06

Исследование механизмов электромеханических потерь и дисперсии в пористой пьезокерамике

© Н.А. Швецова, И.А. Швецов, Е.И. Петрова, М.А. Луговая, А.Н. Рыбянец

Южный федеральный университет,
344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: nashvecova@sfedu.ru

Поступило в Редакцию 7 ноября 2025 г.
В окончательной редакции 26 декабря 2025 г.
Принято к публикации 21 января 2026 г.

Приведены результаты анализа микроструктурных особенностей, а также комплексных упругих и электромеханических характеристик образцов плотной и пористой пьезокерамики идентичного состава $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ с добавкой 1 wt.% Nb_2O_5, полученных традиционным способом твердофазного синтеза и спекания, а также модифицированной технологии выжигания порообразователя. Микроструктура материалов изучалась методом сканирующей электронной микроскопии. Для определения действительной и мнимой компонент комплексных электромеханических параметров, а также их частотных зависимостей применен ранее разработанный подход, основанный на анализе пьезорезонансных спектров основного и высших резонансов толщинных колебаний дисковых образцов. В пористых пьезокерамиках обнаружены области аномальной упругой и электромеханической дисперсии, проявляющиеся в частотных зависимостях действительной и мнимой частей соответствующих комплексных констант. Обсуждены микроструктурные и физические механизмы, обусловливающие потери и дисперсию упругих и электромеханических свойств в пористой пьезокерамике.

Ключевые слова: микроструктурные особенности, пористость, комплексные параметры, импедансный спектр, электромеханическая дисперсия.

DOI: 10.61011/JTF.2026.06.63003.307-25

Введение

В последние годы требования к инновационным ультразвуковым и пьезоэлектрическим датчикам и преобразователям существенно изменились в связи с расширением областей их применения, включая сбор рассеянной энергии, медицинскую диагностику и терапию, подводную акустику, неразрушающий контроль и другие [1–6]. Эти современные задачи предъявляют повышенные требования к функциональным характеристикам, что стимулирует активную разработку новых пьезоэлектрических материалов и технологий их изготовления [7–9]. В настоящее время научное сообщество все больше сосредотачивается на создании многокомпонентных композиционных материалов с мультимасштабной структурой на основе уже известных пьезокерамических систем, а также на детальном изучении свойств, специфичных для конкретных приложений, с целью перехода к промышленному производству усовершенствованных пьезоматериалов [8–11].

Особое внимание в последнее время уделяется пористой пьезокерамике на основе различных составов — относительно новому и перспективному классу пьезоэлектрических материалов. Благодаря своим уникальным свойствам, такие материалы находят применение в ультразвуковых преобразователях и сенсорах для медицинской диагностики и терапии, неразрушающего контроля, подводной акустики и в других высокотехнологичных областях [10–14]. В частности, недавно были предложены сегнетожесткие пористые пьезокерамики в качестве перспективного материала для преобразователей в системах высокоинтенсивного фокусированного ультразвука (HIFU), что открывает новые возможности для развития данной технологии [15].

Пористые керамические материалы относятся к гетерогенным системам, обладающим сложной микроструктурой, которая определяет их уникальные эффективные свойства. К их ключевым преимуществам относятся высокая пьезоэлектрическая и электромеханическая активность, пониженный акустический импеданс, обеспечивающий хорошее акустическое согласование с биологическими тканями и водой, а также возможность целенаправленной коррекции функциональных характеристик за счет регулирования степени пористости и морфологии порового пространства.

Благодаря этим особенностям пористые пьезокерамики активно применяются при разработке ультразвуковых приемников и излучателей [12]. Применение пористой керамики обусловлено ее структурными и функциональными свойствами, которые формируются в процессе изготовления и определяются выбором исходного сырья, химическим составом материала и технологией его изготовления.

Основные упругие, диэлектрические и пьезоэлектрические параметры пористой пьезокерамики определяются как свойствами исходной пьезокерамической матри-

цы, так и характеристиками пористой микроструктуры, включая объемную долю пор, тип связности, размеры и морфологию мезоструктурных элементов.

Следует особо отметить одну ключевую структурную особенность пористой пьезокерамики, принципиально отличающую ее как от гомогенных композитных смесей, так и от периодических структур, а именно сохранение жесткого коралловидного керамического каркаса вплоть до значений относительной пористости 70 % – 95 % в зависимости от способа получения [16].

Вместе с тем дисперсионные явления, а также диэлектрические, упругие и электромеханические потери существенно ограничивают применимость пьезоматериалов в высокочастотных ультразвуковых, пьезоэлектрических и акустоэлектронных устройствах [17]. Различные аспекты, связанные с упругими потерями и дисперсией в пористых пьезокерамиках и пьезокомпозитах, активно исследуются в современной литературе [18–20]. Однако несмотря на достигнутые успехи, ряд вопросов остается недостаточно изученным, в частности, не исследованы частотные зависимости комплексных упругих и электромеханических параметров, а также неясны микроструктурные и физические механизмы, ответственные за потери и дисперсию в пористых пьезокерамиках.

Для более полного понимания этих явлений и дальнейшей оптимизации характеристик современных пьезоматериалов требуется проведение дополнительных исследований. Полученные результаты позволят не только углубить фундаментальные знания о механизмах диссипации энергии, но и разработать научно обоснованные подходы к проектированию эффективных пористых пьезоэлектриков с заданными свойствами для использования в современных технических и медицинских системах.

В работах [16,21,22] были опубликованы предварительные экспериментальные данные, касающиеся влияния микроструктурных особенностей и относительной пористости на комплексные параметры плотных и пористых пьезокерамик на основе твердых растворов системы цирконата-титаната свинца (ЦТС).

Целью настоящей работы являлось установление микроструктурных и физических механизмов, ответственных за упругие и электромеханические потери, а также дисперсионные эффекты в плотной и пористой пьезокерамике системы ЦТС. Для достижения поставленной цели было проведено сравнительное исследование микроструктуры пористых и плотных пьезокерамических образцов, а также частотных зависимостей их комплексных упругих и электромеханических параметров.

1. Объекты и методы исследования

Образцы пористой пьезокерамики на основе твердых растворов системы ЦТС состава $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ с добавкой 1 mass% Nb_2O_5 с относительной пористостью в диапазоне от 5 % (остаточная пористость плотной пьезокерамики, полученной обычным спеканием) до 40 % (пористость, полученная методом выжигания порообразователя) были использованы для сравнительного исследования микроструктурных особенностей, а также комплексных электромеханических параметров и их частотных зависимостей.

Образцы представляли собой тонкие диски толщиной 1.2–1.9 mm и диаметром 26.3 mm, полученные методом твердофазного синтеза с последующим спеканием, а также с применением модифицированной технологии выжигания порообразующих добавок [12,16]. Выбор указанных размеров образцов обусловлен их практическим использованием в ультразвуковых устройствах, в частности, в фетальных мониторах и доплеровских датчиках.

Перед исследованием образцы пьезокерамики подвергались поляризации в воздушной среде в электрическом поле напряженностью ~ 1.5 kV/mm. Для этого на серебряные электроды образцов, нагретых выше температуры Кюри ($\sim 290^\circ$C), подавалось постоянное электрическое напряжение, после чего образцы охлаждались до комнатной температуры в присутствии электрического поля.

Пористость образцов определялась методами гидростатического взвешивания и стереологического анализа. Микроструктурные исследования пористой сегнетопьезокерамики выполнялись с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA на сколах экспериментальных образцов.

Наборы комплексных диэлектрических, упругих и пьезоэлектрических характеристик исследуемых пьезокерамик с различной относительной пористостью были получены посредством анализа пьезорезонансных спектров, измеренных для толщинной и радиальной мод колебаний стандартных дисковых образцов с помощью прецизионного анализатора импеданса Agilent 4294A и специализированного программного обеспечения Piezoelectric Resonance Analysis Program (PRAP) (Программа анализа пьезорезонансных спектров) [23]. Использование программы PRAP позволяет определять мнимые компоненты комплексных упругих, диэлектрических и электромеханических параметров, которые характеризуют соответствующие потери в пьезоэлектрическом материале [12].

Описание параметров материала с помощью комплексных величин $P^* = P' - iP''$ является удобным способом раздельного учета диэлектрических, пьезоэлектрических и механических потерь, при котором тангенс угла потерь $\operatorname{tg}\delta = P''/P'$ (обратная величина — суть добротность $Q = P'/P''$). Определение комплексных упругих диэлектрических пьезоэлектрических и электромеханических параметров пьезоматериала позволяет оценить и учесть все виды потерь ($\operatorname{tg}\delta_M = C''/C'$, $\operatorname{tg}\delta_D = \varepsilon''/\varepsilon'$, $\operatorname{tg}\delta_P = d''/d'$, $\operatorname{tg}\delta_{SM} = k''/k'$), а также оценить дисперсионные характеристики пьезоматериала.

Частотные зависимости комплексных параметров исследуемых пьезокерамик были получены с использованием разработанного ранее метода, основанного на анализе пьезорезонансных спектров, измеренных для

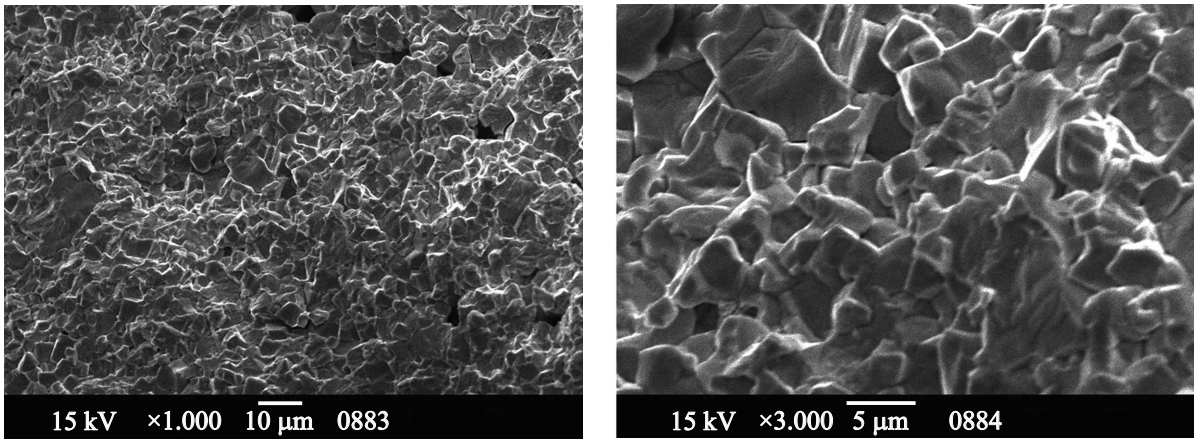


Рис. 1. СЭМ-фотографии микроструктуры плотной пьезокерамики с остаточной пористостью 5 % [22].

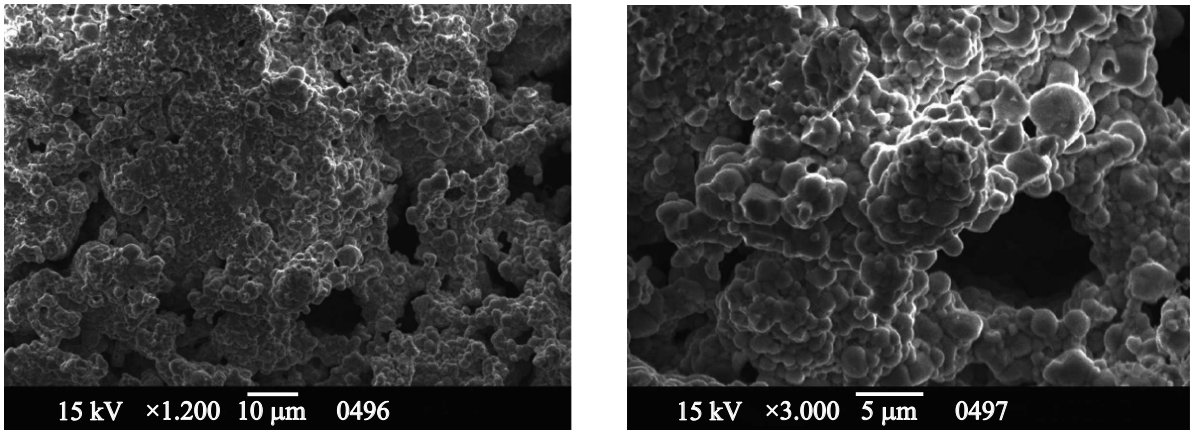


Рис. 2. СЭМ-фотографии микроструктуры пористой пьезокерамики с относительной пористостью 24 %.

основного резонанса и высших гармоник толщинных колебаний экспериментальных образцов, измеренных в диапазоне частот от 100 kHz до 25 MHz [16,20–22].

Предложенная методика позволяет определять комплексные параметры на высоких частотах с использованием образцов стандартных геометрических размеров, исключая необходимость изготовления тонких и, как следствие, более хрупких образцов.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

2.1. Микроструктурные исследования

Микрофотографии 1–3 иллюстрируют основные особенности микроструктуры исследуемых пьезокерамик. Анализ микрофотографий, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), позволил выявить характерные особенности микроструктуры исследуемых образцов. Микроструктура плотной пьезокерамики (рис. 1) характеризуется плотной хаотичной упаковкой зерен неправильной формы размерами $3-7\,\mu$m с низкой остаточной пористостью ($p \approx 5\,\%$). Плотность материала составила 7600 kg/m^3.

Пористая пьезокерамика (рис. 2,3) характеризуется хаотичным распределением пор нерегулярной формы с размерами $10-20\,\mu$m. При относительной пористости 24 % и 37 % плотность материала снижается до 6000 и 5000 kg/m^3 соответственно. С увеличением пористости происходит формирование более крупных и разветвленных пор, возникающих вследствие коалесценции (слияния) мелких соседних пор.

Сравнительный анализ микроструктур показывает, что зерна пористой керамики имеют более выраженную полиэдрическую форму и существенно меньший размер ($2-4\,\mu$m) по сравнению с более крупными зернами плотного образца с нерегулярными и сглаженными границами. Мелкозернистая однородная структура пористой пьезокерамики способствует минимизации рассеяния высокочастотных упругих волн на зернах.

Микрофотографии (рис. 2,3) свидетельствуют о присутствии в пористой пьезокерамике коралловидной структуры, характеризующейся наличием мезоструктурных элементов квазистержневой морфологии. Эти эле-

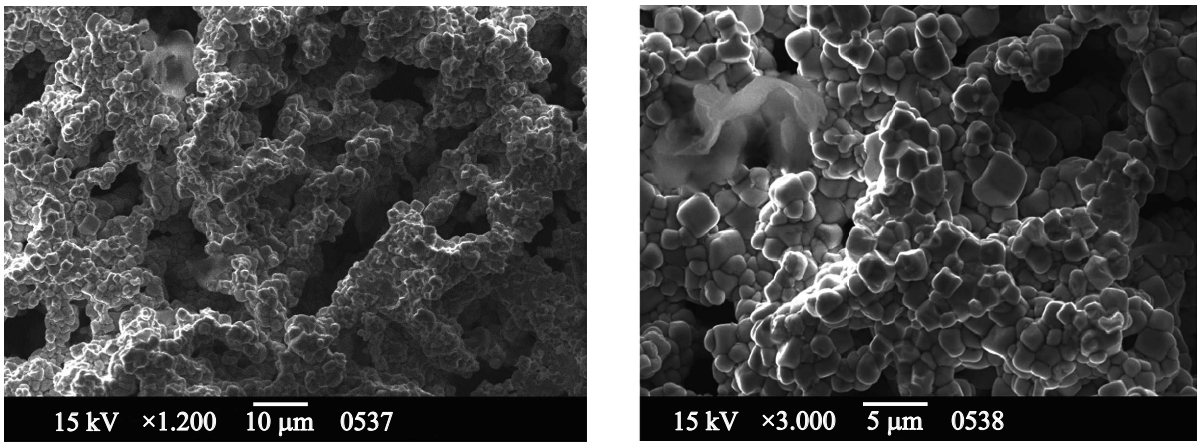


Рис. 3. СЭМ-фотографии микроструктуры пористой пьезокерамики с относительной пористостью 37 %.

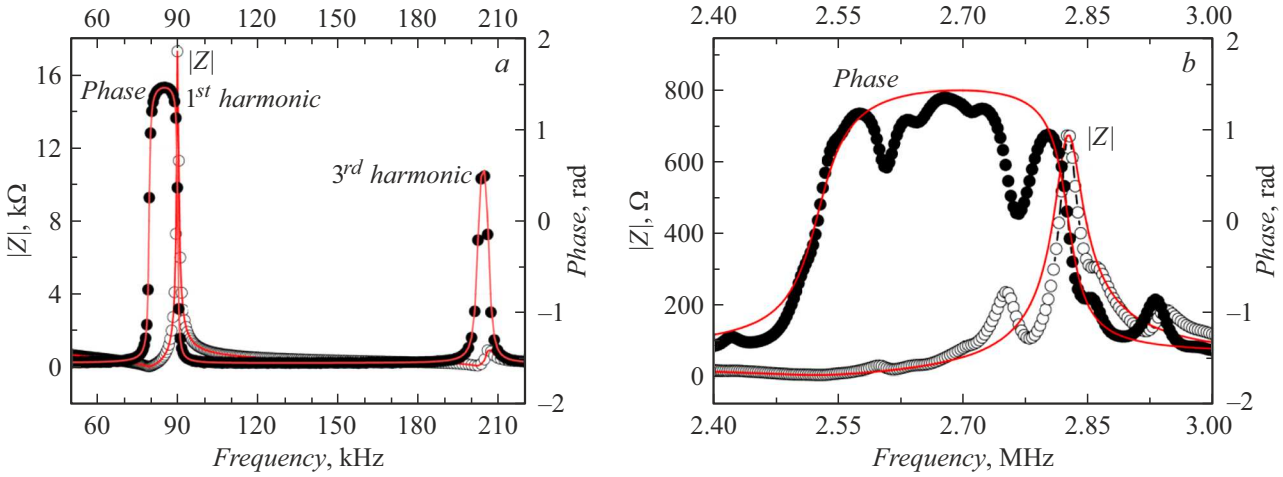


Рис. 4. Пьезорезонансные спектры (сплошные круги) и соответствующие PRAP-аппроксимации (открытые круги) для пьезокерамического диска (Ø 26.3 × 1.9 mm) из плотной пьезокерамики с остаточной пористостью 5 %: *a* — радиальная, *b* — толщинная моды колебаний.

менты формируются агрегатами кристаллитов, преимущественно ориентированными вдоль направления поляризации (по толщине образца) и играющими определяющую роль в формировании характерных электромеханических свойств пористого материала.

Данная микроструктурная особенность характерна для большинства пористых пьезокерамических систем, что подтверждается результатами предыдущих исследований [12,16].

2.2. Исследование электромеханических свойств

На рис. 4–6 приведены измеренные пьезорезонансные спектры для исследованных экспериментальных образцов плотной и пористых пьезокерамик.

В табл. 1–3 приведены наборы комплексных параметров плотной (остаточная пористость 5 %) и пористой (относительная пористость 24 % и 37 %) пьезокерамики, полученные в результате PRAP-анализа измеренных пьезорезонансных спектров (рис. 4–6).

Как видно из табл. 1, плотная пьезокерамика характеризуется высокими значениями модуля упругости $C_{33}^D = 144$ GPa, пьезомодулей $d_{33} = 380$ pC/N и $|d_{31}| = 144$ pC/N, коэффициентов электромеханической связи $k_t = 0.49$, $k_p = 0.54$, а также умеренными значениями диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = 1640$. Материал обладает низкими значениями механической добротности $Q_M^t = C_{33}^{D'}/C_{33}^{D''} = 111$ и умеренными диэлектрическими потерями ($\mathrm{tg}\,\delta = \varepsilon_{33}^{T''}/\varepsilon_{33}^{T'} = 0.02$), определяемыми как отношение мнимой части к действительной для соответствующих комплексных констант. Совокупность указанных параметров в сочетании с хорошо сформированной и однородной микроструктурой определяет широкое применение исследованной пьезокерамики в широкополосных ультразвуковых преобразователях и различных пьезоэлектрических устройствах.

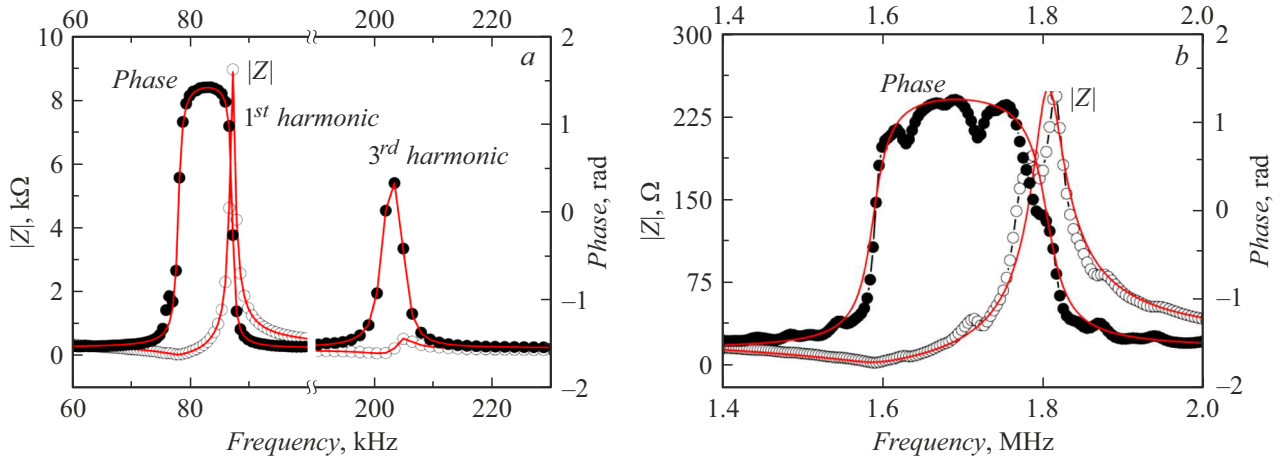


Рис. 5. Пьезорезонансные спектры (сплошные круги) и соответствующие PRAP-аппроксимации (открытые круги) для пьезокерамического диска (Ø 26.3 × 1.38 mm) из пористой пьезокерамики с относительной пористостью 24 %: *a* — радиальная, *b* — толщинная моды колебаний.

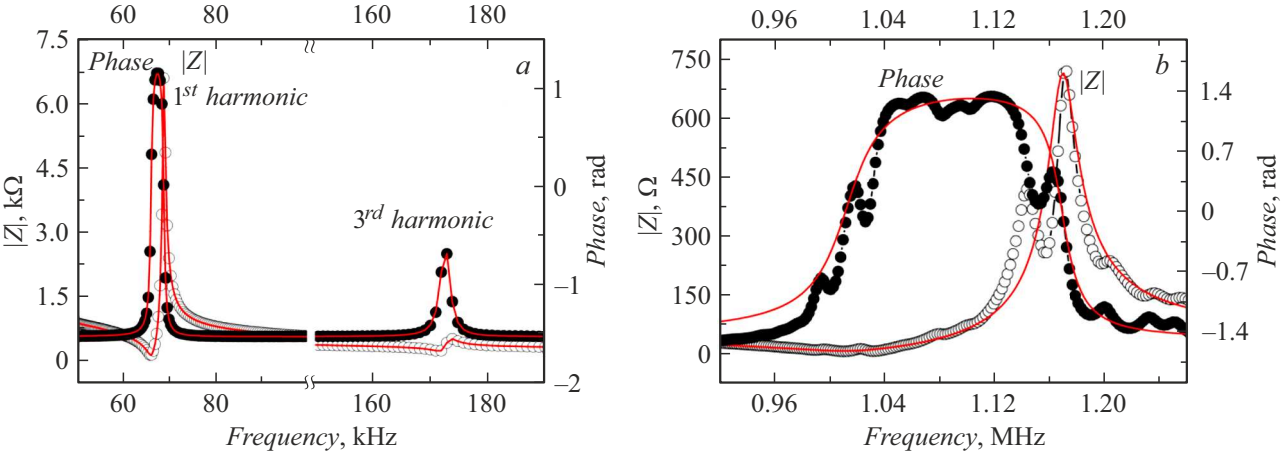


Рис. 6. Пьезорезонансные спектры (сплошные круги) и соответствующие PRAP-аппроксимации (открытые круги) для пьезокерамического диска (Ø 26.3 × 1.2 mm) из пористой пьезокерамики с относительной пористостью 37 %: *a* — радиальная, *b* — толщинная моды колебаний.

В то же время пористая пьезокерамика с относительной пористостью 24 % и 37 % (табл. 2,3) демонстрирует высокие значения продольного пьезомодуля $d_{33} = 390$ и 385 pC/N, а также величину толщинного коэффициента электромеханической связи $k_t = 0.54$ и 0.55, превышающие аналогичные показатели плотной керамики, низкие значения диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = 985$ и 698 при сравнимых диэлектрических потерях $\operatorname{tg}\delta = 0.02$ и 0.03.

Как было показано ранее [12], высокие значения d_{33} в пористых образцах обусловлены особенностями пористой микроструктуры. При увеличении пористости величина d_{33} изменяется незначительно, что связано с сохранением непрерывности квазистержневой керамической структуры в направлении толщины и остаточной поляризации образца. Снижение объема активного пьезоматериала компенсируется ростом удельного давления, действующего на керамический каркас. Незначительное увеличение пьезомодуля d_{33} связано с лучшей наполяризованностью пористого пьезокерамического каркаса [12].

Кроме того, пористые пьезокерамики с относительной пористостью 24 % и 37 % демонстрируют низкие значения модуля упругости $C_{33}^D = 63$ и 39 GPa, а также пониженные значения поперечного пьезомодуля $d_{31} = -89$ и -51 pC/N, планарного коэффициента электромеханической связи $k_p = 0.32$ и 0.17, акустического импеданса $Z = \sqrt{C_{33}^D \cdot \rho} = 19$ и 14 MRayl и механической добротности $Q_M^t = 57$ и 51. Направленное изменение пористости пьезокерамики позволяет варьировать ее основные параметры контролируемым образом в широких пределах [16]. Эти особенности делают исследованную пористую пьезокерамику перспективной для использования в широкополосных ультразвуковых преобразователях и сенсорах с высокой чувствительностью и разрешающей способностью для медицинской диагностической и те-

Таблица 1. Комплексные параметры плотной пьезокерамики с остаточной пористостью 5%, измеренные на толщинной и радиальной модах колебания пьезокерамических дисков

Параметр	Действительная часть	Мнимая часть
Радиальная мода (RE)		
Частота антирезонанса f_p, Hz	$89.7 \cdot 10^3$	$0.293 \cdot 10^3$
Упругая податливость S_{11}^E, m^2/N	$16.42 \cdot 10^{-12}$	$0.22 \cdot 10^{-12}$
Упругая податливость S_{12}^E, m^2/N	$-6.59 \cdot 10^{-12}$	$-0.13 \cdot 10^{-12}$
Пьезоэлектрический модуль d_{31}, C/N	$-144.51 \cdot 10^{-12}$	$-2.85 \cdot 10^{-12}$
Диэлектрическая константа ε_{33}^T, F/m	$14.52 \cdot 10^{-9}$	$0.25 \cdot 10^{-9}$
Коэффициент электромеханической связи k_p	0.54	0.003
Коэффициент Пуассона σ^P	0.4	0.002
Пьезоэлектрическая константа e_{31}, C/m^2	−14.72	−0.15
Упругая податливость S_{66}^E, m^2/N	$46.03 \cdot 10^{-12}$	$0.71 \cdot 10^{-12}$
Модуль упругости C_{66}^E, N/m^2	$21.72 \cdot 10^9$	$33.49 \cdot 10^7$
Толщинная мода (TE)		
Частота антирезонанса f_p, Hz	$1.147 \cdot 10^6$	$0.005 \cdot 10^6$
Коэффициент электромеханической связи k_t	0.49	0.009
Модуль упругости C_{33}^D, N/m^2	$144.4 \cdot 10^9$	$1.3 \cdot 10^9$
Модуль упругости C_{33}^E, N/m^2	$111.2 \cdot 10^9$	$1.3 \cdot 10^9$
Пьезоэлектрическая константа e_{33}, C/m^2	18.85	0.88
Пьезоэлектрическая константа h_{33}, V/m	$18.68 \cdot 10^8$	$0.32 \cdot 10^8$
Диэлектрическая константа ε_{33}^S, F/m	$10.08 \cdot 10^{-9}$	$0.64 \cdot 10^{-9}$
Пьезоэлектрический модуль d_{33}, C/N (квазистат.)	$380 \cdot 10^{-12}$	–

рапевтической аппаратуры, устройств неразрушающего контроля и диагностики [12].

Наборы комплексных параметров пьезокерамики, приведенные в табл. 1–3, необходимы для компьютерного моделирования при разработке ультразвуковых и пьезоэлектрических устройств различного назначения [12,24].

2.3. Частотные зависимости упругих и электромеханических параметров

Зависимости упругих и электромеханических характеристик пьезокерамических материалов от частоты являются ключевыми с точки зрения их практического применения в функциональных устройствах. Анализ этих зависимостей позволяет не только установить рабочий частотный диапазон применимости материала, но и выявить физические механизмы, ответственные за упругие и электромеханические потери, дисперсионные эффекты, а также причины несинфазности отклика пьезокерамического материала на внешние механические и электрические воздействия.

Для уточнения механизмов упругих и электромеханических потерь, а также оценки потенциала применения пористой и плотной пьезокерамики в высокочастотных ультразвуковых устройствах были исследованы зависимости действительной и мнимой компонент комплексного упругого модуля C_{33}^D и коэффициента электромеханической связи k_t от частоты. Для исследования использовался разработанный ранее и описанный выше метод PRAP-анализа пьезорезонансных спектров, измеренных на основном и высших резонансах толщинных колебаний дисковых пьезокерамических образцов.

Как следует из рис. 7, на котором приведены обзорные пьезорезонансные спектры дисковых образцов плотной и пористой пьезокерамик, измеренные в широком частотном диапазоне, каждый резонансный пик высших гармоник имеет четкую и хорошо выраженную форму. Это обеспечивает возможность корректного анализа спектров с помощью программного пакета PRAP и позволяет определить частотные зависимости комплексных электромеханических параметров исследуемых пьезокерамик вплоть до 25 MHz. Однако в случае пористой

Таблица 2. Комплексные параметры пористой пьезокерамики с относительной пористостью 24 %, измеренные на толщинной и радиальной модах колебания пьезокерамических дисков

Параметр	Действительная часть	Мнимая часть
Радиальная мода (RE)		
Частота антирезонанса f_p, Hz	$68.7 \cdot 10^3$	$0.3 \cdot 10^3$
Упругая податливость S_{11}^E, m^2/N	$26.6 \cdot 10^{-12}$	$0.31 \cdot 10^{-12}$
Упругая податливость S_{12}^E, m^2/N	$-8.62 \cdot 10^{-12}$	$-0.13 \cdot 10^{-12}$
Пьезоэлектрический модуль d_{31}, C/N	$-89.2 \cdot 10^{-12}$	$-2.14 \cdot 10^{-12}$
Диэлектрическая константа ε_{33}^T, F/m	$8.72 \cdot 10^{-9}$	$0.19 \cdot 10^{-9}$
Коэффициент электромеханической связи k_p	0.318	0.003
Коэффициент Пуассона σ^P	0.273	0.003
Пьезоэлектрическая константа e_{31}, C/m^2	−4.951	−0.069
Упругая податливость S_{66}^E, m^2/N	$70.5 \cdot 10^{-12}$	$0.89 \cdot 10^{-12}$
Модуль упругости C_{66}^E, N/m^2	$14.2 \cdot 10^9$	$0.18 \cdot 10^9$
Толщинная мода (TE)		
Частота антирезонанса f_p, Hz	$1.17 \cdot 10^6$	$0.01 \cdot 10^6$
Коэффициент электромеханической связи k_t	0.539	0.017
Модуль упругости C_{33}^D, N/m^2	$62.7 \cdot 10^9$	$1.10 \cdot 10^9$
Модуль упругости C_{33}^E, N/m^2	$44.5 \cdot 10^9$	$1.93 \cdot 10^9$
Пьезоэлектрическая константа e_{33}, C/m^2	10.91	0.81
Пьезоэлектрическая константа h_{33}, V/m	$16.7 \cdot 10^8$	$0.47 \cdot 10^8$
Диэлектрическая константа ε_{33}^S, F/m	$6.53 \cdot 10^{-9}$	$0.67 \cdot 10^{-9}$
Пьезоэлектрический модуль d_{33}, C/N (квазистат.)	390	–

пьезокерамики диапазон измеряемых частот ограничен, что обусловлено более высоким затуханием упругих колебаний в пористых материалах из-за рассеяния на порах и мезоструктурных элементах керамического каркаса.

Частотные зависимости действительной и мнимой компонент комплексного модуля упругости C_{33}^D и коэффициента связи k_t для исследованных пьезокерамик с различной степенью пористости, полученные с использованием PRAP-анализа пьезорезонансных спектров (рис. 7), представлены на рис. 8 и 9 соответственно.

Из рис. 8 видно, что действительная компонента коэффициента электромеханической связи k_t' плотной пьезокерамики демонстрирует практически линейную частотную зависимость с более выраженным спадом при частотах выше 12 MHz. В то же время мнимая часть k_t'' коэффициента электромеханической связи плотной пьезокерамики возрастает квадратично с увеличением частоты (рис. 8). Такой квадратичный рост мнимой части k_t'' в основном обусловлен внутренним трением в пьезокерамике, поскольку потери на рэлеевское рассеяние [18,20] пренебрежимо малы благодаря мелкозернистой структуре материала (рис. 1).

В общем случае квадрат коэффициента электромеханической связи определяется как отношение накопленной преобразованной энергии одного вида (механической или электрической) к подведенной энергии другого вида (электрической или механической). Таким образом, квадратичный рост электромеханических потерь приводит к наблюдаемому снижению значения k_t' с увеличением частоты в диапазоне от 12 до 20 MHz (рис. 8).

Из рис. 8 также следует, что действительная часть коэффициента электромеханической связи k_t' пористой пьезокерамики проявляет выраженную нелинейную частотную зависимость. В частности, k_t' быстро возрастает в диапазоне до 4 MHz, после чего резко уменьшается с дальнейшим ростом частоты. Микроструктурные исследования пористых пьезокерамик с различными составами [12] показали, что такие материалы характеризуются трехмерным пьезокерамическим каркасом, имеющим разветвленную квазистержневую структуру

Таблица 3. Комплексные параметры пористой пьезокерамики с относительной пористостью 37 %, измеренные на толщинной и радиальной модах колебания пьезокерамических дисков

Параметр	Действительная часть	Мнимая часть
Радиальная мода (RE)		
Частота антирезонанса f_p, Hz	$57.6 \cdot 10^3$	$0.3 \cdot 10^3$
Упругая податливость S_{11}^E, m^2/N	$41.5 \cdot 10^{-12}$	$0.54 \cdot 10^{-12}$
Упругая податливость S_{12}^E, m^2/N	$-12.23 \cdot 10^{-12}$	$-0.54 \cdot 10^{-12}$
Пьезоэлектрический модуль d_{31}, C/N	$-51.3 \cdot 10^{-12}$	$-3.92 \cdot 10^{-12}$
Диэлектрическая константа ε_{33}^T, F/m	$6.18 \cdot 10^{-9}$	$0.16 \cdot 10^{-9}$
Коэффициент электромеханической связи k_p	0.171	0.004
Коэффициент Пуассона σ^P	0.296	0.001
Пьезоэлектрическая константа e_{31}, C/m^2	−1.758	−0.051
Упругая податливость S_{66}^E, m^2/N	$108.0 \cdot 10^{-12}$	$1.49 \cdot 10^{-12}$
Модуль упругости C_{66}^E, N/m^2	$9.29 \cdot 10^9$	$0.13 \cdot 10^9$
Толщинная мода (TE)		
Частота антирезонанса f_p, Hz	$1.17 \cdot 10^6$	$0.012 \cdot 10^6$
Коэффициент электромеханической связи k_t	0.55	0.024
Модуль упругости C_{33}^D, N/m^2	$39.4 \cdot 10^9$	$0.78 \cdot 10^9$
Модуль упругости C_{33}^E, N/m^2	$27.3 \cdot 10^9$	$1.6 \cdot 10^9$
Пьезоэлектрическая константа e_{33}, C/m^2	7.64	0.39
Пьезоэлектрическая константа h_{44}, V/m	$15.8 \cdot 10^8$	$0.25 \cdot 10^8$
Диэлектрическая константа ε_{33}^S, F/m	$4.85 \cdot 10^{-9}$	$0.18 \cdot 10^{-9}$
Пьезоэлектрический модуль d_{33}, C/N (квазистат.)	385	–

(пример такой структуры приведен на рис. 2,3). Как было показано ранее [12], коэффициент электромеханической связи k_t' увеличивается с ростом пористости, приближаясь к значению k_{33}', характерному для пьезокерамических стержней. Такое поведение обусловлено частичным ослаблением поперечного механического зажатия пьезокерамического каркаса в пористой пьезокерамике.

Таким образом, быстрый начальный рост действительной части коэффициента электромеханической связи k_t' для пористой пьезокерамики, наблюдаемый на рис. 8, обусловлен изменением соотношения между характерным масштабом пространственной неоднородности керамического каркаса и длиной волны резонансных колебаний пьезоэлемента при увеличении частоты. В результате этого вклад квазистержневых компонентов в значение k_t' усиливается, что приводит к его постепенному приближению к величине k_{33}' по мере роста частоты.

Мнимая часть коэффициента электромеханической связи k_t'' растет с частотой квадратично и значительно быстрее, чем для плотной пьезокерамики. Поскольку потери, связанные с внутренним трением и рэлеевским рассеянием на зернах, одинаковы для плотных и пористых пьезокерамик с одинаковым химическим составом и размером зерен, более интенсивный рост k_t'' в пористых образцах, вероятно, связан с иным механизмом. Такой механизм может представлять собой стохастическое рассеяние резонансных колебаний пьезоэлемента на рассеивающих объектах при условии $10D > \lambda > 4D$, где λ — длина волны, а D — характерный размер рассеивающего объекта [20]. В пористой пьезокерамике такими объектами могут выступать группы пор и мезоструктурные элементы коралловидного каркаса ($D > 30\,\mu$m).

Таким образом, резкое, практически квадратичное возрастание электромеханических потерь на частотах выше 5 MHz (соответствует длине волны упругих колебаний $\lambda < 300\,\mu$m), обусловленное стохастическим рассеянием упругих колебаний на порах и мезоструктурных элементах пористого каркаса (характерный размер $D > 30\,\mu$m), может служить основной причиной последующего быстрого снижения действительной части

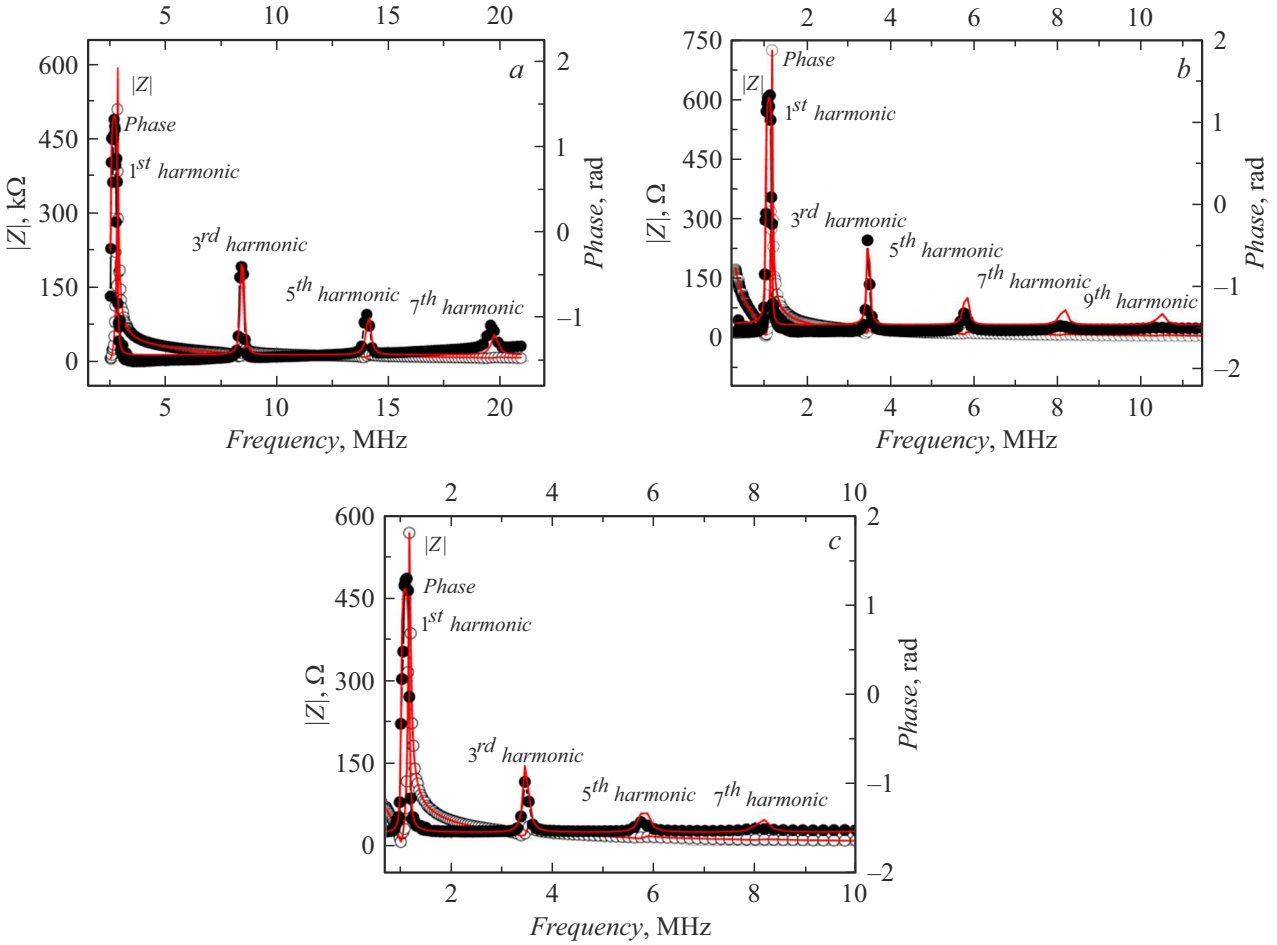


Рис. 7. Экспериментальные пьезорезонансные спектры (сплошные круги) и соответствующие PRAP-аппроксимации (открытые круги) для основного и высших резонансов толщинных колебаний дисков из плотной (остаточная пористость $p = 5\,\%$) (*a*) и пористых пьезокерамик с относительной пористостью $p = 24\,\%$ (*b*) и $37\,\%$ (*c*).

коэффициента электромеханической связи k_t' с дальнейшим ростом частоты (рис. 8).

Анализ рис. 9 показывает существенное различие в частотных зависимостях действительной $C_{33}^{D'}$ и мнимой $C_{33}^{D''}$ компонент комплексного модуля упругости для плотной и пористой пьезокерамики. В плотной пьезокерамике наблюдается нормальная упругая дисперсия: значение действительной части упругого модуля $C_{33}^{D'}$, а, соответственно, и скорости звука $V_t^D = \sqrt{C_{33}^{D'}/\rho}$, практически линейно увеличиваются с ростом частоты.

Поведение мнимой части упругого модуля $C_{33}^{D''}$ для плотной пьезокерамики связано с тем, что затухание резонансных колебаний возрастает с частотой практически по квадратичному закону. Данное затухание описывается выражением $\alpha_t = \pi f (C_{33}^{D''}/C_{33}^{D'})$ и в основном обусловлено внутренним трением, т. е. диссипативными потерями, присущими самому пьезокерамическому материалу.

Потери, обусловленные рэлеевским рассеянием упругих волн на зернах плотной пьезокерамики, пренебрежимо малы вследствие мелкозернистой структуры исследованных образцов (рис. 1) и относительно низкому диапазону измеряемых частот.

В отличие от плотной керамики действительная часть модуля упругости $C_{33}^{D'}$ пористой пьезокерамики монотонно убывает с увеличением частоты, демонстрируя аномальное поведение. При этом чем выше относительная пористость образца, тем более выраженным оказывается снижение действительной части $C_{33}^{D'}$. В свою очередь, мнимая часть модуля $C_{33}^{D''}$ возрастает квадратично и значительно быстрее по сравнению с плотным материалом (рис. 9). Такое поведение, как уже указывалось, объясняется стохастическим рассеянием резонансных колебаний на порах и других неоднородностях мезоструктуры пористого каркаса, что приводит к усилению диссипации энергии и аномальным дисперсионным эффектам в широком диапазоне частот.

Для физической интерпретации и анализа полученных результатов необходимо принять во внимание следующие соображения. Как известно, скорость звука V_t^D при толщинных колебаниях тонкого пьезоэлектрического диска, а также скорость звука V_{33}^D при продоль-

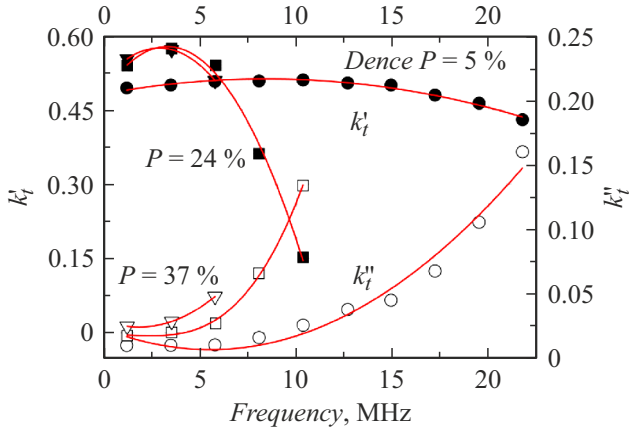


Рис. 8. Зависимости от частоты действительной (k_t') и мнимой (k_t'') компонент комплексного коэффициента электромеханической связи k_t плотной (сплошные и открытые круги), а также для пористой пьезокерамики с пористостью 24 % (сплошные и открытые квадраты) и 37 % (сплошные и открытые треугольники).

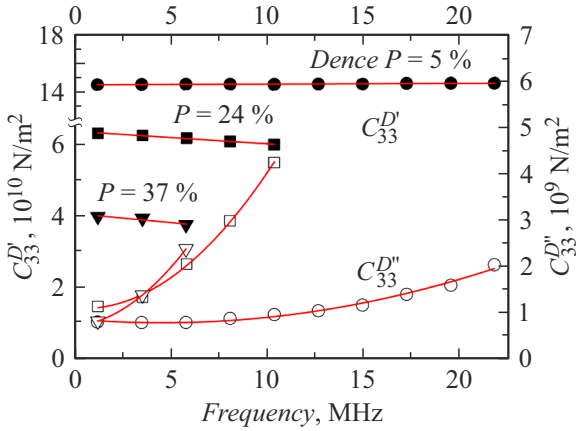


Рис. 9. Зависимости от частоты действительной ($C_{33}^{D'}$) и мнимой ($C_{33}^{D''}$) компонент комплексного модуля упругости C_{33}^D для плотной (сплошные и открытые круги), а также пористой пьезокерамики с пористостью 24 % (сплошные и открытые квадраты) и 37 % (сплошные и открытые треугольники).

ных колебаниях длинного пьезокерамического стержня определяются следующим образом: $V_t^D = \sqrt{C_{33}^{D'}/\rho}$ и $V_{33}^D = \sqrt{(1/S_{33}^{D'} \cdot \rho)}$, где $S_{33}^{D'}$ — упругая податливость стержня, ρ — плотность материала.

Согласно данным, приведенным в работах [12,20], с ростом пористости скорость звука V_t^D, отвечающая толщинным колебаниям пористого пьезокерамического диска, приближается к значению V_{33}^D, характерному для продольных колебаний длинного пьезокерамического стержня. При этом скорость звука V_{33}^D для любого типа пьезокерамики, как правило, существенно ниже (примерно в 1.5 раза) по сравнению с V_t^D. В исследованных пористых пьезокерамиках с пористостью 24 % и 37 % измеренные значения V_{33}^D составляют 2530 и 2200 m/s, тогда как V_t^D — 3230 и 2820 m/s соответственно.

Принимая во внимание микроструктурные особенности пористой пьезокерамики, в частности, наличие трехмерного каркаса коралловидной формы с развитой сетью квазистержневых элементов (рис. 2,3), аномальное уменьшение скорости звука V_t^D и соответственно модуля упругости $C_{33}^{D'}$ с ростом частоты можно объяснить увеличением вклада квазистержневых компонентов в упругий отклик, приводящего к переходу $V_t^D \to V_{33}^D$ в области высоких частот.

Указанный рост вклада квазистержневых компонентов обусловлен изменением соотношения между длиной волны резонансных колебаний пьезоэлемента и характерным масштабом пространственной неоднородности пьезокерамического каркаса по мере увеличения частоты. С ростом частоты длина волны уменьшается, что приводит к усилению влияния мезоструктурных квазистержневых компонентов (агрегатов кристаллитов, преимущественно ориентированных вдоль направления остаточной поляризации пористого пьезоэлемента) на его комплексные электромеханические характеристики [12,21,22].

Заключение

Исследования микроструктуры и комплексных параметров пористых и плотных образцов, изготовленных из пьезокерамики системы ЦТС одинакового химического состава $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ с добавкой 1 mass% Nb_2O_5 показало, что определяющую роль в формировании упругих и электромеханических свойств пористого материала играют мезоструктурные квазистержневые компоненты пьезокерамического каркаса. Эти компоненты представляют собой агрегаты кристаллитов, ориентированных преимущественно вдоль направления остаточной поляризации пьезокерамического образца.

Анализ частотных зависимостей комплексных характеристик пористой пьезокерамики выявил зоны аномальной упругой и электромеханической дисперсии. Показано, что причиной аномальной дисперсии упругих и электромеханических характеристик пористой пьезокерамики является изменение соотношения между характерным масштабом пространственной неоднородности коралловидного пьезокерамического каркаса и длиной волны резонансных колебаний пьезоэлемента. Установлено, что поведение мнимых частей коэффициента электромеханической связи и упругого модуля обусловлено стохастическим рассеянием ультразвуковых волн на порах и мезоструктурных компонентах пьезокерамического каркаса. Полученные результаты позволяют определить частотные диапазоны эксплуатации пьезокерамических элементов в высокочастотных ультразвуковых устройствах, обеспечивающие высокую электромеханическую эффективность.

Исследованные пористые пьезокерамики обладают уникальным сочетанием электромеханических параметров, что открывает широкие перспективы их применения в ультразвуковых преобразователях для медицинской диагностической и терапевтической аппаратуры, неразрушающего контроля, аппаратуры для геофизического исследования нефтяных и газовых скважин, гидроакустики, а также в других высокотехнологичных приложениях.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-72-10128, https://rscf.ru/project/24-72-10128/.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] N. Horchidan, C.E. Ciomaga, R.C. Frunza, C. Capiani, C. Galassi, L. Mitoseriu. Ceram. Int., **42**, 9125 (2016). DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.02.179
[2] K. Uchino. *Advanced Piezoelectric Materials* (Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2017), p. 647. DOI: 10.1016/B978-0-08-102135-4.00017-5
[3] A. Safari, E.K. Akdoğan, J.D. Leber. Jpn. J. Appl. Phys., **61**, SN0801 (2022). DOI: 10.35848/1347-4065/ac8bdc
[4] B. Turner, D. Cranston. Int. J. Transl. Med., **4**, 197 (2024). DOI: 10.3390/ijtm4010011
[5] F.A. Nartov, R.P. Williams, V.A. Khokhlova. Acoust. Phys., **70**, 165 (2023). DOI: 10.1134/S1063771023601292
[6] K.P. Andryushin, I.N. Andryushina, L.A. Shilkina, A.V. Nagaenko, S.I. Dudkina, A.A. Pavelko, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko. Ceram. Int., **44**, 18303 (2018). DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.07.042
[7] B. Zhang, Y. Yang, X. Fan. J. Mater. Sci. Technol., **168**, 1 (2024). DOI: 10.1016/j.jmst.2023.04.039
[8] Sh. Shrivastava, D.K. Rajak, T. Joshi, D.K. Singh, D.P. Mondal. Ceramics, **7**, 652 (2024). DOI: 10.3390/ceramics7020043
[9] Sh. Zhang, B. Malič, J.-F. Li, J. Rödel. J. Mater. Res., **36**, 985 (2021). DOI: 10.1557/s43578-021-00180-y
[10] X. Zhou, K. Zhou, D. Zhang, C. Bowen, Q. Wang, J. Zhong, Y. Zhang. Nanoenergy Adv., **2**, 269 (2022). DOI: 10.3390/nanoenergyadv2040014
[11] E. Ringgaard, F. Lautzenhiser, L. Bierregaard, T. Zawada, E. Molz. Materials, **8**, 8877 (2015). DOI: 10.3390/ma8125498
[12] A.N. Rybyanets. IEEE Trans. UFFC, **58**, 1492 (2011). DOI: 10.1109/TUFFC.2011.1968.
[13] M. Yan, Sh. Liu, Z. Xiao, Xi Yuan, Di Zhai, K. Zhou, D. Zhang, G. Zhang, Ch. Bowen, Ya. Zhang. Ceram. Int., **48**, 517 (2022). DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.11.039
[14] W. Ma, X. Zhou, H. Gao, Ch. Wang, H. Tan, Ch. Samart, J. Wang, T.N. An, Ch. Yan, Y. Hu, J. Wang, H. Zhang. Additive Manufacturing, **93**, 104446 (2024). DOI: 10.1016/j.addma.2024.104446
[15] A.N. Rybyanets. In: *Advanced Materials: Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications,* ed. by I.A. Parinov, Sh.-H. Chang, V.Yu. Topolov (Springer Proceedings in Physics, NY., 2016), p. 603. DOI: 10.1007/978-3-319-26324-3
[16] Н.А. Швецова, И.А. Швецов, Е.И. Петрова, Д.И. Макарьев, М.А. Мараховский, А.Н. Рыбянец. Изв. РАН. Сер. Физ., **88** (5), 11 (2024). DOI: 10.31857/S0367676524050025 [N.A. Shvetsova, I.A. Shvetsov, E.I. Petrova, D.I. Makar'ev, M.A. Marakhovskii, A.N. Rybyanets. Bull. Russ. Academy Sci.: Phys., **88** (5), 682 (2024). DOI: 10.1134/S106287382470641X]
[17] Y. Park, M. Choi, K. Uchino. Actuators, **12**, 213 (2023). DOI: 10.3390/act12050213
[18] A.V. Mezheritsky. IEEE Trans. UFFC, **51**, 695 (2004). DOI: 10.1109/TUFFC.2004.1304268
[19] Y. Gao, X. Xian, Y. Chen, Zh. Suo, J. Xu, Z. Yang. Phys. Scr., **99**, 056002 (2024). DOI: 10.1088/1402-4896/ad347e
[20] M.A. Lugovaya, I.A. Shvetsov, N.A. Shvetsova, A.V. Nasedkin, A.N. Rybyanets. Ferroelectrics, **571** (1), 263 (2021). DOI: 10.1080/00150193.2020.1736909
[21] I.A. Shvetsov, M.A. Lugovaya, M.G. Konstantinova, P.A. Abramov, E.I. Petrova, N.A. Shvetsova, A.N. Rybyanets. J. Adv. Diel., **12**, 2160004 (2022). DOI: 10.1142/s2010135x21600043
[22] A.N. Rybyanets, I.A. Shvetsov, N.A. Shvetsova, M.A. Marakhovsky, N.A. Kolpacheva. J. Adv. Diel., **15**, 2540001 (2025). DOI: 10.1142/S2010135X25400016
[23] PRAP (Piezoelectric Resonance Analysis Program). TASI Technical Software Inc. www.tasitechnical.com
[24] А.Н. Рыбянец, А.В. Наседкин, С.А. Щербинин, Е.И. Петрова, Н.А. Швецова, И.А. Швецов, М.А. Луговая. Акуст. журн., **63** (6), 65 (2017). DOI: 10.7868/S0320791917060120 [A.N. Rybyanets, A.V. Nasedkin, S.A. Shcherbinin, E.I. Petrova, N.A. Shvetsova, I.A. Shvetsov, M.A. Lugovaya. Acoust. Phys., **63** (6), 737 (2017). DOI: 10.1134/S1063771017060124]