

УДК 537.226

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МЕТАЛЛИЗАЦИИ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ В СВЧ- ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ

**И.А. Квирая¹, А.М. Мартыненко¹, Н.М. Попов¹, С.И. Пугачев¹,
О.В. Малышкина², Е.В. Барабанова²**

¹Санкт-Петербургский государственный морской технический
университет

²Тверской государственный университет
кафедра физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков

Исследовано влияние процессов металлизации пьезокерамик на их физические свойства. Подробно рассмотрены условия СВЧ – металлизации. Проведено сравнение глубины проникновения серебра в зону контакта пьезокерамика – металл, коэффициента тепловой диффузии, коэффициента поглощения тепла, пространственного распределения поляризации по глубине образцов для пьезокерамик изготовленных с разным способом нанесения электродов (с применением промышленной технологии металлизации и с применением металлизации в СВЧ электромагнитном поле).

1. Введение. Промышленная технология металлизации пьезокерамических материалов основана на восстановлении благородных металлов (обычно серебра) из окислов высокотемпературным методом «вжигания». Эта технология не обеспечивает в ряде случаев необходимой адгезионной прочности соединения пьезокерамики с металлом. Использование нагрева металлизующих составов (серебросодержащих паст) в электрических печах сопротивления приводит к большой продолжительности процесса. Так, длительность цикла однократной металлизации, в результате которой формируется покрытие толщиной 3-4 мкм, составляет 12-14 часов, а для создания покрытия требуемой толщины (10-15 мкм) процесс металлизации повторяют трижды.

В работах [1-3] описаны положительные свойства высокочастотной (ВЧ) металлизации пьезокерамики серебросодержащими пастами. Показано, что реализация процесса по предложенной конструктивно-технологической схеме в значительной степени устраняет отмеченные выше недостатки промышленной технологии и способствует созданию пьезокерамических элементов (ПКЭ) с повышенной эффективностью. Анализ физических особенностей нового процесса металлизации позволил сформулировать направления его оптимизации [4]. Одним из основных направлений является повышение частоты используемого электромагнитного поля.

2. СВЧ-металлизация пьезокерамики

2.1. Выбор частоты электромагнитного поля. Объемная плотность активной мощности, выделяющейся в диэлектрике, находящемся в электромагнитном поле, p_0 , определяется известным выражением

$$p_0 = 5,55 \cdot 10^{-11} f \varepsilon' \operatorname{tg} \delta E^2, \text{ Вт/м}^3, \quad (1)$$

где f - частота поля, Гц; ε' и $\operatorname{tg} \delta$ - соответственно вещественная часть диэлектрической проницаемости и тангенс угла диэлектрических потерь нагреваемого материала; E - напряженность электрической составляющей поля, В/м.

Таким образом, мощность, выделяющаяся в диэлектрике, пропорциональна мнимой части диэлектрической проницаемости $\varepsilon'' = \varepsilon' \operatorname{tg} \delta$, называемой рядом авторов «фактором потерь», а также частоте и квадрату напряженности электрического поля.

Из выражения (1) следует, что с повышением частоты эффективность нагрева может быть обеспечена при меньших значениях напряженности поля. Это весьма существенно, так как при металлизации с нагревом на высоких частотах необходимо считаться с вероятностью электрического пробоя между тонким слоем восстанавливаемого на поверхности пьезокерамики серебра и электродами рабочего конденсатора ВЧ установки.

При нагреве образцов пьезокерамики в объемном резонаторе на СВЧ уменьшение напряженности поля в резонаторе также существенно, поскольку поле в этом случае не является квазистационарным и носит ярко выраженный волновой характер. При этом образцы пьезокерамики образуют систему заряженных тел, которые в каждый момент времени имеют разные потенциалы, что определяет вероятность пробоя между ними.

Из выражения (1) следует также, что эффективность нагрева зависит от диэлектрических характеристик нагреваемого материала ε и $\operatorname{tg} \delta$. Из данных по дисперсии этих характеристик для сегнетокерамик, находящихся в параэлектрической фазе, следует, что, например, в материале системы ЦТС в диапазоне частот (500 - 3000) МГц фактор потерь возрастает в 3 раза [5].

Для обоснования целесообразности повышения частоты электромагнитного поля может быть использован и другой подход.

Так, напряженность электрического поля в диэлектрике удовлетворяет уравнению

$$\frac{d^2 \dot{E}_m}{dx^2} = \dot{\alpha}^2 \dot{E}_m \quad (2)$$

где \dot{E}_m - комплексное значение амплитуды напряженности; x - координата, нормальная к поверхности диэлектрика; $\dot{\alpha} = \alpha' + j\alpha''$ - коэффициент распространения электромагнитной волны, α' - коэффициент затухания, α'' - коэффициент фазы (волновое число). При этом

$$\alpha' = \omega \sqrt{\frac{\mu_0 \mu \varepsilon_0 \varepsilon'}{2} (\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta} - 1)} \quad (3)$$

Можно показать, что при $x = 1/\alpha'$ амплитуда напряженности электрического поля уменьшается в e раз. В технике ВЧ нагрева $x = \Delta$ называется глубиной проникновения поля в диэлектрик.

Определим величину Δ для пьезокерамического образца, нагревающегося в СВЧ-поле с наиболее распространенной частотой 2450 МГц. Положим $\varepsilon' = 800$, $\operatorname{tg} \delta = 0,38$, $\mu = 1$. Тогда для $\Delta = 1/\alpha'$ получим значение 3,7 мм.

Перейдем к более высоким частотам (табл. 1). Для пьезокерамики с указанными выше характеристиками значение Δ составит на частотах 5800 МГц и 48,4 ГГц 1,56 и 0,19 мм соответственно.

Таким образом, при частотах порядка десятков ГГц глубина проникновения поля в образец существенно снижается, что позволяет концентрировать энергию поля в малом объеме вблизи поверхности металлизированного образца. Однако необходимые для этого установки значительно дороже установок на частоту 2450 МГц.

Т а б л и ц а 1. Перечень частот, предназначенных для использования в ВЧ установках промышленного, научного, медицинского и бытового назначения (приложение 1 к ГОСТ 23450-74)

Номинальное значение частоты, ГГц	Номинальное значение частоты, МГц	Допустимое отклонение, %	Допустимое отклонение, %
24,125	27,12	1,0	0,5
42,3	40,68	1,0	2,5
46,2	81,36	1,0	2,5
48,4	433,92	0,2	2,5
61,25	915	1,4	0,4
122,5	2450	2,0	0,4
245	5800	1,3	0,4

2.2. Выбор способа передачи энергии электромагнитного поля в пьезокерамику. Принципиально нагрев в электромагнитном поле СВЧ может производиться тремя способами [6]: 1) облучением

свободно падающей волной; 2) в поле бегущей волны и 3) в поле стоячей волны.

В первом способе нагревателями служат специальные рупорные антенны. Достоинством способа является простота передачи энергии в нагреваемый объект; к недостаткам относят неравномерность нагрева и трудность экранирования нагревателя. Этот способ не может быть использован для металлизации пьезокерамики. Нагрев в поле бегущей волны используется, как правило, в установках непрерывного действия. Простейший нагреватель такого типа содержит магнетронный генератор, волновод прямоугольного сечения и оконечную нагрузку, которая поглощает энергию, не выделившуюся в нагреваемом материале. Электромагнитная волна в прямоугольном волноводе распространяется только при соблюдении условия $a > \lambda_0/2$, где a - размер широкой стенки волновода, а λ_0 - длина волны поля в свободном пространстве. Узкая стенка составляет обычно половину размера широкой стенки. При частоте поля 2450 МГц $\lambda_0 = 12,2$ см. Международной электротехнической комиссией установлены стандарты прямоугольных волноводов для каждого диапазона частот. В нашем случае размеры поперечного сечения стандартного волновода R_{26} составляют 86×43 мм [6]. Таким образом, пьезокерамические образцы могли бы быть размещены в пространстве стандартного волновода R_{26} . Однако помещение в волновод образцов с высокой диэлектрической проницаемостью приведет к резкому искажению поля в нем и, как следствие – к неравномерности нагрева образцов. Поэтому данный способ также не следует использовать для металлизации пьезокерамики. Устройство для СВЧ-нагрева материала в поле стоячей волны представляет собой магнетронный генератор, нагруженный, как правило, на замкнутый прямоугольный объемный резонатор. Нагрев диэлектрика в поле стоячей волны происходит неравномерно из-за наличия максимумов и минимумов напряженности электрического поля. Размеры рабочей камеры – резонатора следует выбирать таким образом, чтобы в ней возбуждалось возможно большее число колебаний различных типов. Наложение подобных колебаний приводит к образованию поля сложной структуры, в котором экстремумы электрического и магнитного полей выражены не столь ярко. Это благоприятно сказывается на равномерности нагрева. Известно, что число типов колебаний возрастает с увеличением размера резонатора. Однако максимально допустимые размеры рабочей камеры ограничиваются мощностью магнетрона. Поэтому для возбуждения колебаний различных типов используются дополнительные средства, например, подвижные отражатели (диссекторы), вращающийся круг для размещения образцов, а также подвод СВЧ-энергии через несколько элементов связи. Эти средства способны обеспечить достаточную

равномерность нагрева. Поэтому оптимальным при металлизации пьезокерамики является нагрев в поле стоячей волны объемного резонатора.

2.3. Технологический режим СВЧ-металлизации. Для разработки технологии вжигания серебра в пьезокерамику с нагревом в поле СВЧ использовалась микроволновая печь SE2727N фирмы SAMSUNG. Внутренние поверхности рабочего объема печи имеют керамическое покрытие, что позволяет нагревать образцы до необходимых температур (820...850)°С. Вращающийся круг в нижней части внутреннего пространства печи также выполнен из жаропрочного материала – стекла типа «пирекс». Применение вращающегося круга обеспечивает равномерный нагрев материала в горизонтальной плоскости. Равномерность нагрева в вертикальной плоскости обеспечивается системой ввода излучения в резонатор в трех точках. Вследствие многократного отражения волн от стенок резонатора происходит выравнивание нагрева по вертикали.

Технологический режим СВЧ-металлизации разрабатывали применительно к образцам из материалов ЦТС-19, ЦТБС-3 и ЦТСНВ-1 в форме диска Ø30×10 мм. Выбор материалов определялся их широким использованием в электро- и гидроакустике, радиоэлектронике, приборостроении. Выбор конфигурации образцов определялся тем, что, в соответствии с ОСТ II 0444-87, они являются стандартными для определения электрофизических параметров и адгезионной прочности соединения серебра с пьезокерамикой.

Покрытые сереброросодержащей пастой образцы помещались в специальные кассеты из термостойкого материала – вспученного вермикулита. Этот материал изготавливается путем прессования массы, состоящей из дробленого вермикулита, огнеупорных добавок (каолина) и связки, например растворимого натриевого стекла ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$). Получаемые таким образом плиты применяются, в частности, вместо асбестосодержащих материалов при температурах до 1000°С и являются нетоксичными.

Из вспученного вермикулита были изготовлены подложки в виде кассеты (рис. 1), в которой пьезокерамические образцы устанавливались на вращающийся круг объемного резонатора СВЧ-печи [7]. Особенностью конструкции кассеты служило отсутствие контакта между металлируемой поверхностью и материалом кассеты, что является необходимым условием вжигания при СВЧ-металлизации. Это достигалось вертикальным расположением образцов пьезокерамики в гнездах кассет, а также выбором такой ширины гнезд, при которой, с одной стороны, обеспечивается эффективный нагрев образца, а, с другой – имеется определенный воздушный зазор для обеспечения

газообмена. Последнее обстоятельство имеет большое значение для вжигания, так как способствует протеканию химических реакций на границе раздела паста – пьезокерамика.

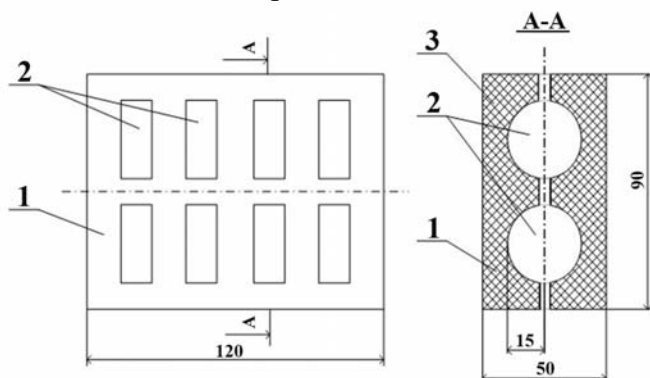


Рис. 1. Кассета для СВЧ-вжигания серебряносодержащей пасты на поверхность пьезокерамических образцов. 1 – матрица; 2 – образец; 3 – крышка

Критериями качества СВЧ-металлизации служили электрофизические параметры пьезокерамических элементов (ПКЭ) и адгезионная прочность соединений пьезокерамика – металл.

Экспериментами установлено, что высокое качество металлизации достигалось при нагреве кассеты с образцами пьезокерамики в печи СВЧ на уровне мощности 850 Вт в течение 15 минут. Затем следовало охлаждение образцов в кассете также в течение 15 минут. В процессе металлизации по такому режиму не наблюдалось электрических пробоев; образцы не имели сколов и других дефектов. Покрытие получалось однородным и плотным. Указанный режим нагрева применялся при вжигании второго и третьего слоев пасты. Таким образом, применение новой технологии привело к существенному (в 8...10 раз) сокращению продолжительности металлизации.

Металлизированные по промышленной технологии и по технологии, основанной на применении СВЧ-поля, пьезокерамические образцы поляризовались в среде жидкого диэлектрика. После необходимой выдержки (7...10 суток) измерялись диэлектрические и резонансные характеристики, а по данным измерений рассчитывались электрофизические параметры ПКЭ. Результаты измерений и расчетов показали, что электрофизические параметры ПКЭ указанной геометрии аналогичны по своим значениям при двух способах металлизации пьезокерамики. В то же время механическими испытаниями установлено, что применение СВЧ-металлизации приводит к

повышению адгезионной прочности соединений пьезокерамики с металлом в среднем на 30%.

2.4. Электронно-зондовый микроанализ зоны контакта «пьезокерамика – металл». Целью исследований являлось установление распределения элементов покрытия (серебра) и подложки (пьезокерамика) в зоне их контакта при промышленной и СВЧ-металлизации пьезокерамики. Измерение распределения серебра и других элементов исследуемой зоне проводилось методом локального рентгеноспектрального анализа [8] с использованием полупроводникового спектрометра AN-1000, установленного в камере сканирующего электронного микроскопа CamScan-4DV. Предварительно фрагменты каждого образца были запрессованы в пластмассу. Исследуемые поверхности шлифовались и полировались; перед измерениями на них напылялся слой углерода. Ускоряющее напряжение электронного пучка находилось на уровне 20 кВ, ток образца был равен 0,5 нА, время измерений составляло 100 с. Зону контакта анализировали точечным методом с шагом 0,3...0,6 мкм. Обработку результатов измерений проводили по программе ZAF-4/FS.

Полученные результаты представлены на рис. 2. Из рисунка следует, что глубина проникновения серебра в указанные пьезокерамические материалы при СВЧ-металлизации больше, чем при промышленной металлизации, что также свидетельствует об эффективности новой технологии.

Анализ характера представленных зависимостей позволил сделать вывод, что определяющим процессом в исследуемой зоне является диффузия металла (серебра) по границам зерен пьезокерамики. При этом, аналогично тому, что было показано в работе [3] применительно к высокочастотной металлизации пьезокерамики, воздействие электромагнитного поля приводит к возрастанию на 2-3 порядка коэффициента диффузии, что и обуславливает резкое ускорение процесса металлизации. В то же время эксперименты показали, что элементы пьезокерамики (Ti, Zr и др.) не перераспределяются в зоне контакта как в случае промышленной металлизации, так и при металлизации в СВЧ-поле.

2. Исследование состояния поляризации в образцах пьезокерамики, металлизированных по различным технологиям. Для сравнения характеристик подобных пьезокерамик представляет интерес исследование состояния поляризации во внутреннем объеме образцов.

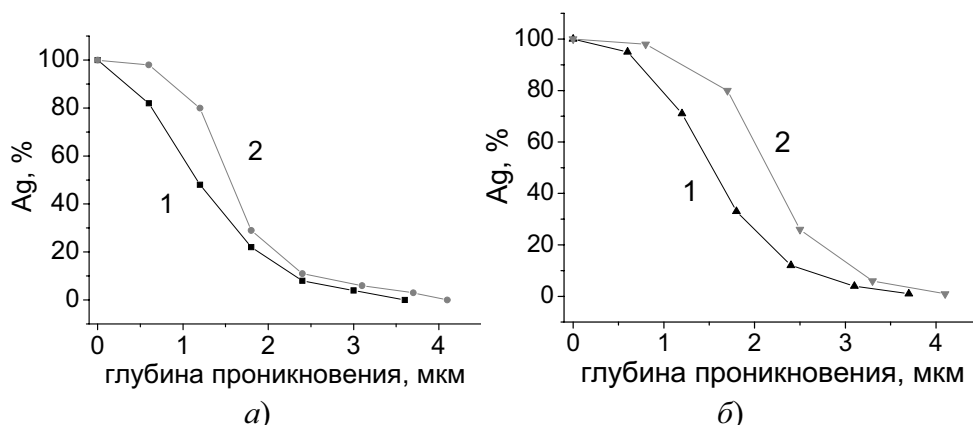


Рис. 2. Распределение серебра в зоне контакта пьезокерамика – металл: а) – ЦТС-19; б) – ЦТБС-3. Кривые 1 – промышленная металлизация, 2 - металлизация в СВЧ-поле

Пространственное распределение поляризации, рассчитанное с использованием метода прямоугольной тепловой волны одной частоты (TSW метода [9-11]), анализировалось для образцов из материалов ЦТС-19 и ЦТБС-3, изготовленных как с применением промышленной технологии металлизации, так и металлизации в СВЧ электромагнитном поле. Для этих же образцов был предварительно определен коэффициент тепловой диффузии, необходимый для расчета профиля поляризации.

3.1. Исследование коэффициента тепловой диффузии.

Коэффициент тепловой диффузии определялся с помощью импульсного метода, который основан на исследовании поведения фронтальной поверхности дискообразной пластины при воздействии на нее короткого энергетического импульса лазера или лампы-вспышки [12, 13]. В качестве источника импульсного теплового излучения использовалась фотовспышка СЭФ-2(5). Для улучшения поглощения падающего излучения на верхний электрод образца наносилась серебряная чернь. Исследуемый образец приклеивался к электроду пироэлектрического детектора специальной смазкой, улучшающей тепловой контакт.

Метод состоит в измерении времени достижения максимального значения напряжения t_{max} , которое дает на выходе пироэлектрический детектор. Расчет коэффициента тепловой диффузии проводится по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{1}{6} \cdot \frac{L^2}{t_{max}} \quad (4)$$

где L - толщина образца.

Температура измерений составляла $T=25^{\circ}\text{C}$, что соответствует сегнетоэлектрической фазе для данной керамики.

В ходе эксперимента были получены значения α , приведенные в табл. 2.

Таблица 2. Коэффициенты тепловой диффузии образцов пьезокерамик ЦТС-19 и ЦТБС-3 при различных способах нанесения электродов.

	ЦТС-19, промышленная металлизация	ЦТС-19, СВЧ металлизация	ЦТБС-3, промышленная металлизация	ЦТБС-3, СВЧ металлизация
Коэффициент тепловой диффузии	$3,25 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$	$3,06 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$	$3,26 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$	$2,97 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$

3.2. Исследование профилей пироэлектрического коэффициента

3.2.1. Теория метода. Состояние поляризации анализировалось по координатным зависимостям пирокоэффициента, которые определялись TSW-методом [9-11]. При использовании TSW-метода координатные зависимости пирокоэффициента определяются по временным зависимостям пироотклика с использованием цифровых методов обработки сигнала.

Распределение эффективного пирокоэффициента по толщине образца тождественно профилю поляризации, поскольку при наличии в образце неоднородного распределения поляризации пирокоэффициент, рассчитанный по величине пиротока, зависит от степени монодоменизации образца, т. е. является эффективным пирокоэффициентом [9], и, согласно [14], равен:

$$\gamma_{eff} = \frac{dP}{dT} = \frac{d(kP_s)}{dT} = k \frac{dP_s}{dT} + P_s \frac{dk}{dT}, \quad (5)$$

где k - коэффициент униполярности, P - макроскопическая поляризация, P_s - спонтанная поляризация, T - температура. Второе слагаемое в этом уравнении характеризует вклад в пироток токов переключения, и, при использовании в эксперименте малых плотностей теплового потока, равно нулю. В результате имеем:

$$\gamma_{eff} = k \frac{dP_s}{dT} = k\gamma_{mono} = \frac{P}{P_s} \gamma_{mono} = P \frac{\gamma_{mono}}{P_s}. \quad (6)$$

Здесь γ_{mono} - пирокоэффициент монодоменного образца, а величина γ_{mono}/P_s постоянна для любого сегнетоэлектрического материала.

Пирозлектрический сигнал регистрируется в режиме реального времени, т.е. фиксируется $U(t)$. Поскольку скорость распространения температурной волны конечна [15,16], то за время t она проникает на глубину $l_{эф}$, зависящую от частоты модуляции теплового потока [15-18]. Пирозлектрический отклик в данном случае есть пироток слоя глубиной $l_{эф}$:

$$I(t, l_{эф}) = \frac{S}{l_{эф}} \gamma_{эф} \int_0^{l_{эф}} \frac{d\Theta(x,t)}{dt} dx, \quad (7)$$

где $\gamma_{эф} = \gamma(l_{эф})$ – эффективный пироккоэффициент слоя толщиной $l_{эф}$, $\Theta(x,t)$ – распределение температуры в образце, S – площадь освещаемой поверхности образца. Тогда $U(t)$ можно интерпретировать как $U(x)$. В результате в работе [10] получено следующее уравнение для эффективного значения пироккоэффициента при условии нагрева образца прямоугольно модулированным тепловым потоком:

$$\gamma(x) = \frac{U(t)kT_m}{4R_{Oy}S\beta W_0} \operatorname{Re} \left\{ \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \frac{i}{\varphi_n^2 \cdot 2t\sqrt{\alpha\pi f}} \left(1 - \exp\left[\varphi_n \left(-2t\sqrt{\alpha\pi f} \right) \right] \right)^{-1} \right) \right\}, \quad (8)$$

где T_m – период модуляции теплового потока, τ – длительность светового промежутка ($\tau = T_m/2$), $\omega = 2\pi f = 2\pi/T_m$ – циклическая частота, f – частота модуляции теплового потока, W_0 – плотность теплового потока, t – текущее время, β – коэффициент поглощения тепла поверхностью образца, k – коэффициент теплопроводности, x – координата, U – пиронапряжение, R_{Oy} – сопротивление обратной связи операционного усилителя, $\varphi_n = (1+i)(n\omega/2\alpha)^{1/2}$, α – коэффициент тепловой диффузии. При его выводе учтено условие $\omega > 2\alpha/d^2$, означающее, что температурная волна не выходит за пределы образца.

Для получения корректного значения пироккоэффициента с использованием формулы (8), необходимо выполнение следующих тепловых условий: во-первых, должен прогреваться весь образец, во-вторых, тепловая волна не должна выходить за его пределы [12]. Т.е. выбор частоты определяется двумя факторами: толщиной исследуемого материала и его температуропроводностью.

Учет конечной скорости температурной волны в теле [15, 16]

$$u = 2\sqrt{\alpha\pi f} \quad (9)$$

при выводе формулы (8) [12] позволяет учитывать затухание температурной волны по мере ее продвижения в образец. В то же время расчет глубины, на которую пройдет тепловая волна за один период с учетом (9), дает величину:

$$x = 2\sqrt{\alpha\pi/f}, \quad (10)$$

что в 2π раз превосходит глубину проникновения тепловой волны в вещество [15-18]:

$$D = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}}. \quad (11)$$

Это несоответствие объясняется так называемым парадоксом бесконечной скорости распространения возмущений, являющимся изначальным свойством решения классических уравнений теплопроводности параболического типа, согласно которому всякое тепловое возмущение распространяется мгновенно на все пространство [19, 20]. В связи с этим формула (10) не может быть использована для определения глубины x , до которой доходит температурная волна за время t . Для получения $x(t)$ преобразуем уравнение (11):

$$D^2 = \frac{\alpha}{\pi f} = \frac{2\alpha\tau_m}{\pi 2} \quad (12)$$

и произведем замену: $D \rightarrow x$; $\tau_m/2 \rightarrow t$ (при условии $t \leq \tau_m/2$). В итоге для $x(t)$ имеем:

$$x(t) = \sqrt{\frac{2\alpha t}{\pi}}. \quad (13)$$

Измерения пирокоэффициента проводились для сторон образцов, соответствующих выходу отрицательного ("-" Р) и положительного ("+" Р) концов вектора поляризации. Образцы сканировались тепловой волной с частотой 0,1 Гц. Источником тепла являлся ИК-диод с длиной волны 930...960 нм, модуляция которого осуществлялась прямоугольными импульсами с помощью генератора сигналов специальной формы Гб-28 и преобразователя мощности. Пироток преобразовывался в напряжение операционным усилителем ОР297, с коэффициентом усиления 250 В/мкА. Запись сигнала осуществлялась 12 битным аналого-цифровым преобразователем ЛА-н150-14РС1. Координатные зависимости пирокоэффициента рассчитывались для разных сторон, полученные кривые «сшивались» на середине образца.

3.2.2. Эксперимент. Коэффициент поглощения тепла поверхностью образца (β) в формуле (8) принимается равным 1, когда на поверхность электрода методом вакуумного распыления наносится серебряная чернь. В отсутствие черни $\beta < 1$, и его можно определить из отношения пироотклика образца без черни к пироотклику того же образца, на поверхность которого нанесена чернь (при условии одинаковой мощности теплового потока, падающего на образец, и одной частоты модуляции).

В ходе эксперимента были получены значения β , приведенные в табл. 3. Необходимо отметить, что эти значения в 2...3 раза меньше, чем для серебряных электродов, наносимых на поверхность образца методом вакуумного распыления. Если сравнивать коэффициент поглощения тепла электродами, нанесенными на пьезокерамику промышленным способом и СВЧ-металлизацией (табл. 3), то при втором способе нанесения электродов коэффициент поглощения тепла выше.

Измерения пироккоэффициента осуществлялись вначале для образцов без черни, затем на этих же образцах после напыления черни. Координатные зависимости эффективного значения пироккоэффициента, рассчитанные по формуле (8), представлены на рис. 3 (ЦТС-19 с промышленными электродами), рис. 4 (ЦТС-19 с СВЧ электродами), рис. 5 (ЦТБС-3 с промышленными электродами) и на рис. 6 (ЦТБС-3 с СВЧ электродами).

Таблица 3. Коэффициенты поглощения тепла поверхностью образцов пьезокерамик ЦТС-19 и ЦТБС-3 при различных способах нанесения электродов

	ЦТС-19, промышленная металлизация	ЦТС-19, СВЧ металлизация	ЦТБС-3, промышленная металлизация	ЦТБС-3, СВЧ металлизация
β	0,25	0,3	0,2	0,25

Как видно из представленных на рис.3...6 (а) профилей поляризации, принципиальных различий в распределении поляризации при использовании разных способов нанесения электродов не наблюдается. Имеет место только отличие как профилей поляризации, так и значений пироккоэффициента у керамик разного состава (ср. рис.3, 4 и рис.5, 6). Обращает на себя внимание тот факт, что после напыления серебряной черни на поверхность электродов во всех случаях вблизи поверхности возникает слой с повышенным значением поляризации (рис.3...6 (б)).

Толщина этого слоя не превышает 6 мкм, что сравнимо с глубиной, на которую проникает серебро в зоне контакта пьезокерамика – металл (рис.2). Возможно, данный эффект обусловлен индуцированием в слое дополнительной поляризации в процессе формирования металлического электрода.

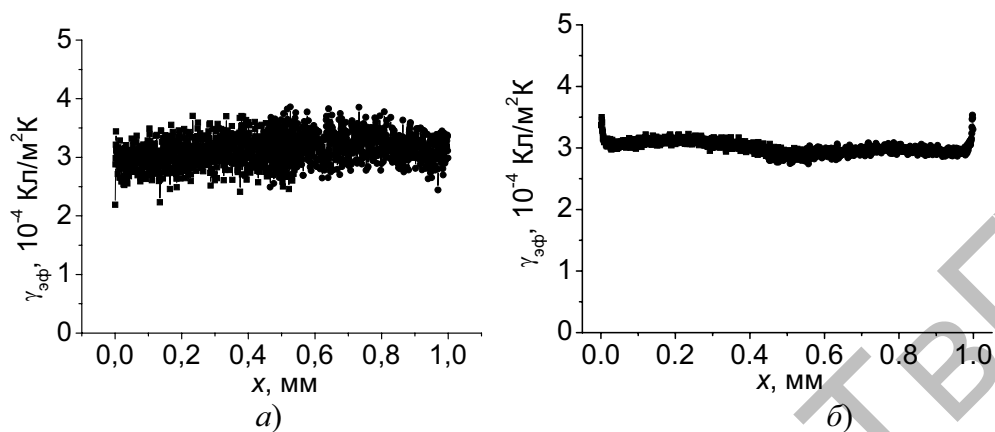


Рис. 3. Координатные зависимости эффективного значения пирокоэффициента керамики ЦТС-19 с промышленными электродами. *a* – без черни, *б* – после напыления черни. Координата 0 по оси *x* соответствует “–” Р.

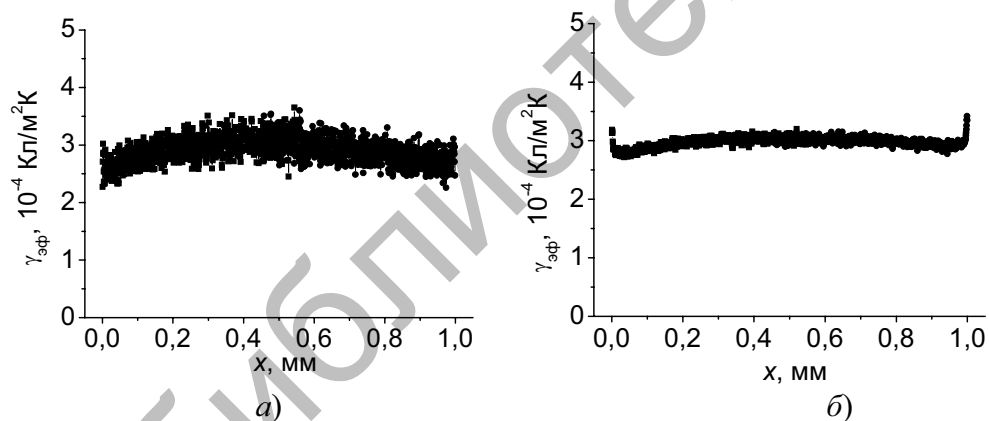


Рис. 4. Координатные зависимости эффективного значения пирокоэффициента керамики ЦТС-19 с СВЧ электродами. *a* – без черни, *б* – после напыления черни. Координата 0 по оси *x* соответствует “–” Р.

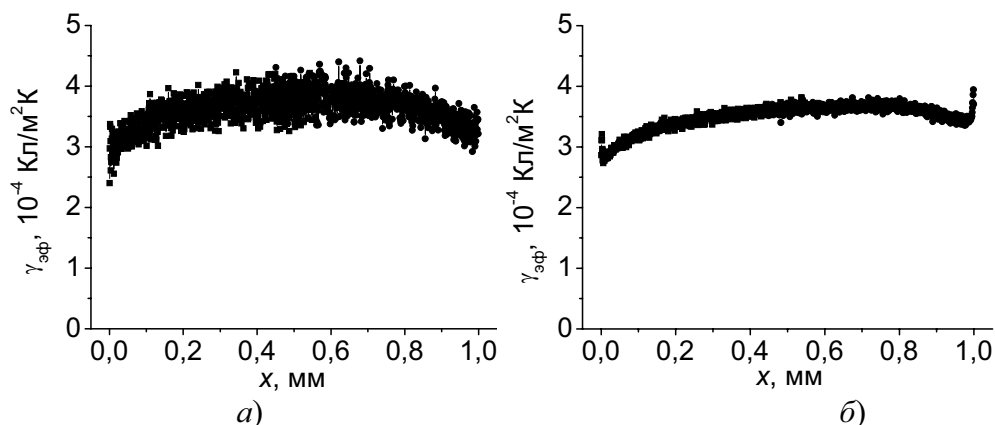


Рис. 5. Координатные зависимости эффективного значения пирокoeffициента керамики ЦТБС-3 с промышленными электродами. *a* – без черни, *б* – после напыления черни. Координата 0 по оси *x* соответствует “–“ Р.

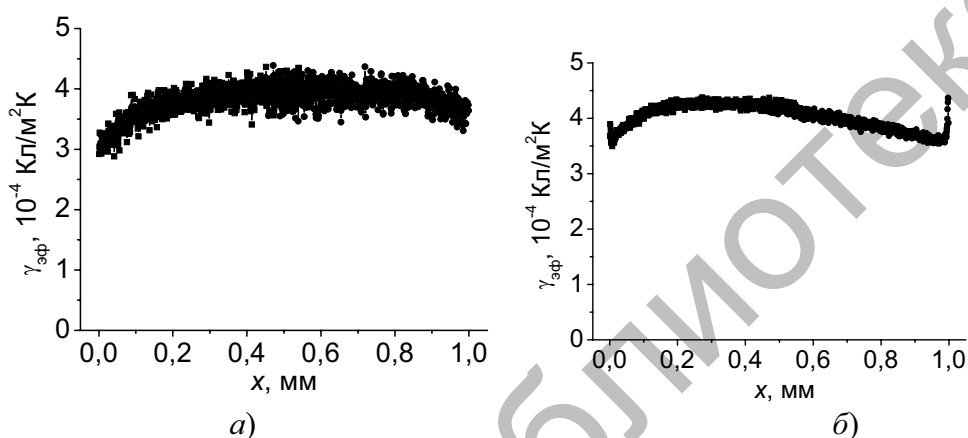


Рис. 6. Координатные зависимости эффективного значения пирокoeffициента керамики ЦТБС-3 с СВЧ электродами. *a* - без черни, *б* - после напыления черни. Координата 0 по оси *x* соответствует “–“ Р.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009 - 2013 годы и при финансовой поддержке гранта РФФИ 08-02-97502-р_центр_а.

Список литературы

1. Лихов А.Б., Пугачев С.И., Рудяк В.М., Хохлов Д.Н. Физические процессы при металлизации пьезокерамики в высокочастотном электрическом поле. //Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. – Тверь: ТГУ, 1993, С. 48-53.
2. Пугачев С.И. Металлизация пьезокерамики в высокочастотном электрическом поле. Температурустойчивые функциональные покрытия. Ч. 1. –СПб.: 1997, С. 120-127.
3. Большакова Н.Н., Иванов В.В., Лихов А.Б., Пугачев С.И., Черешнева Н.Н. Металлизация пьезокерамики в высокочастотном поле. «Пьезотехника-97». –Обнинск: 1997, С. 228-233.

4. Легуша Ф.Ф., Лифсон В.Э.-Я., Пугачев С.И. Физические и технологические задачи металлизации пьезокерамики в высокочастотном электрическом поле. «Ультразвуковые технологические процессы-98». – М.: 1998, С. 225-228.
5. Gerson R., Peterson J.M., Rote D.R. Dielectric Constant of Lead Titanate Zirconate Ceramics at High Frequency // *J. Appl. Phys.* 1963. V. 34. P. 3242-45.
6. Григорьев А.Д. Электродинамика и техника СВЧ. Энергия, М.: 1990.
7. Патент РФ №2256634 «Способ металлизации пьезокерамических элементов». Опублик. 20.07.2005. Бюл. № 20.
8. Тронева Н.В., Тронева М.А. Электронно-зондовый анализ неоднородных поверхностей. М.: Металлургия, 1996.
9. Малышкина О.В., Мовчикова А.А. Расчет координатных зависимостей эффективного значения пирокоэффициента в условии прямоугольной модуляции теплового потока с использованием цифровых методов обработки сигнала // *ФТТ.* 2006. Т.48, №6. С. 965-966.
10. Малышкина О.В., Мовчикова А.А., Suchaneck G. Новый метод определения координатных зависимостей пиротока в сегнетоэлектрических материалах // *ФТТ.* 2007. Т.49, №11. С. 2045-2048.
11. Малышкина О.В., Мовчикова А.А. Метод тепловых волн как способ определения профиля поляризации в сегнетоэлектрических материалах // *ФТТ.* 2009. Т.51, №7. С.1307-1309.
12. Жузе В.П., Новрузов Щ.Р., Шелых А.И. Температуропроводность в области непрерывных фазовых переходов // *ФТТ.* 1969. Т.11. С.1287-1296.
13. Lang S.B. Theoretical analysis of the pulse technique for measuring thermal diffusivity utilizing a pyroelectric detector // *Ferroelectrics.* 1976. V. 11. P.315.
14. Новик В.К., Гаврилова Н.Д., Фельдман Н.Б. Пироэлектрические преобразователи. Советское радио, М.:1979. 176 с.
15. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. Мир, М.: 1964. 488 с.
16. Луканин В.Н., Шатров М.Г., Камфер Г.М.. Теплотехника. Высшая школа, М.: 2005. 671 с.
17. Телегина А.С., Швыдкий В.С., Ярошенко Ю.Г. Тепло-массоперенос. Академкнига, М.: 2002. 455 с.
18. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика сплошных сред. ГИТТЛ, М.: 1953.
19. Шашков А.Г., Бубнов В.А., Яновский С.Ю. Волновые явления теплопроводности. Системно-структурный подход. УРСС, М.: 2004. 290 с.
20. Соболев С.Л. Локально-неравновесные модели процессов переноса // *УФН.* 1997. Т.167, №10. С.1095-1106.

EXPERIMENTAL STUDY OF PIEZOCERAMICS MICROWAVE METALLIZATION PROCESSING

**I.A. Kviraya, A.M. Martynenko, N.M. Popov, S.I. Pugachyov,
O.V. Malyshkina, E.V. Barabanova**

A study is made of the effect of metallization on the physical properties of piezoceramics. The features of microwave metallization process are considered in detail. The penetration depth of silver into the piezoceramic/metal contact zone, thermal diffusion and absorption coefficients, spatial distribution of polarization across the thickness are compared for piezoceramic samples processed with different metallization routes (standard industrial and microwave).