

УДК: 661.321.1+548.713.021

Э. И. ПАРХОМЕНКО, Т. В. ГОНОЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПРИРОДНОГО СОДАЛИТА

Теоретически проанализированы характерные особенности пьезоэлектрического тензора содалита при двух и трех вращениях. Экспериментально изучена анизотропия пьезоэлектрических свойств природных монокристаллов. Исследованы сечения указательных поверхностей, проведено сравнение динамического и квазистатического методов. Найдено, что поликристаллический содалит принадлежит к текстурам $(3/\bar{4})$ Г.

Содалит принадлежит к пентагон-тритегэдрическому классу кубической системы, пьезоэлектрический тензор которой в главной системе координат имеет следующий вид:

$$\begin{array}{cccccc}
 & t_{11} & t_{22} & t_{33} & t_{23} & t_{13} & t_{12} \\
 J_1 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\
 J_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\
 J_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14}
 \end{array} \quad (1)$$

Значение пьезоэлектрического модуля гидросодалита d_{14} , выращенного гидротермальным методом из раствора $NaOH$, составляет $12,9—13,9 \cdot 10^{-8}$ CGSE [1]. Измерения в данном случае осуществлялись динамическим методом путем снятия кривой резонанса и антирезонанса. Пьезоэлектрический модуль гидросодалита самый высокий среди измеренных кубических кристаллов данного класса. Таким образом, содалит может найти применение как преобразователь электрической энергии в механическую, в частности для ультразвуковых преобразователей. Кроме того, его электрооптические [4], фотохромные [5] свойства в дальнейшем могут найти широкое применение. Наряду с этим известно, что содалит в ряде случаев содержит полезные редкие металлы.

Учитывая возможность его практического использования и возрастающего в связи с этим к нему интереса, а также ряд специфических его свойств, нами были начаты исследования электрических свойств содалита при различных термодинамических условиях. В данной работе излагаются результаты, касающиеся лишь изучения пьезоэлектрических свойств природного содалита серого цвета из месторождения Лов-озера (Кольский полуостров) и синего содалита из Шванидзорского месторождения (Южная Армения).

Образцы в форме кубов и цилиндров, ввиду отсутствия следов огранки, вырезались в произвольной системе координат из мономинерального агрегата серого цвета с многочисленными трещинами.

В связи с изучением пьезоэлектрического эффекта содалита в произвольной системе координат необходимо было рассчитать его пьезоэлектрический тензор в координатах X'_1, X'_2, X'_3 и выявить основные особенности проявления пьезоэлектрического эффекта в этом случае.

Как видно из пьезоэлектрического тензора, представленного в табл. 1, пьезоэлектрический эффект содалита в произвольной системе координат должен регистрироваться как при воздействии сдвиговых, так и нормальных напряжений во всех трех направлениях. Второй важной его особенностью является равенство векторов пьезоэлектрической поляризации, а, следовательно, и пьезоэлектрических модулей при воздействии одинаковых по величине сдвиговых напряжений $t_{23} = t_{31} = t_{12} = \tau$, именно:

$$J_1 = J_2 = J_3 = [C_{11} C_{11} C_{33} + C_{11} C_{32} C_{23} + C_{21} C_{12} C_{33} + C_{21} C_{32} C_{13} + C_{31} C_{12} C_{23} + C_{31} C_{23} C_{13}] d_{14} \tau, \quad (2)$$

где C_{ij} — направляющие косинусы углов между главной и подвижной системой координат.

Это свойство может служить критерием для определения принадлежности поликристаллического агрегата к текстуре типа $(3\bar{4})T$, которую образуют кристаллы, имеющие симметрию $(3\bar{4})$ [2]. В случае пьезоэлектрического эффекта за счет несокомпенсированных отдельных зерен эта закономерность должна быть нарушена.

Однако необходимо отметить, что положить это свойство в основу установления данной текстуры практически очень трудно. С другой стороны, это условие является необходимым, но недостаточным для установления текстуры поликристаллического содалита, поскольку возможно проявление такой закономерности за счет случайного распределения отдельных зерен.

Для определения указанной текстуры можно использовать другие свойства тензора пьезоэлектрических модулей, в частности угловые зависимости их в определенных плоскостях. С этой целью рассмотрим различные частные случаи проявления пьезоэлектрического эффекта содалита.

При одном вращении вокруг оси X_3 на угол ψ пьезоэлектрический тензор приобретает следующий вид:

	t_{11}	t_{22}	t_{33}	t_{23}	t_{31}	t_{12}	
J_1	0	0	0	$\cos 2\psi d_{14}$	$\sin 2\psi d_{14}$	0	(3)
J_2	0	0	0	$-\sin 2\psi d_{14}$	$\cos 2\psi d_{14}$	0	
J_3	$\sin 2\psi d_{14}$	$-\sin 2\psi d_{14}$	0	0	0	$\cos 2\psi d_{14}$	

Из (3) видно, что поперечный эффект наблюдается лишь от напряжений t_{11}, t_{22} и описывается выражением $J_3 = + \sin 2\psi d_{14} t_{11}$ и $J_3 = - \sin 2\psi d_{14} t_{22}$. На рис. 1а приведена угловая зависимость поперечного эффекта в плоскости $X_1 O X_2$. Максимальная величина пьезоэлектрического эффекта достигается при $\psi = 45^\circ$.

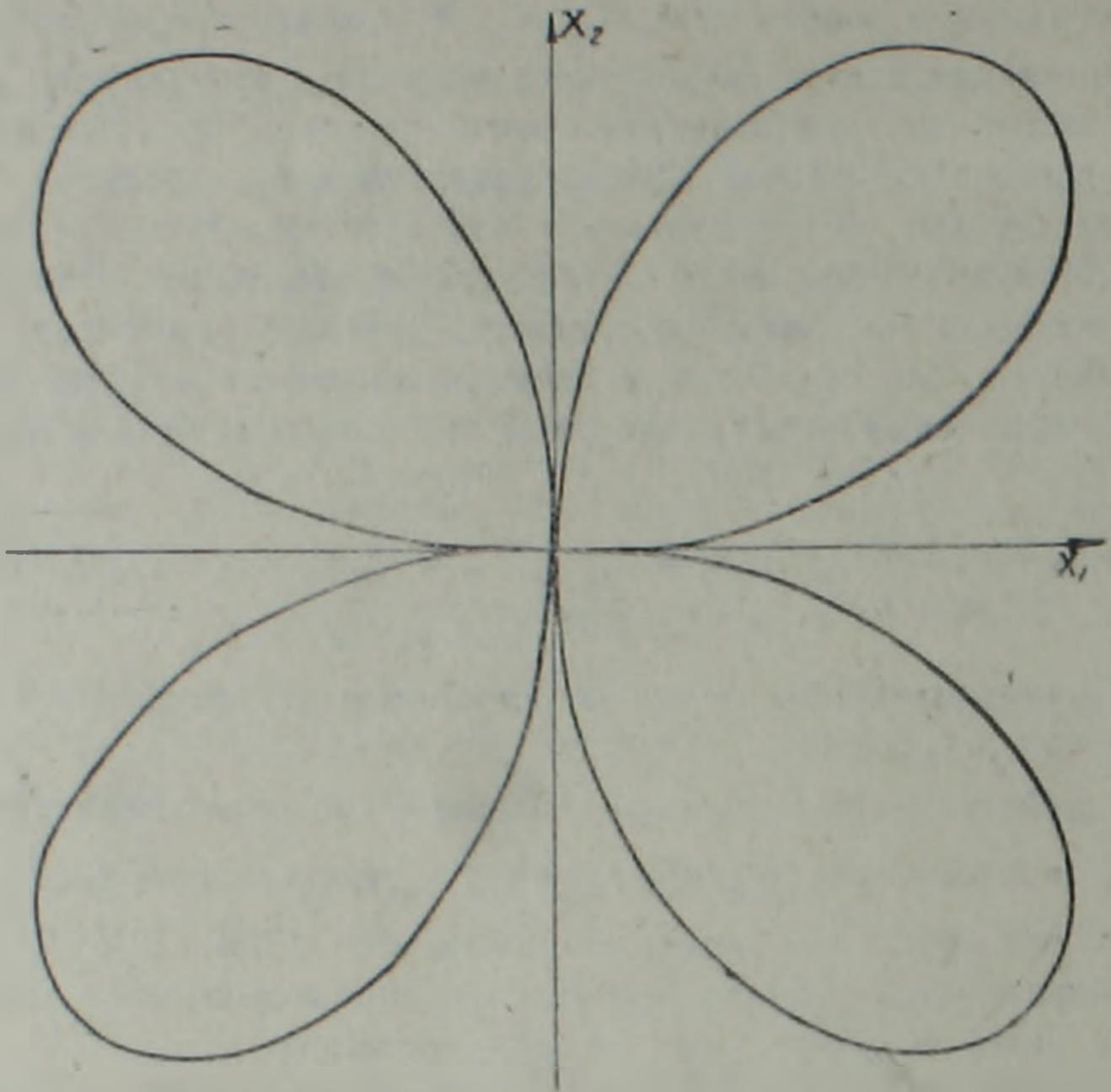


Рис. 1а

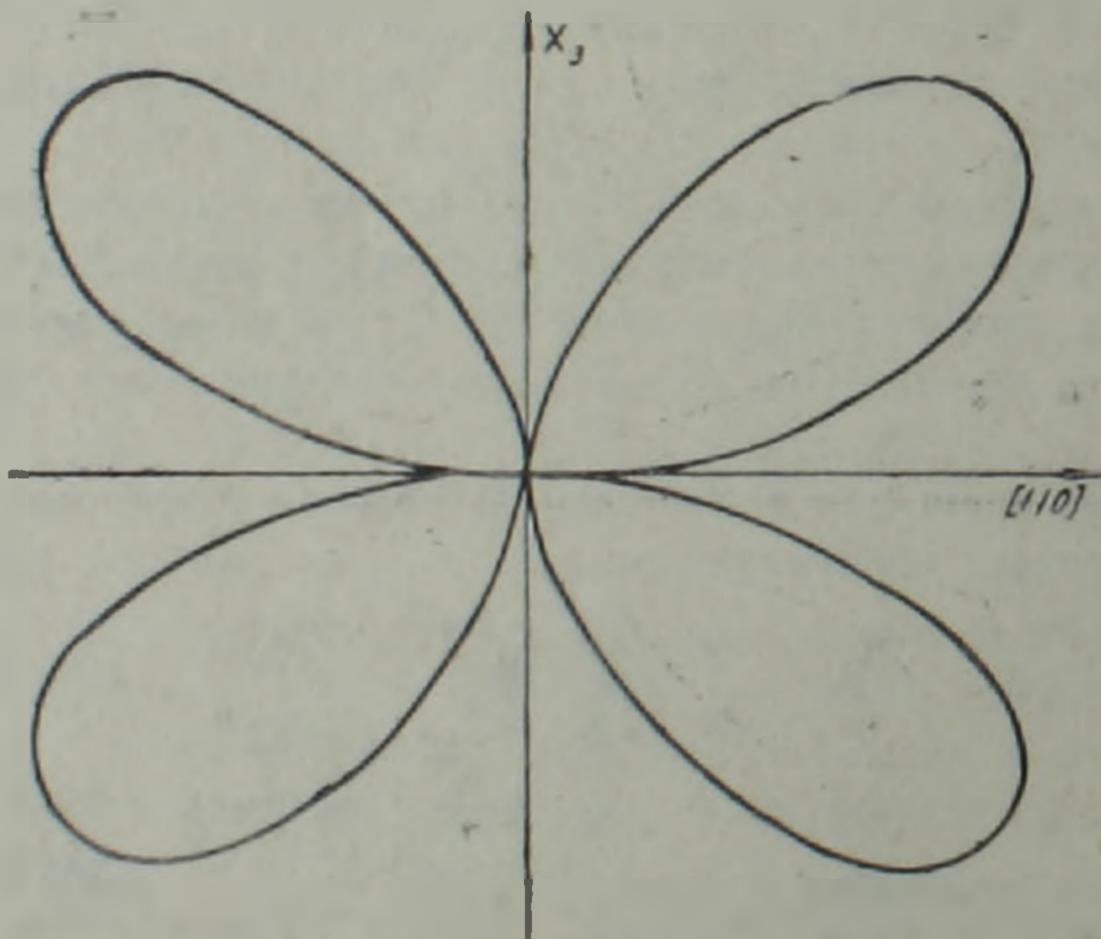


Рис. 1б

Рис. 1. а) Угловая зависимость поперечного пьезоэлектрического эффекта в плоскости X_1, OX_2 . б) Сечение указательной поверхности продольных пьезоэлектрических эффектов плоскостью, проходящей через ось X_3 и биссектрису координатного угла

В табл. 2 приведен пьезоэлектрический тензор при двух вращениях. Второе вращение осуществляется вокруг оси X_2 на угол θ . Из табл. 2 легко видеть следующие особенности указательной поверхности продольных эффектов, которые определяются уравнениями:

$$\begin{aligned} J_1 &= -1,5 \sin 2\varphi \sin 2\theta \cos \theta d_{14} t_{11} \\ J_2 &= 0 \\ J_3 &= 1,5 \sin 2\varphi \sin 2\theta d_{14} t_{33}. \end{aligned} \quad (4)$$

Кривая сечения указательной поверхности продольных эффектов плоскостью, параллельной оси X_3 и составляющей угол 45° с координатными плоскостями, приведена на рис. 16. Из этого рисунка видно, что максимальный пьезоэффект получается в том случае, если усилие направлено нормально к пластинке и составляет угол $44,5^\circ$ с плоскостью $X_1O X_2$.

Указательная поверхность продольных пьезоэлектрических эффектов при сечении произвольной плоскостью дает кривую, которая имеет четыре лепестка.

Таким образом, изучая пьезоэлектрические свойства, можно установить вид симметрии. Для горных пород и минералов, у которых нет определенной огранки кристаллов, при установлении типа симметрии кристалла или текстуры можно использовать образцы, вырезанные в произвольной системе координат.

Нами были использованы образцы содалита в виде цилиндров диаметром $d \approx 17,5$ мм и высотой $h = 30$ мм. Для получения сечения указательной поверхности плоскостью, перпендикулярной образующей цилиндра, использовались три метода.

- 1) метод радиальных колебаний под воздействием ультразвуковых волн;
- 2) импульсный ультразвуковой метод;
- 3) квазистатический метод.

Метод радиальных колебаний заключается в следующем. Цилиндрический образец излучается импульсным ультразвуковым полем от источника продольных волн. Это поле вызывает колебание цилиндра, причем в зависимости от размеров цилиндра возбуждается та или иная мода колебания. В работе [3] рассматриваются случаи, когда в продольной моде преобладают радиальные колебания. Это тот случай, когда отношение высоты цилиндра к диаметру меньше 0,24. В наших опытах радиальные колебания возбуждались в дисках высотой 0,4 см и диаметром 1,7 см. Представлялось, что радиальные колебания должны дать картину сечения указательной поверхности плоскостью, перпендикулярной образующей диска. Анализ же показывает обратное. Действительно, пусть напряжения направлены по радиусу к плоскости $X_1O X_2$, а ось X_3 перпендикулярна к этой плоскости. Вычислим поляризацию по направлению оси X_1 , используя выражения пьезомодулей из табл. 1 получим:

$$J(\psi) = \{ -1,5 \sin 2\varphi \sin 2\theta \cos \theta \cos \psi + \sin 2\varphi \sin 2\theta \sin \psi \} \sigma d_{14}. \quad (6)$$

Для поляризации от напряжения действующего под углом ψ к оси X_1^* полная поляризация будет интегралом от всех направлений. В результате вычисления получим:

$$J(X_1^*) = -2 \sin 2\psi \sin \theta (1 - 1,5 \sin^2 \theta) d_{11} \sigma = -d_{133} \sigma. \quad (7)$$

Из выражения (7) следует, что действие радиальных усилий равнозначно усилию, действующему по направлению оси X''_3 . Таким образом, мы получаем одну точку указательной поверхности, а не сечение. Сказанное подтверждается экспериментально. На рис. 2 приведен резуль-

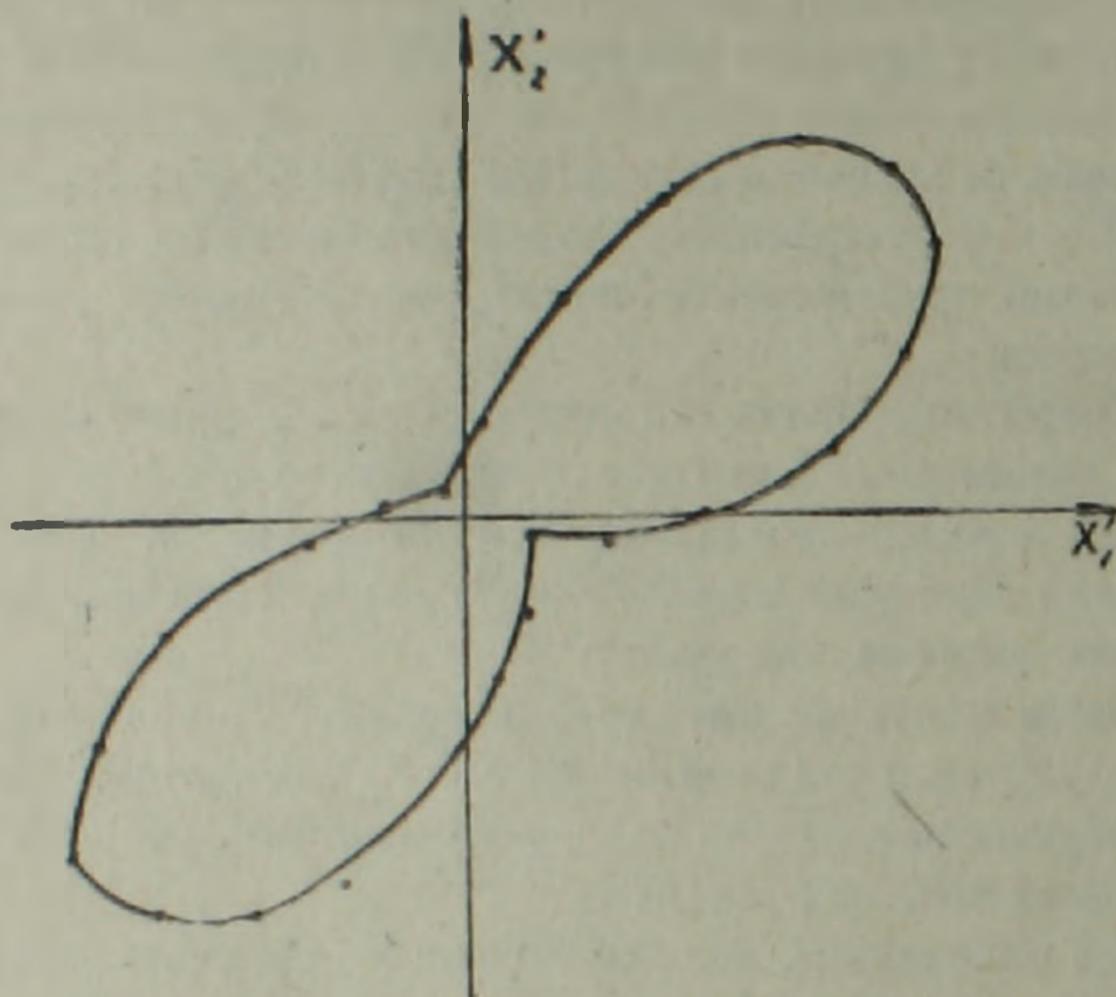


Рис. 2 Полярная диаграмма потенциала на боковой поверхности диска.

тат измерения напряженности электромагнитного поля на боковой поверхности образца размером $d=17,5$ см; $h=0,4$ см. Как видно, эта кривая не отражает симметрию содалита.

Сечения указательной поверхности содалита нами были получены с помощью ультразвукового, а также квазистатического метода, при этом использовалась установка, позволяющая проводить измерения одновременно обоими методами. Цилиндрический образец, который находится в специальном каркасе из плексигласа для центрирования, мог свободно вращаться вокруг своей оси. Для передачи давления использовались два сосных цилиндра. На верхнем цилиндре закреплен медный электрод. Нижний цилиндр передает образцу квазистатическое давление или ультразвуковые импульсные колебания от излучателя упругих волн, одновременно являясь также приемником. Давление создавалось между поршнем и верхней опорой школьного пресса. Пьезоэлектрический сигнал подавался на электроннолучевой осциллограф С1—17. При работе квазистатическим методом цилиндрический образец нагружался до определенного давления, а затем внезапно снималась нагрузка. Пьезоэлектрический сигнал подавался на один из каналов, а на второй канал ос-

циллографа выходной электрический сигнал от пьезоэлектрического приемника, тем самым контролировалась величина усилия на торцевой поверхности нижнего цилиндра. Осциллограммы снимались на фотопленку, а затем обрабатывались. Таким образом, данная установка позволяла в одном и том же положении образца проводить измерения обоими методами.

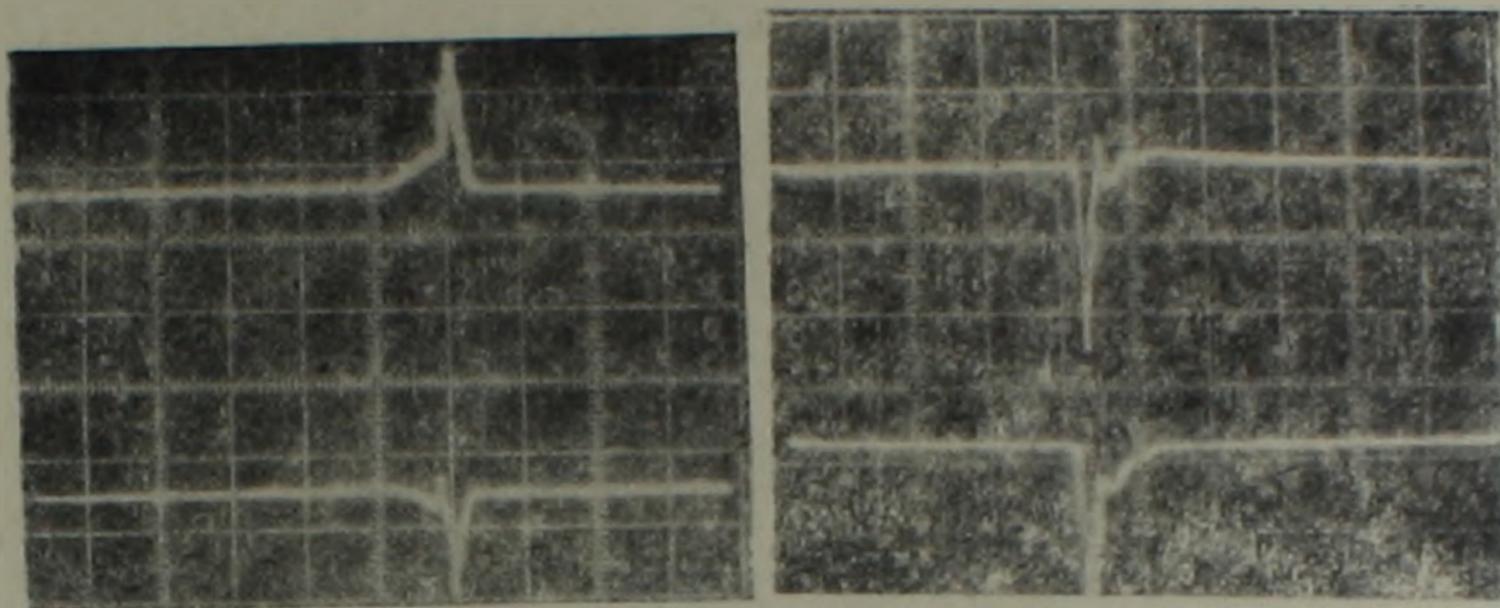


Рис. 3. Осциллограммы, полученные квазистатическим методом

На рис. 3 приведена осциллограмма, полученная квазистатическим методом. Как видно из рисунка, этот импульс представляет собой быстро затухающее колебание очень низкой частоты, длительность первого импульса примерно 60 ms и почти не зависит от угла поворота. Величина заряда, возникающая при разгрузке, равна площади, ограниченной этой кривой и осью t , однако, поскольку длительности импульсов были одинаковы, нами построены угловые зависимости высот.

Было изучено также пьезоэлектрическое поле вокруг цилиндрического образца от осевой нагрузки и от ультразвукового импульса. Для этой цели была использована установка, которая отличается от вышеописанной тем, что приемный электрод вращается вокруг образца.

Для изучения анизотропии скорости с целью выявления корреляции между пьезоэлектрическими и упругими свойствами было сконструировано специальное приспособление. Данное приспособление представляет собой плексигласовый каркас с цилиндрическим отверстием для образца и с двумя соосными круглыми отверстиями, перпендикулярными образующей первого. В последних свободно перемещались два пьезоэлектрических датчика, закрепленных на микрометрическом винте, с помощью последнего прижимались к образцу. Образец прозвучивался вдоль его диаметра. После прижатия датчиков к образцу определялся диаметр в данном направлении по микрометрическому винту и время пробега продольной упругой волны.

На рис. 4 приведены кривые, изображающие электрическое поле на боковой поверхности образца из содалита 4497 (3), в зависимости от угла, полученные квазистатическим 4а и импульсным 4б методами. Как видно, направления минимальных и максимальных эффектов, полученных обоими методами, совпадают. Эти графики построены в произволь-

ных единицах, так что они дают лишь сравнительное изменение поля вокруг образца, но не абсолютные величины полей. Несимметричность лепестков, а также неодинаковое направление больших и малых лепестков для обоих методов трудно объяснить. Мы предполагаем, что это связано с небольшой несоосностью нагрузки с образцом.

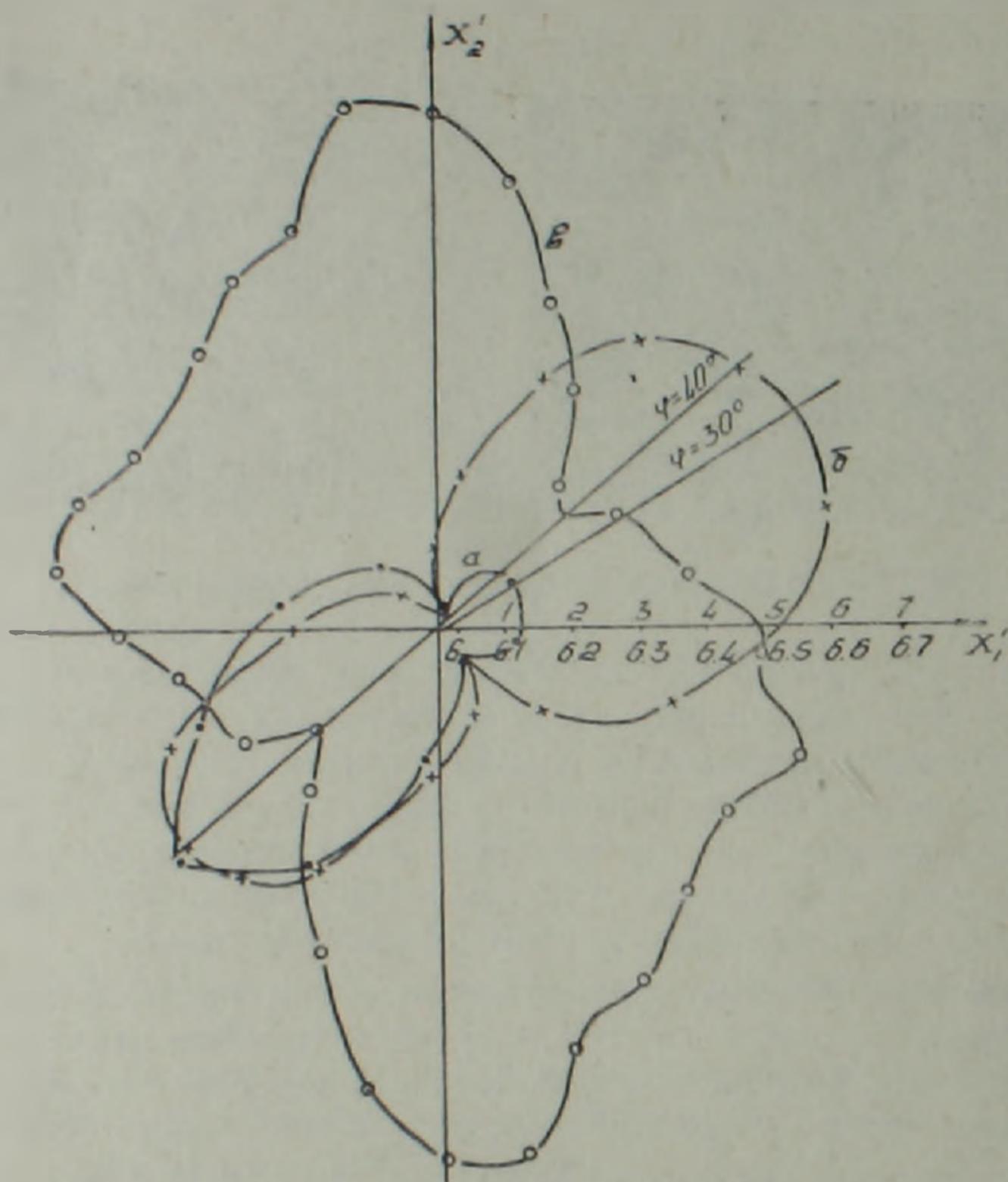


Рис. 4. Угловая зависимость пьезоэлектрического поля и скорости продольной волны в одной плоскости.

Угловая зависимость скорости продольной волны в км/сек приведена на рис. 4в. Минимальная скорость получается по направлению максимального пьезоэлектрического эффекта, а максимум скорости соответствует минимуму пьезоэлектрического эффекта. Коэффициент анизотропии для данного образца равен $\alpha = 8,8\%$. Тот факт, что минимуму скорости соответствует максимум пьезоэлектрического эффекта, можно объяснить следующим образом. В направлении минимальной скорости деформация имеет максимальное значение, следовательно, пьезоэлектрический эффект также должен быть максимальным, что и наблюдается на опыте.

Для изучения сечения указательной поверхности содалита были проведены опыты, в которых цилиндрический образец напряжался радиально, последовательно через $10-20^\circ$. Результаты исследований на образце 4497 (3) приведены на рис. 5. Для данного образца указательные поверхности, полученные квазистатическим и ультразвуковым методами, совпадают по направлению минимальных и максимальных эф-

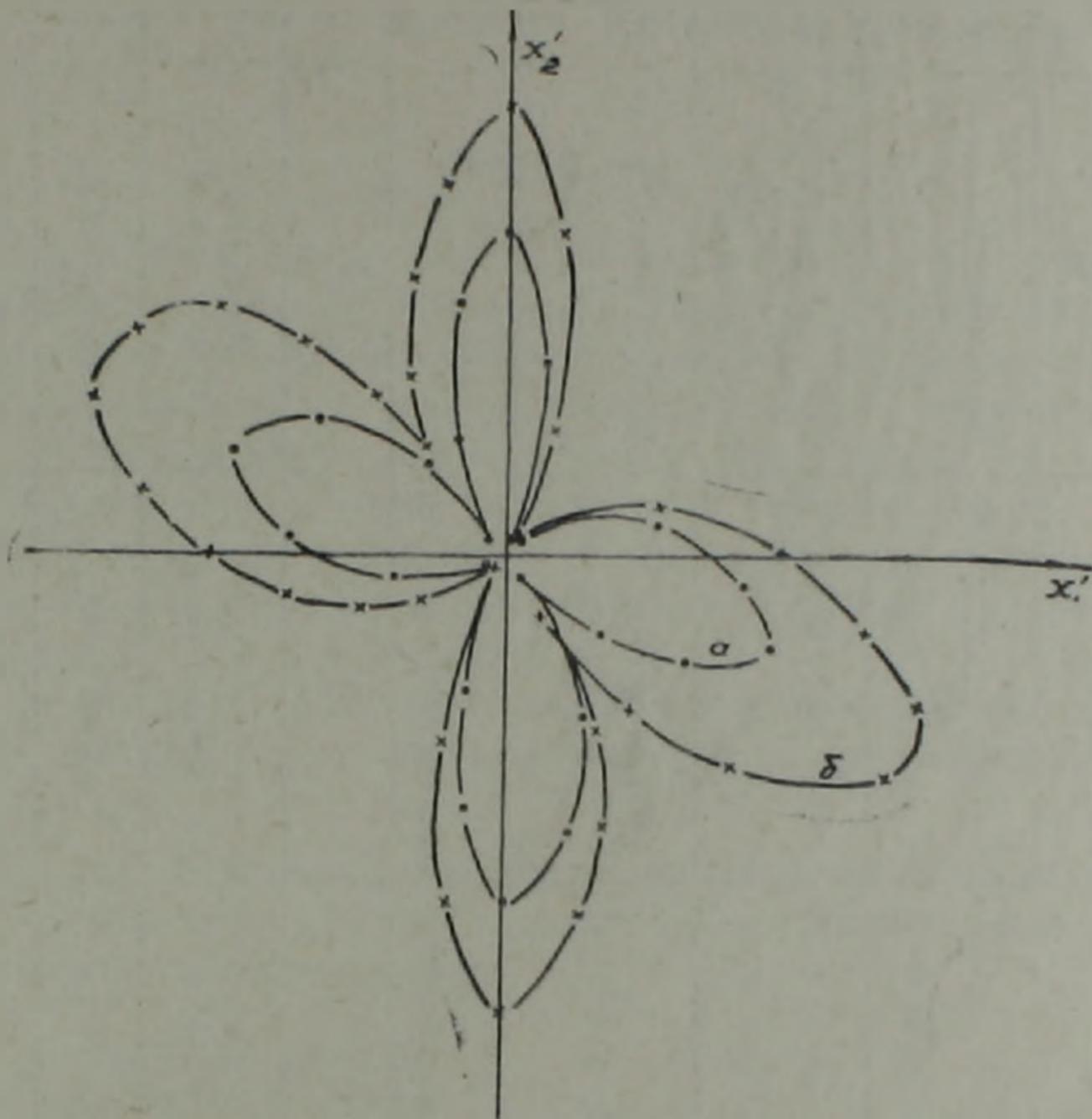


Рис. 5. Сечение указательной поверхности продольных пьезоэлектрических эффектов в произвольной плоскости а) квазистатический метод; б) ультразвуковой метод.

фектов. В некоторых случаях отмечались отклонения в пределах $10-20^\circ$. Совпадение результатов квазистатическим и ультразвуковым методами, которые отличаются по частоте на три порядка, объясняется следующим образом. Ультразвуковые колебания, возбужденные излучателем, поступали к образцу через цилиндр из дюралюминия с поперечным сечением 1 см^2 . При этом поперечное сечение излучателя имеет поверхность на порядок больше. В связи с этим ультразвуковые колебания передаются из центральной области, где преобладает поршневой тип колебания. Таким образом, по диаметру образца распространяется продольная волна, которая поступает через образец к верхнему цилиндру, не вызывая собственных колебаний образца в направлении распространения волны, ввиду поглощения массивной верхней опорой пресса.

Результаты исследований, приведенные на рис. 5, показывают, что образцы природного содалита обладают осью симметрии четвертого

Пьезоэлектрический тензор содалита в произвольной системе координат

	t_{11}	t_{22}	t_{33}	t_{23}	t_{31}	t_{12}
J_1	$6C_{11}C_{21}C_{31}$	$2[C_{11}C_{22}C_{33} + C_{21}C_{22}C_{13} + C_{21}C_{12}C_{22}]d_{14}$	$2[C_{11}C_{22}C_{33} + C_{21}C_{22}C_{13} + C_{21}C_{12}C_{22}]d_{14}$	$[C_{11}C_{22}C_{33} + C_{11}C_{22}C_{33} + C_{21}C_{12}C_{22} + C_{21}C_{22}C_{13} + C_{21}C_{12}C_{22} + C_{21}C_{22}C_{13}]d_{14}$	$2[C_{11}C_{22}C_{31} + C_{11}C_{22}C_{21} + C_{21}C_{12}C_{21}]d_{14}$	$2[C_{11}C_{21}C_{32} + C_{11}C_{21}C_{22} + C_{21}C_{21}C_{12}]d_{14}$
J_2	$2[C_{12}C_{21}C_{31} + C_{22}C_{11}C_{31} + C_{22}C_{11}C_{21}]d_{14}$	$6C_{12}C_{22}C_{32}d_{14}$	$2[C_{12}C_{22}C_{33} + C_{22}C_{12}C_{33} + C_{22}C_{12}C_{23}]d_{14}$	$2[C_{12}C_{22}C_{33} + C_{12}C_{22}C_{22} + C_{22}C_{12}C_{22}]d_{14}$	$[C_{11}C_{22}C_{33} + C_{11}C_{22}C_{22} + C_{21}C_{12}C_{22} + C_{21}C_{22}C_{13} + C_{21}C_{12}C_{22} + C_{21}C_{22}C_{13}]d_{14}$	$2[C_{12}C_{21}C_{32} + C_{12}C_{21}C_{22} + C_{22}C_{11}C_{32}]d_{14}$
J_3	$2[C_{12}C_{21}C_{31} + C_{22}C_{11}C_{31} + C_{22}C_{11}C_{21}]d_{14}$	$2[C_{12}C_{22}C_{32} + C_{22}C_{12}C_{32} + C_{22}C_{12}C_{22}]d_{14}$	$6C_{12}C_{22}C_{32}d_{14}$	$2[C_{12}C_{22}C_{33} + C_{22}C_{12}C_{33} + C_{22}C_{12}C_{22}]d_{14}$	$2[C_{12}C_{22}C_{31} + C_{22}C_{11}C_{22} + C_{22}C_{12}C_{21}]d_{14}$	$[C_{11}C_{22}C_{33} + C_{11}C_{22}C_{22} + C_{21}C_{12}C_{22} + C_{21}C_{22}C_{13} + C_{21}C_{12}C_{22} + C_{21}C_{22}C_{13}]d_{14}$

Таблица 2

Пьезоэлектрический тензор содалита при двух вращениях

	t_{11}	t_{22}	t_{33}	t_{23}	t_{31}	t_{12}
J_1	$-3\sin 2\varphi \sin \theta \cos^2 \theta d_{14}$	$\sin 2\varphi \sin \theta d_{14}$	$\frac{\sin 2\varphi \sin \theta}{(3\cos^2 \theta - 1)} d_{14}$	$\cos 2\varphi \cos 2\theta d_{14}$	$2\sin 2\varphi \cos \theta \times (0.5 \cos^2 \theta - \sin^2 \theta) d_{14}$	$-\cos 2\varphi \sin 2\theta d_{14}$
J_2	$-\sin 2\theta \cos 2\varphi d_{14}$	0	$\sin 2\theta \cos 2\varphi d_{14}$	$-\sin 2\varphi \cos \theta d_{14}$	$\cos 2\varphi \cos 2\theta d_{14}$	$\sin 2\varphi \sin \theta d_{14}$
J_3	$\frac{\sin 2\varphi \cos \theta}{\times (1 - 3\sin^2 \theta)} d_{14}$	$-\sin 2\varphi \cos \theta d_{14}$	$3\sin 2\varphi \sin^2 \theta \cos \theta d_{14}$	$\sin 2\theta (1 - 3\sin^2 \varphi) d_{14}$	$\frac{\sin 2\varphi \sin \theta}{(2\cos^2 \theta - \sin^2 \theta)} d_{14}$	$\cos 2\varphi \cos 2\theta d_{14}$

порядка. Несмотря на то, что исследования шлифов под микроскопом не позволили определить ориентации зерен содалита в агрегате, проведенные исследования показывают, что содалит из Кольского полуострова, по-видимому, обладает текстурой типа $(3/\bar{4})T$.

Вышеприведенные данные показывают, что наличие текстуры в содалитовых и сфалеритовых горных породах можно устанавливать пьезоэлектрическим методом, используя особенности пьезоэлектрического тензора.

Выводы

1. Рассмотрены некоторые особенности пьезоэлектрического тензора содалита и проанализированы характерные его свойства.

2. Изучена анизотропия пьезоэлектрических свойств природных монокристаллов содалита на цилиндрических образцах. Найдена корреляция между пьезоэлектрической и упругой анизотропией.

3. Исследованы сечения указательных поверхностей продольных эффектов и проведено сравнение с динамического и квазистатического методов, которые совпадают, если цилиндр находится в закрепленном состоянии.

4. На основе сечения указательной поверхности сделано предположение о принадлежности поликристаллического содалита к текстурам типа $(3/\bar{4})T$.

5. Проведенная работа показывает, что наличие текстуры в сфалеритовых и содалитовых горных породах можно установить только пьезоэлектрическим методом.

Институт физики Земли АН СССР,
Институт геофизики и инженерной
сейсмологии АН Армянской ССР

Поступила 25.V.1981.

Է. Ի ՊԱՐԻՈՄԵՆՎՈՒ, Տ. Վ. ՏՈՆՈՅԱՆ

ՐՆԱԿԱՆ ՍՈՒՂԱԼԻՏԻ ՊԻԵԶՈԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Տեսականորեն քննարկված են սողալիտի պիեզոէլեկտրական թեղորի մի րանի առանձնահատկությունները կոորդինատների ձևափոխությունների ժամանակ: Փորձնականորեն ուսումնասիրված է պիեզոէլեկտրական հատկությունների անիզոտրոպիան գլանային նմուշների վրա: Դիտվել է համահարաբերակցական կապ պիեզոէլեկտրական և առաձգական հատկությունների միջև: Պիեզոէլեկտրական շափումները կատարվել են դինամիկ ուլտրաձայնային և բվազիստատիկ եղանակներով: Որոնց արդյունքները համընկնում են, եթե գլանը սեղմված է ուսումնասիրվող ուղղությամբ: Փորձի արդյունքները ցույց են տալիս, որ Կոլայի թերակղզու սողալիտներում առկա է $(3/\bar{4})T$ պիեզոէլեկտրա-

կան տեքստուրան, կատարված աշխատանքը ցույց է տալիս, որ սողալիտ և «Ֆալերիտ պարունակող լեռնային ապարներում նման տեքստուրա կարելի է հայտնաբերել միայն պիեզոէլեկտրական եղանակով:

E. I. PARKHOMENKO, T. V. TONOYAN

THE EXAMINATION OF NATURAL SODALITE PIEZOELECTRIC FEATURES

Abstract

Some peculiarities of the natural sodalite piezoelectric tensor are theoretically analysed. The anisotropy of sodalite natural crystals piezoelectric characteristics are studied on cylindrical patterns. A correlation between both piezoelectric and elastic anisotropies is established. A comparison of dynamic supersonic and quasi-static methods for measuring the piezoelectric characteristics is made.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лобачев А. И., Беляев Л. М. и др. Пьезоэлектрические и упругие свойства гидросодалита. Кристаллография, т. 19, № 1, 1974.
2. Пархоменко Э. И. Явления электризации в горных породах. «Наука», 1968.
3. Сибаяма К. Пьезокерамические преобразователи в виде коротких стержней. В кн. «Ультразвуковые преобразователи», «Мир», 1972.
4. Шалдин Ю. В., Мельников О. К., Набитов В. В., Писаревский Ю. В. Электрические и оптические свойства монокристаллов содалита. Кристаллография, т. 10, № 4, 1965.
5. Bye, K. L., White E. A. D. Hydrothermal growth of sodalite single crystals. J. Crystal Growth v. 6, 4, 355—356, 1970.