

4. R. G. McQueen, S. R. Marsh a. o.— In Book: High Velocity Impact Phenomena. New York — London, Academic Press, 1970, p. 353, 411.
5. M. C. Inman, L. E. Murr and M. F. Rose. Advances in Electron Metallography. 6A, ASTM, STP, 396, 1966, p. 39.
6. F. E. Van Wally.— In Book: Behaviour of Dense Media under High Dynamic Pressures. New York, 1968, p. 337.
7. L. E. Murr and K. P. Staudhammer. Materials Science and Engineering, 1975, 20, 35.
8. M. Kangilaski, J. S. Perrin a. o. Metallurgical Transactions, 1971, 2, 9, 2607.
9. И. С. Власьев, Я. М. Головчинер, П. О. Пашков. Тр. ВПИ, вып. 5, Волгоград, 1972.
10. А. Н. Киселев. ФГВ, 1975, 11, 6, 945.
11. L. E. Murr and M. F. Rose. The Philosophical Magazine, 1968, 18, 152, 281.
12. А. А. Дерibas, Г. Е. Кузьмин. ПМТФ, 1970, 1.
13. Г. Е. Кузьмин, В. И. Мали, В. В. Пай. ФГВ, 1973, 9, 4, 558.
14. Динамические исследования твердых тел под высоким давлением. М. «Мир», 1965.
15. High Velocity Impact Phenomena. Ed. R. Kinslow. New York — London, Academic Press, 1970, p. 551.
16. Н. И. Коперсак. Завод. лаб., 1959, 11, 1323.
17. R. Lagneborg. Acta Metallurgica, 1964, 12, 7, 823.
18. W. G. Burgers, I. A. Klostermann. Acta Metallurgica, 1965, 13, 5, 568.
19. D. B. Larson. J. of Appl. Phys., 1967, 18, 1541.
20. L. Kaufman.— In Book: Solids under Pressure. Ed. W. Paul, D. M. Warschauer. New York — London, 1963, p. 303.
21. Л. Кауфман, Х. Бернштейн. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. М., «Мир», 1972.
22. I. F. Breedis and L. Kaufman. Metallurgical Transactions, 1971, 2, 9, 2359.
23. D. Blackburn, L. Kaufman, M. Cohen. Acta Metallurgica, 1965, 13, 5, 533.
24. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., «Наука», 1966 г.

ПОВЕДЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ В УДАРНЫХ ВОЛНАХ

Е. З. Новицкий, В. Д. Садунов, Г. Я. Карпенко

(Москва)

В работе [1] сделано сообщение о двух типах устройств, генерирующих электрическую энергию во внешней цепи, когда рабочее тело этих устройств — пьезоэлектрическая керамика (ПК) — подвергается сжатию ударной волной (УВ). Условимся называть далее такое устройство взрывным пьезогенератором или просто генератором, в отличие от пьезоэлектрических датчиков давления (просто датчиков) — устройств аналогичного типа, но предназначенных для других целей (воспроизведение формы импульса давления в виде электрического импульса во внешней цепи, когда вопрос о величине генерируемой датчиком давления электрической энергии не первостепенный). В обоих случаях происходит преобразование энергии ударной волны в электрическую, и с этой точки зрения генераторы и датчики можно определить одним термином: преобразователи энергии. Эти два типа преобразователей с анализом влияния на их работу свойств ПК при воздействии УВ и рассматриваются ниже.

Основные объекты исследований: два состава цирконата-титаната свинца (ЦТС), лежащие практически на границе морфотропных превращений — ЦТС-19 и ПКР-1 [2]. Эти составы отличаются модификаторами. Образцы из ЦТС-19 готовились по обычной керамической технологии и по технологии горячего прессования, образцы из ПКР-1 —

Таблица 1

Основные характеристики исследованных ПК

Состав ПК	Плотность, кг/м ³	Температура Кюри (T _к), °С	Относительная диэлектрическая проницаемость (ε)	Остаточная поляризация (P _r), мкКл/см ²	Электропроводность (λ), Ом/см	Пьезомодуль (d ₃₃), Кл/Н	Электрическая прочность (E _{пр}), кВ/мм
ЦТС-19	7160 ± 7370	305	700 ± 50	42 ± 2	1 · 10 ⁻¹⁰ (100 °С) (0,2 ± 1,0) · 10 ⁻¹² (20 °С)	≥ 2 · 10 ⁻¹⁰	≥ 3
ПКР-1	8000	360	1600 ± 300	30 ± 6		≥ 5 · 10 ⁻¹⁰	≥ 5

только по технологии горячего прессования. Характеристики ЦТС-19 и ПКР-1 приведены в табл. 1. Образцы для исследований имели форму диска или пластины, на противоположные стороны которых методом вжигания наносились серебряные электроды толщиной 10 ÷ 15 мкм (при измерении газодинамических характеристик образцы целиком покрывались слоем серебра для исключения электрических наводок в измерительных цепях за время регистрации). Поляризация образцов производилась в поле, перпендикулярном плоскостям диска или пластины ПК.

Диски ПК нагружались так, что направление движения УВ совпадало или было противоположным вектору остаточной поляризации (случай аксиального нагружения ПК).

Ударная волна в пластинах распространялась вдоль электродов, перпендикулярно вектору остаточной поляризации, осуществляя поперечное нагружение ПК. В опытах в зависимости от условий и целей эксперимента изменялись размеры дисков и пластин (толщина *l*, площадь электродов *S*), состояние образцов (поляризованное — *P_r* или нет — *P_r* = 0).

Набор ударных состояний в исследованных образцах осуществлялся с помощью устройств [3—5]. Использовались методы: электроконтактный [5], емкостного [6] и кварцевого [7] датчиков. Главные результаты измерений изложены в [8—11]. Дополняя их отдельными, специально проведенными измерениями, рассмотрим следующие три проблемы.

Кюри-переход в ПК при воздействии УВ

Возможность Кюри-перехода в УВ обсуждается в литературе давно [8, 12—15]. Этой проблеме специально посвящена работа [11].

Характер адиабат Гюгонио для ЦТС-19 и ПКР-1, приведенных на рис. 1, подобен: на каждой адиабате имеется по две точки перегиба *A* и *B*. Значения давления *p*, массовой скорости движения вещества за фронтом УВ *u*, волновой скорости движения УВ *U* и сжатия $\delta = U(U-u)^{-1}$, а также пороговые значения *p*_{пор}, где двухволновая конфигурация, рождающаяся в точках *A* и *B*, переходит в одноволновую, приведены в табл. 2.

1. Точка перегиба *A* есть, по всей вероятности, предел текучести Гюгонио. Главный аргумент в пользу этого утверждения состоит в совпадении значений волновой скорости *U* и продольной скорости звука в исходных составах ЦТС. Различие абсолютных значений *U_A* и *p_A* находит объяснение в рамках теории упругости, если учесть существенное различие между

ПКР-1 и ЦТС-19 по пористости (~ 1 и $\sim 10\%$).

2. Точка перегиба *B* может трактоваться как точка инициирования Кюри перехода в УВ. По прогнозам [12]¹ для PZT-52/48, [14] для ЦТС-19 область возможного фазового Кюри-перехода определялась в диапазоне $20 \div 40$ ГПа. Однако против этого следует выдвинуть серьезные возражения: а) значительный разогрев ПК и особенно ЦТС-19 (по оценкам [14] до 540°C при $p = 46,7$ ГПа); б) существенное превышение фактического сжатия ПК в точке *B* ($\delta = 1,27$) над тем сжатием, которое необходимо для инициирования Кюри-перехода (тетрагональное искажение исходной кубической решетки исследованных материалов составляет $\sim 1,02$).

В работе [16] в условиях гидро- и квазигидростатических сжатий на основе диэлектрических измерений показано, что Кюри-переход в ПКР-1 происходит при $p_K = 8,5 \div 9,2$ ГПа, если температура окружающей среды равна 20°C и при $p_K = 5,8 - 6,4$ ГПа, если $T_0 = 60^\circ\text{C}$. В ЦТС-19 такой переход происходит при $p_K = 6,5 \div 7,2$ ГПа ($T_0 = 20^\circ\text{C}$). Очевидно, что отождествить p_K с p_B и идентифицировать точку *B* на адиабате Гюгоннио как точку Кюри-перехода невозможно, особенно, если учесть сильный разогрев ПК в ударной волне. Отсюда следует, что сопоставление между гидростатическим и ударно-волновым сжатием ПК возможно лишь качественное: в обоих случаях состав с большей T_K (ПКР-1) переходит в новую фазу при большем давлении (параэлектрическую в гидростатическом случае).

3. В работах [12] для немодифицированного титаната бария (материал, сходный по структуре с ЦТС) и [13] для модифицированного титаната бария и состава PZT-95/5 (т. е. ПК, отличающейся сдвигом в далекую ромбоэдрическую область от морфотропной границы) об-

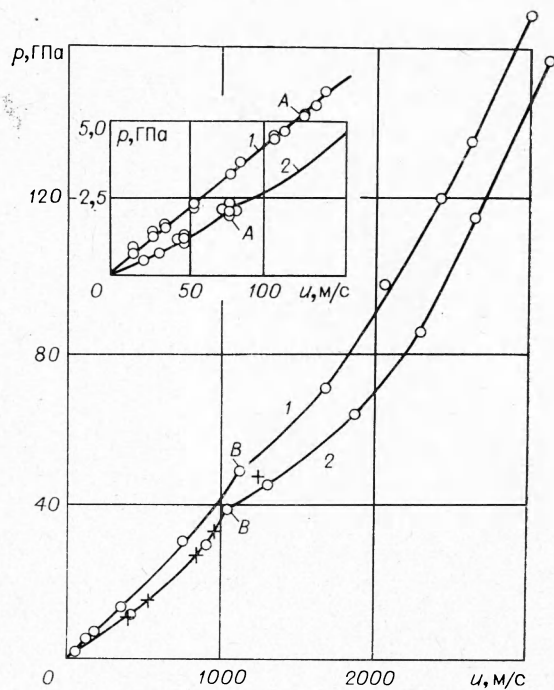


Рис. 1. Адиабаты Гюгоннио ПКР-1 (1) и ЦТС-19 (2).

Таблица 2

Характерные точки ударных адиабат

Параметр	Единицы измерения	Точка А		Точка В	
		ЦТС-19	ПКР-1	ЦТС-19	ПКР-1
p	ГПа	2,0	5,2	38,5	48,5
u	м/с	68 ± 6	$135 \pm 13,5$	1060	1130
U	м/с	4000 ± 50	4810 ± 50	5020 ± 50	5350 ± 40
δ	—	1,02	1,03	1,27	1,27
$p_{\text{пор}}$	ГПа	20	40	80	110

¹ PZT-52/48 по стехиометрии и по физическим свойствам близок к составу ЦТС-19.

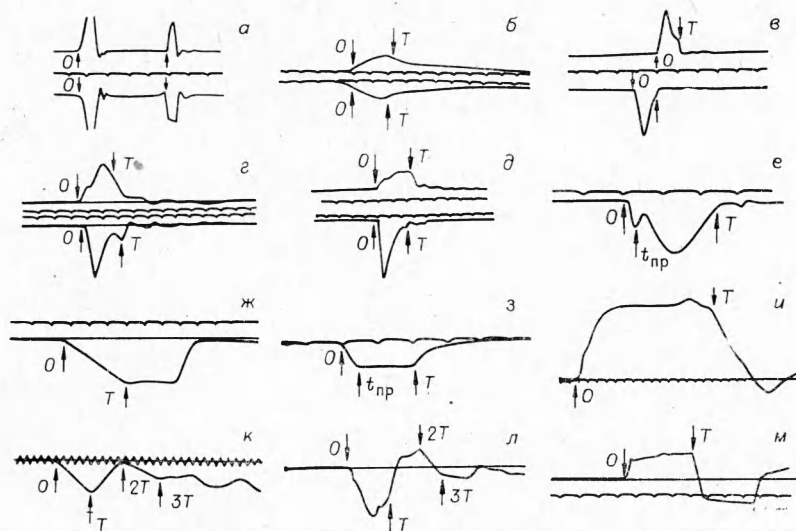


Рис. 2. Осциллограммы, полученные в опытах с ЦТС-19 (нормально синтезированной — в, горячепрессованной — г), кварцем (м), ПКР-1 (а, б, д — л). Полярность сигналов отвечает ориентации образцов (и — поперечное нагружение ПК, остальные — аксиальное). Стрелками на осциллограмме а отмечены моменты входа двух УВ из нагружающего устройства. Метки времени (период колебаний) 0,2 мкс (ж, и) и 0,1 мкс (а — е, з, к — м).

суждалась возможность Кюри-перехода до того, как материал перейдет через предел текучести Гюгонио (точка А на рис. 1). Более того, считалось, хотя и с оговорками, что для титаната бария это доказано экспериментально [12]. Из данных табл. 2 можно видеть, что сжатие в точке А составляет 1,02 для ЦТС-19 и 1,03 для ПКР-1, что достаточно для возвращения тетрагонально искаженной решетки ПК в исходную кубическую, т. е. для Кюри-перехода. Однако прямые исследования показывают, что Кюри-переход не происходит ни при $p < p_A$, ни в интервале давлений $p_A \div p_B$, ни при $p > p_B$.

В одной из серий опытов [11] после ударного нагружения исследуемого диска ПК до состояния p_A или p_B образец зондировался второй УВ, спустя $0,3 \leq \Delta t \leq 1$ мкс. Реакция короткозамкнутого диска на обе УВ была такой, что не оставляла сомнений в том, что после перехода в состояние p_A или p_B ПК остается пьезоэлектриком: в ПК сохранялась полярная чувствительность (рис. 2, а). Таким образом, вопрос о природе фазового превращения ПК составов ЦТС-19 и ПКР-1 в точке В на адиабатах Гюгонио остается открытым. В соответствии с этим неясно, возможен ли вообще Кюри-переход при ударно-волновом нагружении в том смысле, как он понимается в статических условиях или при гидростатическом сжатии (см., например, обзор [17]). Во всяком случае, вплоть до ~ 50 ГПа пьезоэлектрическая керамика сохраняет в УВ свои пьезосвойства, несмотря на то, что и давление, и температура, как результат воздействия УВ, и сжатие ПК значительно превышают значения, достаточные для фазового Кюри-перехода. В принципе достаточно для фазового перехода и интервал $0,3 \leq \Delta t \leq 1$ мкс, после которого зондировался диск ПК второй УВ. В связи с этим напомним, что фазовый переход в железе происходит за время действия фронта УВ, т. е. за характерные времена $10^{-7} \div 10^{-8}$ с. По-видимому, можно сделать заключение, что Кюри-переход в ударно-сжатой ПК, если и возможен, то сильно размыт, так что за время ударного воздействия внешне он ничем не проявляется. Не исключено, что детальные диэлектрические измерения за фронтом УВ в ПК помогут внести ясность в этот вопрос.

Преобразование энергии и взрывные пьезогенераторы

В случае аксиального или поперечного нагружения за время прохождения УВ в ПК можно рассматривать зоны сжатого (2) и несжатого (1) вещества² (рис. 3). Преобразование механической энергии в электрическую происходит, очевидно, в зоне 2 путем возбуждения электрического поля.

Большой класс диэлектриков подвержен так называемой ударной поляризации, возникающей в результате направленного воздействия УВ на диэлектрики [18, 19]. Не составляет исключения в этом смысле и ПК. Однако практика показывает, что эффект ударной поляризации на два-три порядка величины меньше эффекта деполяризации из начально поляризованных образцов ПК [8].

Известно, что в процессе поляризации ПК приобретает дипольный момент, отличный от нуля ($P_r \neq 0$). Образец ПК имеет при этом минимум свободной энергии, результирующее электрическое поле в нем равно нулю. Любое нарушение установившейся в процессе поляризации доменной конфигурации ПК сопровождается перераспределением свободных зарядов в его объеме, пока вновь не будет достигнут минимум свободной энергии. До установления нового равновесного состояния в ПК, очевидно, будет существовать электрическое поле.

Воздействие УВ на вещество является по своей сути сильным механическим воздействием, которое способно вызвать нарушение стационарной доменной структуры ПК по сумме или по одному из механизмов: деформация, приводящая к прямому линейному пьезоэффекту; 180-градусные переключения существовавших ранее старых доменов; зарождение и рост новых доменов; дробление крупных доменов на более мелкие с образованием произвольной пьезотекстуры и т. д. При этом нарушения доменной структуры могут носить обратимый и необратимый характер, но в любом случае на границах сжатой зоны ПК появляются свободные поверхностные заряды, ранее фиксировавшие исходную пьезотекстуру в ПК. В результате в объеме генерируется электрическое поле E_2 , обусловленное пьезоэффектом и (или) деполяризацией ПК.

Аксиальное нагружение ПК. При замкнутой внешней цепи конденсатора с аксиально нагружаемой ПК ($R_H \rightarrow 0$ на рис. 3, а) в зоне 1

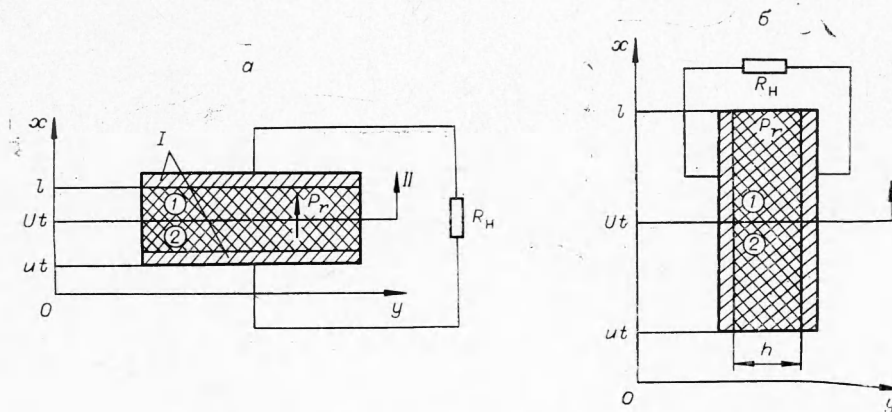


Рис. 3. Схематическое изображение ударно-сжатой ПК при аксиальном (а) и поперечном (б) нагружении.
I — электроды; II — фронт УВ.

² Везде далее индекс 2 приписывается параметрам, характеризующим зону 2, индекс 1 — параметрам зоны 1.

генерируется в соответствии с законами электродинамики противопололе E_1 . Значения возбуждаемых полей E_2 и E_1 существенным образом зависят не только от уровня деполяризации, но и от величин ϵ и λ за и перед фронтом УВ, а также тока $I(t)$ во внешней цепи конденсатора с исследуемой ПК. При этом связь между ϵ , λ , P , D (электрическое смещение), E и I , — некоторые из них в общем случае могут быть функциями координат и времени, — должна определяться известными законами сохранения энергии и заряда, а также соотношениями, связывающими между собой распределение электрических полей и зарядов в объеме ПК. Решение задачи для тока в интервале $0 \dots T = lU^{-1}$ в короткозамкнутой цепи через поверхностный заряд F на свободном от ударного воздействия электроде конденсатора с ПК имеет вид [20]

$$I'(t') = \frac{G\kappa_0^* [(1-t')(\Theta_2')^{-1} - 1] E_1'(F') - F' + \exp(-t'/\tau')}{t' - G\kappa_0^* (1-t') \cdot dE_1'/dF}, \quad (1)$$

где $I'(t') = I(t)T(P_1S)^{-1}$; $t' = tT^{-1}$; $F' = FP_1^{-1}$; $G = \left(\frac{\partial D_1}{\partial E_1}\right)_{E_1=0} \times$
 $\times \left(\frac{4\pi P_r}{E_c}\right)^{-1}$; $E_1' = -E_1 E_c^{-1}$; $\kappa_0^* = \epsilon_2 \delta \left(\frac{\partial D_1}{\partial E_1}\right)_{E_1=0}^{-1}$; $\Theta_2' = \epsilon_2(4\pi\lambda_2 T)^{-1}$;

$\tau' = \tau T^{-1}$; E_c — коэрцитивное поле. Для различных образцов ПК петли гистерезиса имеют количественные отличия, при различной скорости нарастания электрического поля на образце ПК они могут иметь качественные различия. В любом случае это будет сказываться на величине E_c и, следовательно, на характере расчетной зависимости $I(t)$. Поэтому определение конкретной петли гистерезиса для данного образца становится важной самостоятельной задачей.

Вся практика экспериментального исследования диэлектриков вообще [18—19] и ПК в частности [8, 9, 19] показывает, что инерционность электрических явлений в УВ — физическая реальность. В (1) она характеризуется параметром τ и может быть оценена из сравнения расчетных кривых с экспериментальными. Также путем сравнения могут быть оценены значения ϵ_2 и λ_2 . Таким образом, для ЦТС-19 получено: при $p = 0,5 \div 0,8$ ГПа $\epsilon_2 \approx (3 \div 4)\epsilon_1$, при $p = 2$ ГПа $\epsilon_2 = (0,5 \div 0,1)\epsilon_1$; $\lambda_2 \leq 3 \cdot 10^{-4}$ Ом/см на всем интервале исследованных давлений $0,5 \div 2,0$ ГПа. Примерно так же ведет себя диэлектрическая проницаемость ПКР-1 в области упругого сжатия ($0,7 \div 5,0$ ГПа), $\lambda_2 = (0,7 \div 8) \cdot 10^{-3}$ Ом/см. Для обоих составов $\tau > 10^{-7}$ с при $p \leq 1$ ГПа и быстро падает при больших давлениях. Это наглядно иллюстрируют осциллограммы на рис. 2, б—г. Можно видеть, что с ростом давления общее время T_n протекания тока («шлейф») до и после момента T выхода УВ из образца резко падает от $(3 \div 5)T$ до $1,2T$. Этому явлению трудно найти иное объяснение, чем влияние инерционности процесса деполяризации ПК. Дальнейшее подтверждение этому будет дано ниже.

В работах [21, 22] исследовался вопрос электрической прочности ударно-сжатых ПК марок PZT-65/35, PZT-95/5, PSZT-68/17. Внешне возникновение электрического пробоя в объеме сжатой ПК проявляется в виде провалов на кривых тока $I(t)$, регистрируемых в опыте³

³ Строго говоря, в опыте регистрируются импульсы напряжения $V(t) = I(t) \cdot R_n$, где R_n — сопротивление нагрузки, подключаемое для наблюдения к обкладкам конденсатора с ПК — пьезоконденсатора. В рассматриваемом случае $R_n = 1$ Ом, и этого достаточно, чтобы считать цепь короткозамкнутой.

(см. верхние кривые на осциллограммах z , d , рис. 2). Картину развития пробоя (в общем случае она может быть приложена к любому диэлектрику) можно представить себе так, как это предлагалось в [10], где анализировались результаты исследования электрической прочности ПКР-1 в разомкнутой цепи:

а) ударная волна, войдя в образец ПК, создает в ударно-сжатой части материала электрическое поле E_2 (приблизительно постоянное). Электрический пробой связан с движением электрона в электрическом поле и накоплением им энергии [23]. Пробой наступает при условии, что энергия, накопленная электроном, достигает некоторой критической величины, достаточной для возникновения ударной ионизации электронами в материале;

б) с началом ударной ионизации развиваются стримеры и появляются каналы электрического пробоя;

в) каналы электрического пробоя достигают фронта ударной волны, появляется сильная электропроводность за фронтом УВ, происходит разветвление каналов;

г) сеть каналов охватывает весь объем ударно-сжатой ПК. Наиболее вероятные пути развития каналов проходят, по всей видимости, по границам между зернами ПК. Электрическое поле за фронтом УВ уменьшается до такой величины, что дальнейший рост числа каналов в подверженной пробую области материала невозможен. Время развития пробоя от 2 до 4 стадии составляет $10 \div 100$ нс. Однако E_2 не падает до нуля, так как образовавшаяся сеть каналов не может полностью экранировать поле E_2 ;

д) по мере движения фронта УВ по пьезоконденсатору в ударно-нагруженном материале происходит процесс дальнейшего прорастания каналов. В некоторых случаях каналы могут не развиваться или их сеть становится более редкой. Тогда наблюдается частичное восстановление поля E_2 ;

е) при выходе УВ на наружный электрод пьезоконденсатора наступает полное перекрытие каналами всей толщины образца. Происходит электрическое закорачивание электродов образца сопротивлением каналов электрического пробоя, напряжение $V_2(t)$ быстро падает до нуля.

Такая модель хорошо описывает качественно всю совокупность экспериментальных результатов [8, 12, 21, 22]. Она построена на основе детального изучения электрических полей E_2 при двух основных условиях: однократное и одномерное сжатие пьезоэлектрической керамики, что достигалось подбором акустически однородных материалов ПК, нагружающего устройства и отвода; практическое отсутствие перетекания электрического заряда во внешней цепи, что достигалось созданием электрометрического режима работы пьезоконденсатора. Как и в [22], в опытах варьировались величина давления во фронте УВ и величина остаточной поляризации образцов ПК. В этом случае в опытах регистрировалось напряжение

$$V_2(t) = (P_r - P_2) (U - u) / \epsilon_0 \epsilon_2 \cdot t = E_2(0) \cdot (U - u) t, \quad (2)$$

позволяющее легко находить величину $E_2(0)$, а при известной разности $(P_r - P_2)$ — величину ϵ_2 . Поле $E_2(0)$ имеет ту же величину и в короткозамкнутом пьезоконденсаторе [21], если же в разомкнутом конденсаторе оно остается практически постоянным с течением времени (когда инерционностью процессов в ПК можно пренебречь), то в короткозамкнутом конденсаторе оно быстро падает. Это обстоятельство затрудняет прорастание каналов электрического пробоя, пробой в ПК может не получить развития. Осциллограмма на рис. 2, *e* иллюстрирует именно тот случай, когда в объеме ПК имел место частичный пробой

в момент $t_{пр}$ с последующим восстановлением поля E_2 (см. модель). Осциллограмма рис. 2, ж свидетельствует об отсутствии пробоя ПК в интервале $0 \div 2T$ и, наоборот, осциллограмма рис. 2, з — о пробое вблизи $t=0$ ($t=t_{пр}$) задолго до выхода УВ из образца ($t=T$). На рис. 4 приведена зависимость $t_{пр}(E_2)$ для ПКР-1. Штриховыми линиями показана область статических значений пробивной напряженности $E_{пр}$ электрического поля. Рассчитанные значения ϵ_2 приведены в табл. 3.

Как показывают результаты измерений [10] для ПКР-1 и [22] — для PZT-65/35, прямого влияния на электрическую прочность ПК давление во фронте УВ не оказывает, по крайней мере в упругой области давлений.

Эффект полярно-чувствительной аномалии в ПК действительно присущ только горячепрессованной керамике, как и предполагалось в [24]. В этом убеждают результаты экспериментов с образцами ЦТС-19, изготовленными из нормально синтезированной (см. рис. 2, в) и горячепрессованной (см. рис. 2, г) ПК. Осциллограммы рис. 2, д также иллюстрируют эффект полярно-чувствительной аномалии, но на образцах ПКР-1. Этот эффект состоит в различном поведении ПК при распространении УВ от отрицательной обкладки пьезоконденсатора к положительной — против вектора P_r (положительная ориентация) и по вектору P_r (отрицательная ориентация). Имея в виду рассуждения предыдущего пункта, легко оценить это различие как результат пробоя (полного или частичного с последующим восстановлением) в случае положительной ориентации, и отсутствие такового в случае отрицательной ориентации.

Представляется разумной мысль Катчена о том, что ответственно за такое положение дел существование четко выделенного типа носителей в горячепрессованной керамике, а именно — носителей p -типа, которые при положительной ориентации образцов «впрыскиваются» в сжатую область, вызывая тем самым пробой или предпробойное состояние. Развивая эту мысль, следует считать, что в нормально синтезированных образцах ПК проводимость имеет смешанный характер и определяется носителями обоих типов: n и p . Кроме того, следует считать, что проводимость ЦТС-19 при нормальном синтезе в динамических условиях значительно меньше, а динамическая электрическая прочность значительно больше, чем при горячем прессовании, хотя по результатам статических исследований ситуация как раз обратная [25]. К сожалению, авторам не удалось найти в литературе каких-либо указаний относительно типа носителей в исследованных марках ЦТС и влияния на них технологии изготовления ПК, а имеющихся экспери-

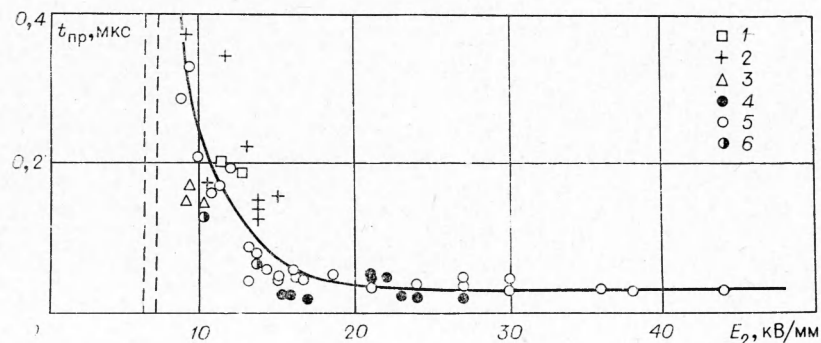


Рис. 4. Зависимость времени до пробоя ПКР-1 от напряженности поля за фронтом УВ.

p , ГПа: 1 — 0,7, 2 — 1,0, 3 — 1,2, 4 — 1,6, 5 — 2,3, 6 — 5,0.

ментальных результатов [26] еще недостаточно, чтобы вынести окончательные суждения по рассмотренному вопросу.

Зависимости $Q(p)$ (где $Q = \int_0^T I(t) dt$) для образцов положительной (Q^+) и отрицательной (Q^-) ориентации в интервалах времени $0 \div T(Q^+)$ и $0 \div T_{\Pi}(Q^-)$ и $0 \div T_{\Pi}$ ($Q_{\Pi}^- = \int_0^{T_{\Pi}} I(t) dt$)

показаны на рис. 5, а, б. Области давлений $0 \div 0,7$ ГПа для ПКР-1 и $0 \div 0,5$ ГПа для ЦТС-19 не исследованы, и кривые $Q(p)$ — результат экстраполяции. Максимальный электрический заряд выделяется при воздействии на ПК упругой волны максимальной интенсивности, если образец ПК имеет отрицательную ориентацию относительно направления движения УВ. Этот заряд, перетекший во внешнюю короткозамкнутую цепь, практически равен остаточной поляризации ПК, что свидетельствует о ее полной деполяризации в УВ. Средний уровень $Q_{\Pi}^- = 30$ мкКл/см² достигается на ПКР-1 уже при $p=1,2$ ГПа. Провал на кривых $Q(p)$ для ПКР-1 в области $p=2,5 \div 4$ ГПа связан, по-видимому, с особенностями поведения $\epsilon_2(p)$ (см. табл. 3).

Таблица 3

Относительная диэлектрическая проницаемость за фронтом УВ в зависимости от давления

p , ГПа	P_r , мкКл/см ²	E_2 , кВ/мм	ϵ_2
0,7	40	11,8	770
1,0	40	11,6	1260
1,0	30	4,9	1800
1,2	40	9,3	2000
1,6	40	10,6	930
2,3	40	25,7	1300
2,3	20	10,7	1700
2,3	10	7,2	1412
5,0	10	10,2	1020

Зависимость от давления удельной энергии $W^- = \frac{R_{\Pi}}{lS} \int_0^T I^2(t) dt$,

реализованной в нагрузке $R_{\Pi} = 1$ Ом пьезоконденсатора с ПКР-1, показана на рис. 6. За время пробега УВ по образцу толщиной 0,5 мм W^- почти линейно зависит от давления и достигает величины $\sim 0,2$ Дж/см³ при $p=4,9$ ГПа. С ростом R_{Π} средние значения W_{Π}^- равны $0,7 \div 0,8$ Дж/см³ при $p=1,2; 1,6$ и $4,9$ ГПа. Диаметр образцов ПКР-1 во всех случаях составлял 10 мм, толщина — 1 мм при $p=1,2$ и $1,6$ ГПа и 0,5 мм при $p=4,9$ ГПа. Существенно различны значения активного сопротивления нагрузки цепи пьезоконденсатора, при которых происходит это максимальное энерговыделение: $\sim 100, \sim 30$ и ~ 10 Ом при давлении 1,2, 1,6, 4,9 ГПа соответственно. Очевидно, что возможность увеличения R_{Π} при понижении приложенного к ПК давления расширяет диапазон задач, которые могут быть решены с помощью построенного на этой основе генератора энергии.

По отношению к энергии $W_0 = P_r^2 (2\epsilon_0 \epsilon)^{-1}$, которую можно было бы ожидать выделенной в пьезоконденсаторе при полной деполяризации ПК, максимальная реализованная величина составляет $\sim 6\%$. Ограничение на энерговыделение ПК накладывает, как было видно, развитие в сжатой области высоких электрических полей, приводящих к пробоям.

Важно отметить, что при аксиальном нагружении ПК величина $E_2(0)$ не зависит от внешней нагрузки пьезоконденсатора, а время до развития пробоя не превышает $30 \div 50$ нс при полной деполяризации образца, поляризованного до максимальной величины P_r (см. рис. 4).

Поперечное нагружение ПК. Решение задачи для тока в цепи, когда УВ движется по ПК перпендикулярно вектору P_r (см. рис. 3, б), имеет в простейшем случае ($\lambda_1 = \lambda_2 = 0, \epsilon_1 = \epsilon_2, \delta = 1, P_2 = 0$) вид

$$I(t) = bUP_1[\exp(1 - t/t_2) - 1], \quad (3)$$

где b — разрез пластины ПК в третьем, не показанном на рис. 3, б,

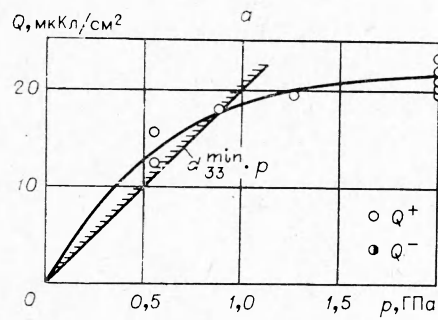
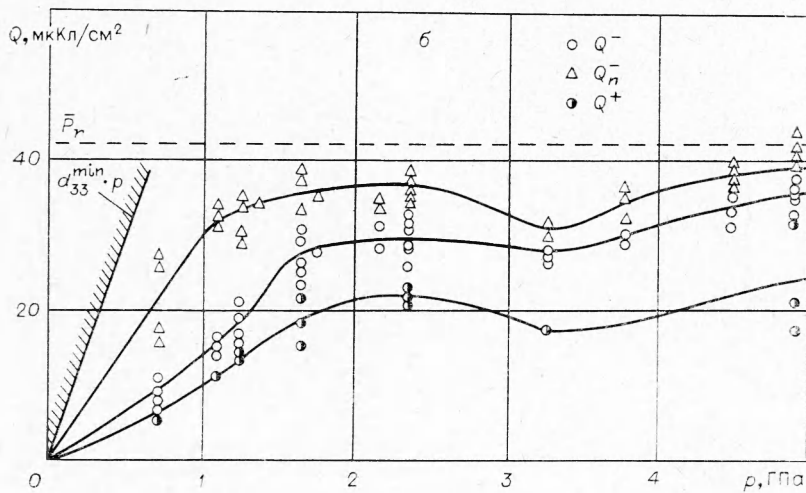


Рис. 5. Зависимость от давления электрического заряда, выделенного пьезокерамикой ЦТС-19 (а) и ПКР-1 (б).



измерении; $t_2 = R_n \cdot C_2$ (C_2 — емкость полностью сжатого пьезоконденсатора). Из этого решения следует, что при $t_2 \sim T$ на R_n происходит нарастание тока с характерным временем t_2 до величины $I_0 = -UbP_1$. При $t_2 \ll T$ форма импульса тока приближается к прямоугольной с амплитудой I_0 , а его длительность совпадает со временем T пробега УВ по образцу ПК.

Используем закон Ома и условие, что ток и напряжение для интервала времени $t_2 < t < T$ постоянны и равны: $I = bUP_1$, $V = Eh$. От-

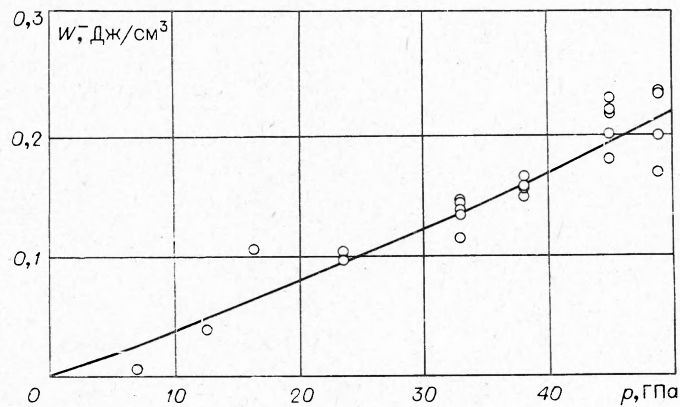


Рис. 6. Зависимость энергии, выделенной в короткозамкнутой цепи аксиально нагруженного пьезоконденсатора с ПКР-1, от давления.

сюда легко получить $R_2 = Eh(bUP_1)^{-1}$. Емкость определяется выражением $C_2 = \epsilon_0 \epsilon_2 b U T h^{-1}$, тогда

$$E \equiv E_1 \equiv E_2 = P_1 t_2 (\epsilon_0 \epsilon_2 T)^{-1}. \quad (4)$$

Итак, при поперечном нагружении ПК электрическое поле остается в первом приближении константой во всем интервале T . Принципиальное отличие поперечного способа нагружения ПК от аксиального состоит в том, что величина электрического поля определяется нагрузкой R_n при заданных свойствах ПК ($P_1 \equiv P_r$; ϵ_2). Это положение иллюстрирует график на рис. 7 экспериментальной зависимости $E(R_n)$ для ПКР-1 (типичная осциллограмма показана на рис. 2, *и*). Реализованная при $E \approx 2$ кВ/мм энергия в нагрузке 95 Ом составила $\sim 0,6$ Дж/см³. Это, как показывает график рис. 7, не предельное значение энергии: пробой в ПК не наблюдался. Время ~ 3 мкс, в течение которого происходило энерговыделение с ПКР-1, также далеко от предела. В [27] на составе PZT-95/5 реализована энергия 1,3 Дж/см³ в нагрузке 15 кОм при длительности 7 мкс и больше.

Выбор сегнетоэлектрика. Для любого сегнетоэлектрика, по-видимому, можно найти такие условия ударного нагружения, когда во внешней короткозамкнутой цепи будет перетекать электрический заряд, численно равный или почти равный остаточной (спонтанной) поляризации. Примером тому служат графики рис. 5, данные [28] по деполяризации «жесткого» сегнетоэлектрического кристалла метаниобата лития. Однако если для полной деполяризации ПКР-1 требуется приложить давление менее 5 ГПа, то для деполяризации LiNbO₃ — более 10 ГПа. Очевидно, что это обстоятельство не может быть положительным с точки зрения построения генераторов энергии, так как с ростом давления во фронте УВ растет электропроводность в сжатом материале, повышается вероятность электрического пробоя.

Действующее физическое ограничение — электрический пробой — не позволяет поднять уровень энерговыделения с ПКР-1 выше 1 Дж/см³, хотя для этого состава $W_0 \approx 13$ Дж/см³. По этой же причине, вероятно, энерговыделение с PZT-96, 5/3,5 [29] не превысило 1,8 Дж/см³ при возможном энерговыделении $W_0 = \sim 33$ Дж/см³. Ясно, что максимальное энерговыделение не может быть достигнуто и при поперечном способе нагружения сегнетоэлектрика, несмотря на его преимущества перед аксиальным нагружением. Альтернатива здесь состоит в том, чтобы выбирать сегнетоэлектрик с такими параметрами $P_r(P_s)$ и ϵ_1 , которые обеспечивали бы при полной деполяризации материала поле $E < E_{пр}$. Тогда прогресс в создании более эффективных генераторов энергии будет упираться в разработку электропрочных сегнетоэлектрических материалов.

Особо следует сказать о материалах, которые уже при нормальных условиях лежат на плоскости $p-T_0$ вблизи границы сегнетоэлектрик — антисегнетоэлектрик (СЭ—АСЭ). Незначительные гидростатические давления приводят к переходу СЭ в АСЭ с выделением электрического заряда, численно равного P_r [30—32]. По данным [33] в PZT-95/5 такой переход происходит в УВ при $p = 1,6$ ГПа, по данным [29] в PZT-96,5/3,5 при ~ 2 ГПа. В обоих случаях утверждения основываются лишь

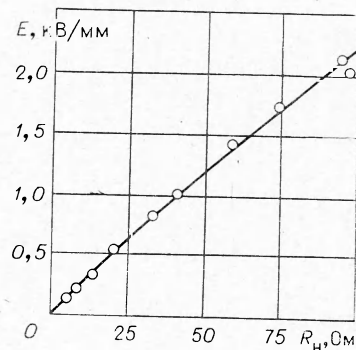


Рис. 7. Зависимость нагрузки электрического поля в пьезоконденсаторе с ПКР-1, подвергнутому поперечному нагружению, от сопротивления.

на том факте, что при этих давлениях происходит полная деполяризация ПК в УВ. Здесь требуются более весомые доказательства, основанные, например, на диэлектрических измерениях. Для ЦТС-19, ПКР-1 начиная примерно с $p=1$ ГПа во внешней цепи выделяется заряд $Q \approx P_r$, хотя эти составы далеки от границы СЭ—АСЭ, а Кюри-переход, как было показано, здесь исключается. При всем этом использование сегнетоэлектрических материалов, лежащих вблизи границы СЭ—АСЭ, в качестве рабочего тела преобразователя энергии УВ в электрическую следует считать перспективным, так как в самой природе перехода СЭ—АСЭ заложена меньшая инерционность, чем при протекании доменных процессов.

Доменные процессы в пьезокерамике и пьезоэлектрические датчики давления, ускорения

Для составов ПК, лежащих на границе морфотропных превращений (далеких от границы СЭ—АСЭ), энерговыделение определяется главным образом доменными процессами. Решающими, по нашему мнению, здесь являются следующие эксперименты.

Поверхность пьезокерамических дисков из ПКР-1, дальняя по отношению к нагружающему устройству, оставалась свободной, так что сразу после выхода УВ из образца начинала распространяться назад волна разрежения. Подбором акустических импедансов экрана нагружающего устройства и ПК создавались условия, когда исследуемый образец мог нагружаться второй (спустя время $t \approx 2T$) и третьей (спустя $t \approx 4T$) УВ⁴. Осциллограммы на рис. 2, *к*, *л* показывают, как меняется вид кривых $V(t)$ в разомкнутой и в короткозамкнутой цепи пьезоконденсатора (в обоих случаях $P_r=5$ мкКл/см²; давление в первой УВ составляло 5,1 или 2,3 ГПа, во второй — 3,4 или 1,6 ГПа).

Импульсы напряжения симметричной треугольной формы в разомкнутой цепи характеризуют, очевидно, обратимость процесса деполяризации ПК в УВ, отсутствие заметной инерционности этого процесса ($<10^{-7}$ с). В принципе за это могут отвечать два механизма: пьезоэлектрический, за счет сжатия в УВ каждого отдельного домена ПК; доменный, за счет поворота или (и) вращения доменов во фронте УВ (в [22] для обозначения этих явлений введено понятие кинетики вращения доменов и движения стенок доменов). Причем если в УВ керамика деполяризуется, то в волне разрежения происходит ее поляризация; домены занимают свое исходное положение.

Иначе обстоит дело в короткозамкнутой цепи пьезоконденсатора. Здесь симметрия в форме импульса тока уже не наблюдается. Это обстоятельство однозначно доказывает, что главный вклад в деполяризацию ПК вносит не пьезоэлектрический эффект (на рис. 2, *м* для сравнения приведена осциллограмма, полученная в опыте с кварцевым пьезоконденсатором в аналогичных условиях; давление первой УВ $\sim 1,8$ ГПа и второй ~ 1 ГПа). Отличие от разомкнутой цепи можно объяснить следующим образом.

В разомкнутом пьезоконденсаторе ко времени $t=T$ во всем объеме ПК существует поле $E_2 = \text{const}$, соответствующее плотности зарядов $F(E_2 = -F\epsilon_2^{-1})$, ранее связанных на границах ПК, а после воздействия УВ оказавшихся свободными. Нарушенное равновесное состояние ПК метастабильно. Как только ПК подвергается разгрузке, возврат ее

⁴ Случаи, когда тонкие пьезопластины PZT-4 и кварца помещаются внутри акустического волновода и на его конце, а измерительная цепь короткозамкнута, рассматривались в [34].

В исходное равновесное состояние⁵ оказывается, по существу, подготовленным, так как существует необходимое распределение электрических зарядов как на границах ПК, так и внутри объема (на границах зерен, на доменных стенках), поскольку внешняя цепь разомкнута. В короткозамкнутой цепи после нарушения равновесного состояния электрический заряд с границ ПК перетекает во внешнюю цепь, и по этой причине возврат доменной структуры к исходному равновесному состоянию невозможен. Поскольку с течением времени картина распределения зарядов внутри объема ПК частично сохраняется, поляризация образца в волне разгрузки может частично восстанавливаться, поэтому кривая $V(t)$ будет иметь несимметричный вид.

В серии опытов с поперечным нагружением ЦТС-19 создавались условия, когда длительность ударного воздействия на ПК с амплитудой ~ 2 ГПа была меньше времени пробега УВ вдоль обкладок пьезоконденсатора. С увеличением сопротивления нагрузки длительность регистрируемых в опытах электрических импульсов (при прочих равных условиях) падает. Спад заднего фронта импульса тем круче, чем больше величина нагрузки. Напряжение падает при этом примерно до $200 \div 300$ В при толщине образца 2 мм. Этот факт свидетельствует что: 1) за фронтом волны разгрузки происходит восстановление остаточной поляризации, если электрическое поле достигает величины $100 \div 150$ В/мм, 2) в прямой падающей УВ происходит деполяризация ПК, 3) доменные процессы в ПК успевают протекать за характерные времена ударного нагружения, но обладают определенной инерционностью, 4) изменения поляризации носят как обратимый, так и не обратимый характер.

Таким образом, совокупность изложенных выше экспериментальных фактов доказывает, что основной вклад в энерговыделение ПК вносят доменные процессы. Инерционность этого процесса есть функция давления. Для установления количественных соотношений необходимы специальные эксперименты, по мере накопления которых будет, очевидно, становиться более ясной и физическая картина преобразования механической энергии УВ в электрическую.

С точки зрения проблемы создания датчиков динамического давления (ускорения) на основе ПК инерционность процесса деполяризации является фактором, ограничивающим или вообще снимающим эту группу сегнетоэлектрических материалов как рабочее тело датчика, во всяком случае, широкодиапазонного. Кроме того, линейность зависимости $Q(p)$, хотя бы примерная, теряется в ПК очень быстро (см. рис. 5), в ПК также существует полярно-чувствительная аномалия, при $p = \text{const}$ наблюдается большой разброс значений Q . Пьезомодуль ПК ЦТС-19 существенно зависит от скорости динамического нагружения (лазер, взрывной эксперимент, копер, гидравлический пресс) [19, 35, 36]. Именно инерционность доменных процессов отвечает за ситуацию, когда после снятия нагрузки с датчика электрический заряд на его обкладках не исчезает мгновенно, в результате чего имеет место сдвиг нуля в показаниях датчика, что приводит к неопределенности измерений [37].

Привлечение результатов статических и квазистатических исследований ПК BaTiO_3 , ЦТС [17, 35, 38—44] показывает, что пьезосвойства ПК в области нагрузок до $\sim 0,5$ ГПа носят только примерно линейный характер; степень линейности тем больше, чем больше сегнетожесткость ПК. Как в статическом, так и в динамическом режиме нагружения ПК можно выделить отдельные узкие линейные участки на кривых зависимости «генерируемый электрический заряд — приложенное давление»,

⁵ Будем считать, что остаточные температуры в ПК для упругих сжатий невелики, так что термодинамически система в волне разгрузки приходит к исходному состоянию.

где проблема создания пьезодатчика, обладающего определенной инерционностью, может быть решена. Во всех случаях проблемные вопросы одни и те же. Наиболее важны вопросы калибровки датчиков, что предполагает: а) получение калибровочной кривой для датчиков из ПК данного состава и технологии изготовления в условиях, идентичных их рабочему режиму; б) измерение давлений или ускорений при построении калибровочной кривой независимыми способами; в) тщательное и всестороннее исследование процессов старения, усталости пьезодатчиков в условиях их многократного использования и воспроизводимости результатов при однократном использовании. По всей видимости, пьезо-керамические датчики не могут конкурировать с типичными пьезоэлектрическими датчиками давления или ускорения (кварц, турмалин), несмотря на то, что они обладают значительно большей чувствительностью по сравнению с последними. Сочетание высокой чувствительности и хорошей линейности $Q(p)$ можно получить, используя в качестве рабочего тела датчиков монокристаллы сегнетоэлектрические кристаллы метаниобата лития, имеющие жестко закрепленные домены. Работы [33, 45, 46] подтверждают этот вывод.

Поступила в редакцию
22/VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. F. W. Neilson. Bull. Am. Phys. Soc., 1957, **11**, 2, 302.
2. Е. Г. Смажевская, Н. Б. Фельдман. Пьезоэлектрическая керамика. М., «Советское радио», 1971.
3. А. Г. Иванов и др. ФТТ, 1963, **5**, 269.
4. Л. В. Альтшулер и др. ФТТ, 1963, **5**, 279.
5. Л. В. Альтшулер. УФН, 1965, **85**, 197.
6. А. Г. Иванов, С. А. Новиков. Приборы и техн. эксперимента, 1963, **1**, 135.
7. R. A. Graham et. al. J. Appl. Phys., 1965, **36**, 1775.
8. Е. З. Новицкий и др.— В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
9. Е. З. Новицкий и др. Тез. докл. 11 Всесоюзного симпозиума по импульсным давлениям. М., ВНИИФТРИ, 1976.
10. Г. Я. Карпенко, Е. З. Новицкий. Тез. докл. 11 Всесоюзного симпозиума по импульсным давлениям. М., ВНИИФТРИ, 1976.
11. Е. З. Новицкий и др. ФГВ, 1977, **13**, 1, 155.
12. С. E. Reynolds, G. E. Seay. J. Appl. Phys., 1962, **33**, 2234.
13. D. G. Doran. J. Appl. Phys., 1968, **39**, 40.
14. В. Н. Зубарев. ПМТФ, 1971, **2**, 119.
15. R. K. Linde. J. Appl. Phys., 1967, **38**, 4839.
16. И. Н. Поляндов и др. Вест. МГУ. Химия, 1975, **16**, 244.
17. G. A. Samaga. Advances High Pressure research. Vol. 3. London — New York, 1969, p. 155.
18. D. G. Doran, R. K. Linde. Solid State Physics. Advances in Research and Applications. Vol. 19. Academic Press. New York — London, 1966, p. 229.
19. В. Н. Минеев, А. Г. Иванов. УФН, 1976, **119**, 75.
20. Е. З. Новицкий и др. ФГВ, 1973, **9**, 6, 887.
21. W. J. Halpin. J. Appl. Phys., 1966, **37**, 153; 1968, **39**, 3821.
22. P. S. Lysne. J. Appl. Phys., 1973, **44**, 577; 1975, **46**, 230; P. C. Lysne, L. C. Bartel. J. Appl. Phys., 1975, **46**, 222; P. C. Lysne, C. M. Percival. Ferroelectrics, 1976, **10**, 129.
23. А. А. Воробьев, Б. К. Завадовская. Докл. АН СССР, 1951, **81**, 375.
24. J. T. Cutchen. J. Appl. Phys., 1966, **37**, 4745.
25. R. Gerson, H. Jaffe. J. Phys. Chem. Solids, 1963, **24**, 979.
26. О. I. Prokoralo. Ferroelectrics, 1976, **14**, 683.
27. P. C. Lysne, C. M. Percival. J. Appl. Phys., 1975, **46**, 1519; Ferroelectrics, 1976, **10**, 129.
28. Е. З. Новицкий и др. ФТТ, 1973, **15**, 310.
29. F. Bauer et. al. Ferroelectrics, 1976, **10**, 61; 1976, **12**, 153; Solid State Chem., 1976, **16**, 233.
30. D. Berlincourt et. al. Phys. Chem. Solids, 1964, **25**, 659.
31. Don A. Berlincourt. IEEE Trans. Sonics Ultrasonics. 1968, SU-15, 89.
32. Troccaz et. al. CR Acad. Sciences. t. 275, Série B 597, Paris, 1972.
33. P. C. Lysne. Bull. Am. Phys. Soc., 1976, **11**, 21, 1292.

34. O. M. Stuetzer. J. Appl. Phys., 1967, 38, 3901.
 35. D. Berlincourt, H. H. A. Krueger. J. Appl. Phys., 1959, 30, 1804.
 36. Н. П. Хохлов и др. Докл. I Всесоюзного симпозиума по импульсным давлениям. Т. 1, 1974.
 37. Ю. В. Батьков и др. Докл. I Всесоюзного симпозиума по импульсным давлениям. Т. 1, 1974.
 38. С. В. Богданов. Изв. АН СССР, сер. физич., 1957, 21, 390.
 39. Б. М. Вул, С. В. Богданов. Физика диэлектриков. М., Изд-во АН СССР, 1960.
 40. С. В. Богданов и др. Кристаллография, 1961, 6, 72.
 41. Б. А. Ротенберг. ФТТ, 1959, 1, 1777.
 42. Е. К. Доберер, К. Н. Кармен. ЖТФ, 1957, 27, 508.
 43. А. М. Эльгард. ФТТ, 1964, 6, 2502.
 44. L. W. Doremus. Proc. IRE, 1959, 47, 921.
 45. R. A. Graham, R. D. Jacobson. Appl. Phys. Lett., 1973, 23, 584.
 46. R. A. Graham. Solid State Comm., 1973, 12, 503; 1973, 13, 1965; Ferroelectrics, 1976, 10, 65.
-