьезокерамических образцов. Методы исследования пьезокерамики основаны на комплексе показателей, получаемых при электрических измерениях, механических испытаниях, химическом или спектральном анализе и др. Различают следующие этапы исследований: исследование состава материала, свойств образцов керамики и характеристик пьезокерамических элементов. К параметрам, характеризующим пьезокерамический материал, которые рассматриваются 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.

Приводятся методики измерения электрофизических параметров устройств на основе керамики ЦТС. Метод резонанса – антирезонанса, где частоты резонанса и антирезонанса можно измерять с большой точностью и, исходя из которых, рассчитываются пьезоэлектрические константы. Измерения ёмкости и угла диэлектрических потерь, осуществляемые на низкой частоте с использованием унифицированной установке, состоящей из моста для измерения ёмкости (например, цифровой измеритель ёмкости Е8-4) и диэлектрических потерь. Параметры датчика определяются уже на готовом изделии, в состав которого входит пьезокерамическое тело, электроника и соединительные элементы. Показаны существующие и разработанные методы измерения параметров фильтров и датчиков узкого применения.

Описан многоэтапный процесс изготовления пьезокерамики, в котором выделены основные операции, определяющие температурную стабильность материала.

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. К этим процессам относятся: синтез, термообработка, старение.

На основе материала, представленного в первой и второй главах, показана актуальность установления влияния различных режимов технологических операций синтеза, спекания и старения на формирование свойств пьезокерамики системы ЦТС и её температурной стабильности.

В третьей главе приведены результаты аналитического расчёта и моделирования в программном пакете на основе конечных элементов.

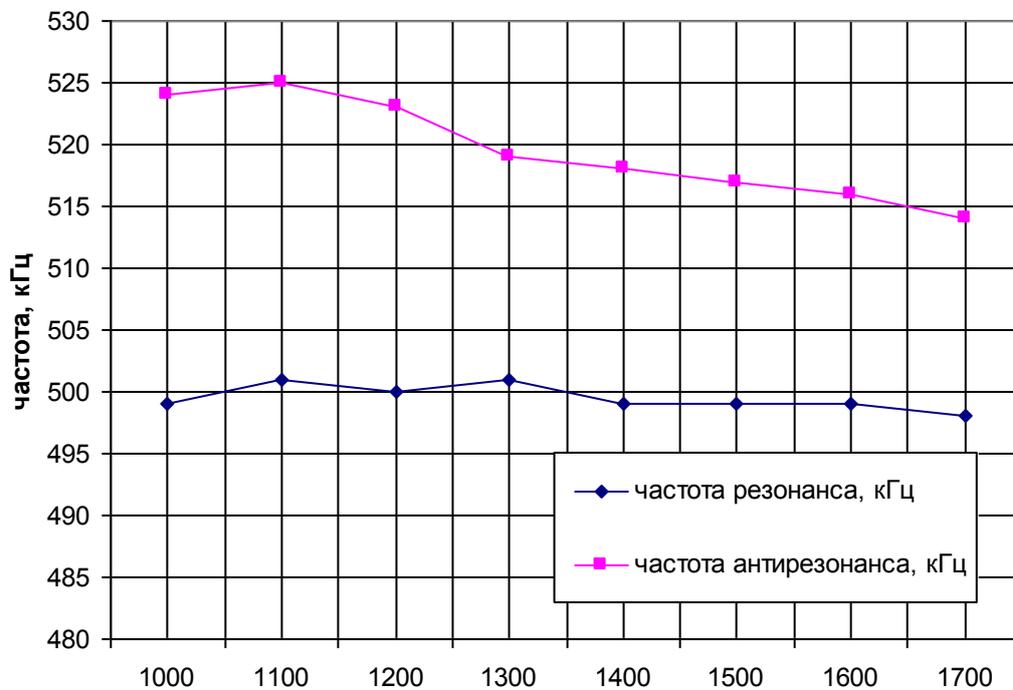
Рассчитаны параметры пьезоэлементов для пьезокерамических фильтров, работающих в диапазоне частот 450÷500 кГц, которые характеризуются широким диапазоном значений параметров. Шириной полосы пропускания по уровню 6 дБ: от 3 до 40 кГц; хорошей температурной стабильностью; низкими значениями группового времени задержки и др. Проведён анализ механических дефектов и показано, что причиной появления дополнительных резонансов являются механические связи между различными модами колебаний, которые возникают при появлении механических локальных дефектов и физических неоднородностей. Эти связи, как правило, достаточно малы, потому что пьезоэлементы с большими неоднородностями, 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. Показано, что провести количественные оценки влияния различных нарушений осевой симметрии аналитическими методами практически невозможно.

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

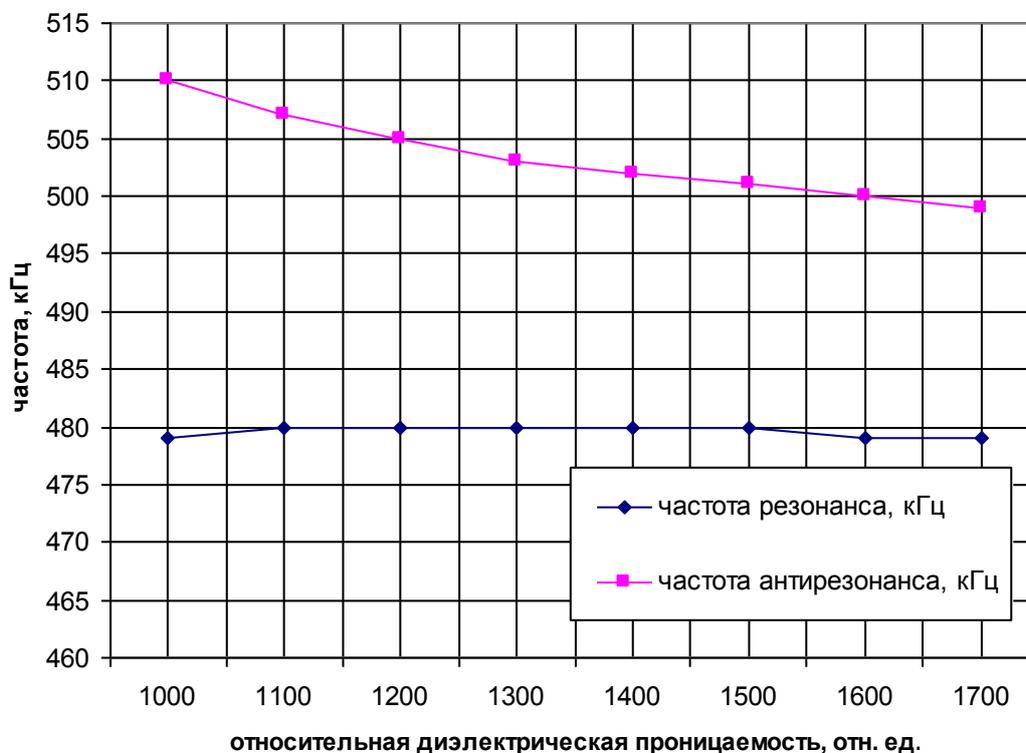
Для расчёта параметров элементов использовался пакет программного комплекса конечно-элементного расчёта SAMCEF Field – OOFELIE, позволяющий решать структурные и мультифизические задачи путём линейного и нелинейного анализа. Пакет включает функции САД системы, наглядного представления данных, построение конечно-элементной модели для элементов первого и второго порядка и последующую обработку полученных результатов. 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.

В работе были рассчитаны зависимости частот резонанса и антирезонанса пьезоэлементов от значений диэлектрической проницаемости. Расчёты проводились для двух разных габаритных размеров пьезоэлемента: 4,0×4,0×0,55 мм, электрод – металлизация частичная 2,0×2,0 (рис. 1,а) и 4,0×4,0×0,3 мм, электрод – металлизация сплошная 4,0×4,0 мм (рис. 1,б). Полученные зависимости дают возможность судить о том,

что повышение значения диэлектрической проницаемости снижает значение относительного резонансного частотного промежутка. Например, при необходимости получения относительного резонансного частотного промежутка 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.



а)



б)

Рис. 1. Зависимость резонансных частот колебаний пьезоэлемента толщиной $d = 0,55$ (а) и $0,3$ (б) мм от относительной диэлектрической проницаемости

На основе совместного анализа математического расчёта и эксперимента по влиянию температуры синтеза на параметры пьезоматериала, высказано предположение, 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 относительная диэлектрическая проницаемость ($\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$) достигает значений от 1200 до 1500.

В четвертой главе приведены результаты исследований пьезоэлектрических характеристик различных пьезокерамических материалов состава ЦТС. Измерения проводились непосредственно для пьезокерамических элементов и для преобразователей с рабочим телом из данного пьезоэлектрического материала, в диапазоне температур от – 60 до + 85 °С.

При поиске высокостабильной пьезокерамики с оптимальными пьезоэлектрическими характеристиками для применения в качестве рабочих тел для узкополосного, среднеполосного и широкополосного типа фильтров, исследовались три пьезокерамических материала (ЦТС-38, ЦТС-39, ЦТС-40).

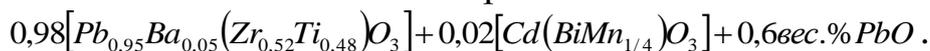
В данных исследованиях особое внимание уделялось требованию по уменьшению относительного отклонения частоты (**ООЧ**): $ООЧ = (f_\theta - f_{20}) / f_{20} = \Delta f_\theta / f_{20}$, (где f_θ , f_{20} – резонансные частоты при температуре θ °С и при температуре 20 °С) в диапазоне температур – 60 ÷ + 85 °С, и отсутствию дополнительных (нежелательных) резонансов в рабочем диапазоне частот.

Для поиска оптимального материала, обладающего минимальным ООЧ, были изготовлены стандартные образцы размером $\varnothing 20 \times 1$ мм. Для порошков материала ЦТС-38 были заданы температуры спекания 1100 °С и 1120 °С. Для порошков материала ЦТС-39: 1100 °С и 1120 °С. Для порошков материала ЦТС-40: 1100 °С и 1120 °С.

В результате исследования установлено (рис. 2), что минимальным ООЧ обладают пьезоэлементы из порошков материала ЦТС-40, полученные при максимальной температуре спекания 1120 °С.

Для повышения пьезоактивности материала, при сохранении приемлемых значений добротности и температурной стабильности материала, для образцов с радиальными (планарными) колебаниями был проведён цикл экспериментов по варьированию комплекса добавок в системе ЦТС, обеспечивающих при больших значениях коэффициента электромеханической связи (k_p) достаточную «жёсткость» материала и стойкость к внешним воздействиям. Особое внимание было уделено по-

иску состава с максимальной температурной стабильностью. Для эксперимента в качестве базового был выбран состав:



Другие составы отличались от базового на четверть мольного процента в соотношении цирконий/титан (таблица 1). Для каждого из пяти составов прессовалось не менее 60 заготовок, которые спекались при трёх температурах (1060 °С, 1080 °С и 1100 °С) с разными атмосферообразователями и поляризовались при нескольких режимах.

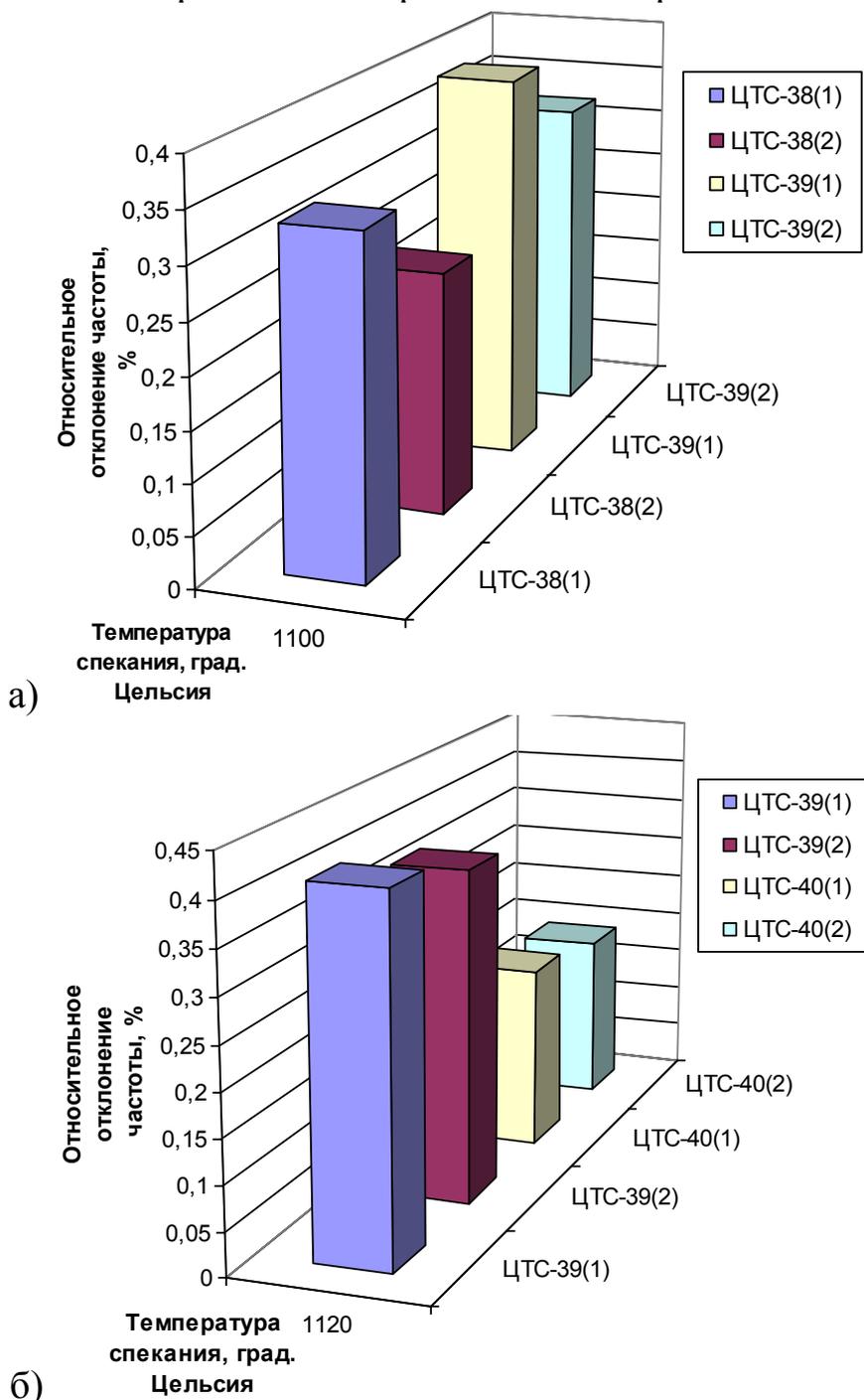


Рис.2. Диаграмма зависимости ООЧ пьезоматериалов (ЦТС-38, ЦТС-39 и ЦТС-40) при температуре спекания 1100 (а) и 1120 (б) °С

Таблица 1. Составы исследуемых образцов ЦТС

1	$0,98[Pb_{0,95}Ba_{0,05}(Zr_{0,5275}Ti_{0,4725})O_3] + 0,02[Cd(BiMn_{1/4})O_3] + 0,6\text{вес.}\%Mn$
2	$0,98[Pb_{0,95}Ba_{0,05}(Zr_{0,5250}Ti_{0,4750})O_3] + 0,02[Cd(BiMn_{1/4})O_3] + 0,6\text{вес.}\%Mn$
3	$0,98[Pb_{0,95}Ba_{0,05}(Zr_{0,5225}Ti_{0,4775})O_3] + 0,02[Cd(BiMn_{1/4})O_3] + 0,6\text{вес.}\%Mn$
4	$0,98[Pb_{0,95}Ba_{0,05}(Zr_{0,5200}Ti_{0,4800})O_3] + 0,02[Cd(BiMn_{1/4})O_3] + 0,6\text{вес.}\%Mn$
5	$0,98[Pb_{0,95}Ba_{0,05}(Zr_{0,5175}Ti_{0,4825})O_3] + 0,02[Cd(BiMn_{1/4})O_3] + 0,6\text{вес.}\%Mn$

На основе проведенных измерений показано, что:

- ООЧ состава 5 в диапазоне температур от минус 60 °С до плюс 60 °С не превышает 0,5 %, а в диапазоне от минус 40 °С до плюс 85 °С не превышает 0,3 %;
- ООЧ состава 4 в диапазоне температур от минус 60 °С до плюс 60 °С не превышает 0,5 %;
- значения коэффициента электромеханической связи этих составов находятся на уровне 0,59.

Увеличение мольного % содержания $PbTiO_3$ приводит к увеличению диэлектрической проницаемости и коэффициента электромеханической связи (k_p), 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.

В работе также проведено исследование влияния старения на частотные характеристики пьезоэлементов датчика угловых скоростей.

В математическом приближении пьезоэлемент 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/см² 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 постоянном 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 , увеличить добротность и стабилизировать рабочую частоту керамического тела.

Исследования по влиянию старения на пьезоэлектрические свойства керамики ЦТС-40, были проведены на стандартном образце $\varnothing 10 \times 1,0$ мм, и на четырех пьезокерамических биморфных элементах, изготовленных по технологии литья пьезокерамической плёнки.

Для стандартного образца измерения электростатической ёмкости проводились после 1, 2 и 3 суток старения при температуре $+60$ °С. Установлено, что старение в течение от 2 до 4 суток приводит к снижению значения диэлектрической проницаемости на 0,1% (рис. 3).

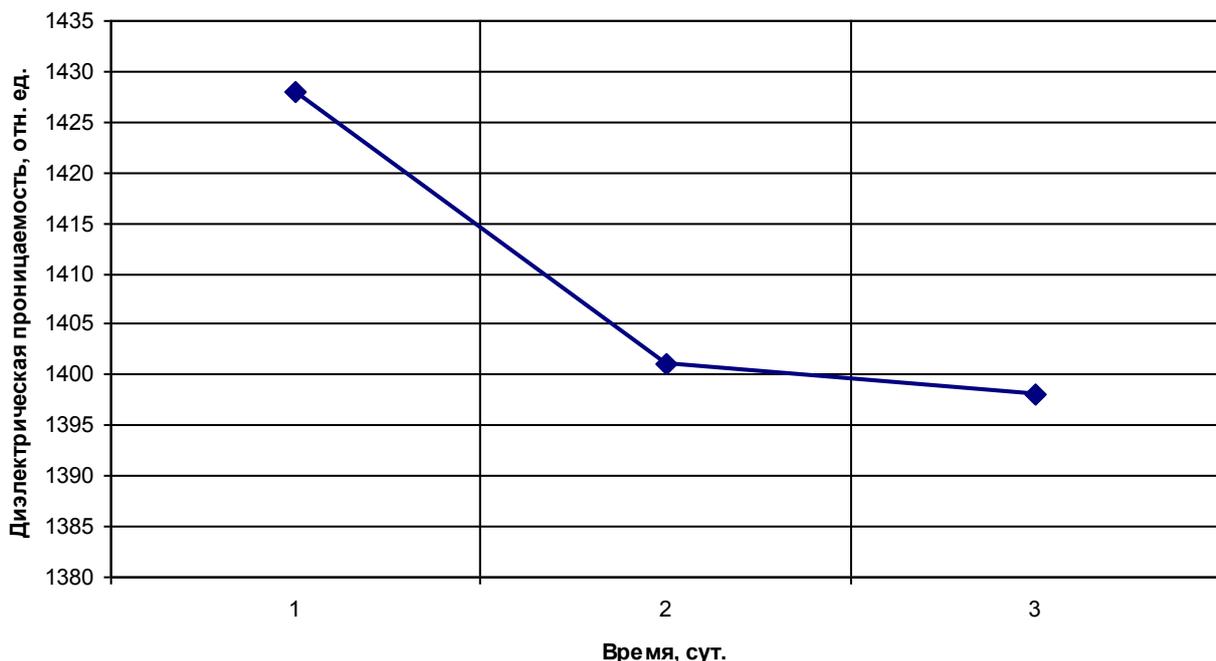


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости образца ЦТС от времени старения. (старение проводилось при температуре $+60$ °С)

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 (рис. 4) во всем температурном диапазоне от -40 до $+60$ °С.

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

Таким образом, показано, что отклонение относительной частоты пьезоэлементов из порошков материала ЦТС-40, полученных при температуре спекания $1120\text{ }^\circ\text{C}$, не превышает $0,5\%$, что обеспечивает минимальное отклонение рабочей частоты пьезокерамического фильтра в диапазоне температур от -60 до $+85\text{ }^\circ\text{C}$. 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 [1].

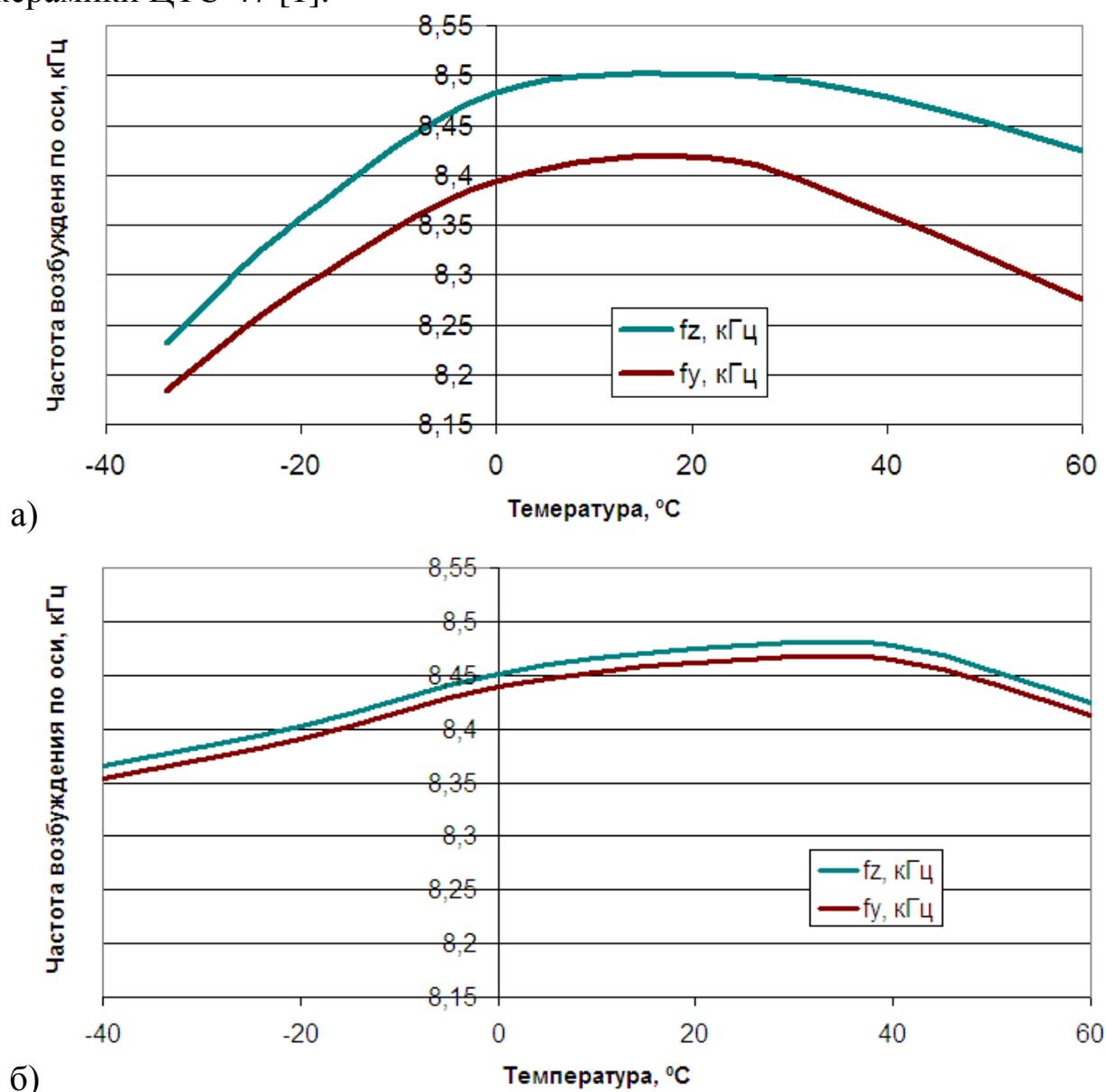


Рис. 4. Изменение частот колебаний элемента №1 по осям Z и Y до (а) и после (б) старения

Проведенные эксперименты полностью подтвердили предположение о том, что искусственное старение приводит к уменьшению относительной диэлектрической проницаемости, к стабилизации резонансных частот и к уменьшению резонансного промежутка. Это позволяет получить улучшенные значения частоты возбуждения датчика и оптимизировать его выходные параметры, по сравнению с традиционной керамикой ЦТС-47.

Основные результаты и выводы.

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. Причиной 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 темпе-

ратуре 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 датчиков 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:



Список основных публикаций автора по теме диссертации

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.

Цитируемая литература

1. 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.

Технический редактор А.В. Жильцов
Подписано в печать 20.02.2017. Формат 60 × 84 ¹/₁₆.
Усл. печ. л. 1,25. Тираж 100 экз. Заказ №81.
Тверской государственный университет
Редакционно-издательское управление
Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33.
Тел. РИУ: (4822) 35-60-63.