

05;12

Пьезоэлектрические свойства ориентированных Z' -срезов сегнетокерамики типа ЦТС

© М.Г. Минчина, В.П. Дудкевич

Ростовский государственный университет,
344091 Ростов-на-Дону, Россия

(Поступило в Редакцию 15 января 1997 г.)

Исследованы пьезоэлектрические и диэлектрические свойства ориентированных $\beta^\circ Z'$ -срезов ($\beta = 0, 15, 30, 45, 60^\circ$) пьезоэлектрической керамики состава ЦТС-83Г. Предложена статическая модель для случая предельно поляризованной керамики, основанная на условии полной и частичной устойчивости полярных осей с с учетом их неоднородного распределения для 180° - и 90° -ных переориентаций доменов. Установлено, что пьезокерамика состава ЦТС-83Г не обладает анизотропией пьезокоэффициента d'_{33} при вращении оси Z' -среза в плоскости ZOY относительно системы координат XYZ .

Известно, что пьезоэлектрические свойства сегнетокерамики зависят от ее ориентации относительно главных кристаллофизических осей [1]. Существует ряд пьезоэлектрических кристаллов и текстур группы $\infty \cdot m$, у которых пьезокоэффициент d_{33} , связывающий вектор поляризации, направленный по полярной оси, и продольную деформацию вдоль этой же оси в главной кристаллографической системе координат XYZ , имеет не максимальное значение [2]. Можно найти новую систему координат $X'Y'Z'$ (связанную со старой XYZ определенным образом), в которой пьезокоэффициент d'_{33} принимает наибольшее значение. Этот эффект, названный анизотропией пьезокоэффициента d'_{33} , наблюдается в пьезоэлектрических керамиках группы $4mm$ ($Pb(Ti_{0.48}Zr_{0.52})O_3$, $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$, PZT -2 и др.) и может быть экспериментально определен с помощью ориентированных срезов. Особый интерес представляет твердый раствор состава $Pb(Ti_{0.48}Zr_{0.52})O_3$, который в пьезоэлектрическом состоянии кроме анизотропии пьезокоэффициента d_{33} обладает анизотропией коэффициента жесткости C_{11} [3].

Настоящая работа посвящена анализу поведения пьезокоэффициента d'_{33} ориентированных Z' -срезов относительно главной кристаллофизической системы координат XYZ твердого раствора ЦТС-83Г (цирконат титаната свинца), близкого по составу к твердому раствору $Pb(Ti_{0.48}Zr_{0.52})O_3$, с учетом распределения полярных осей доменов для случая предельно поляризованной керамики.

Методика эксперимента

Сегнетокерамика состава ЦТС-83Г была получена методом горячего прессования при нагрузке 90 kg/cm^2 , $T = 1100^\circ\text{C}$ и выдержке 5 h в виде блока диаметром 100 mm и высотой 12 mm. Электроды наносили вжиганием серебряной пасты. Блок был наполяризован в силиконовом масле при $T = 120^\circ\text{C}$ в течение 1 h при $E = 25 \text{ kV/cm}$. Из наполяризованного блока при строгом

соблюдении ориентации систем координат XYZ , $X'Y'Z'$ и направления поляризуемого поля E (рис. 1) были вырезаны с помощью алмазного диска ориентированные $\beta^\circ Z'$ -срезы ($\beta = 0, 15, 30, 45$ и 60°). Для измерения пьезокоэффициентов d_{33} в квазистатическом режиме из каждого ориентированного $\beta^\circ Z'$ -среза были вырезаны образцы $4 \times 4 \times 4 \text{ mm}$. Для измерения пьезокоэффициентов d_{33} , d_{31} и d_{15} в динамическом режиме были вырезаны образцы из OZ' -среза размерами соответственно $12 \times 2 \times 2$, $12 \times 6 \times 6$, $6 \times 6 \times 0.4 \text{ mm}$. Электроды наносили на ориентированные поляризованные образцы методом катодного распыления из $Al + Cr$ при $T = 80^\circ\text{C}$ в течение 30 min. Диэлектрические измерения проводили на установке МОСТ Е8-2 на частоте 1 kHz.

Для рентгеноструктурного анализа были использованы неполяризованные образцы в виде пластины $1 \times 1 \times 0.1 \text{ cm}^3$, предварительно отполированные и отожженные при $T = 600^\circ\text{C}$ в течение 3 h.

Результаты и их обсуждение

Рассмотрим сегнетоэлектрическую керамику класса $4mm$ в главной кристаллофизической системе координат XYZ , в которой вектор поляризации P совпадает по направлению с поляризуемым полем E . Вырежем из керамики пластину, ребра которой параллельны осям $X'Y'Z'$, и приложим к пластине одноосное механическое

напряжение $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix}$ (рис. 1).

Уравнение прямого пьезоэффекта имеет вид

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk}, \quad (1)$$

где P_i — вектор поляризации, d_{ijk} — пьезоэлектрические коэффициенты, образующие тензор третьего ранга, σ_{jk} — механические напряжения.

При переходе из одной системы координат в другую пьезокоэффициент d'_{33} преобразуется по закону

$$d'_{ijk} = a_{im} a_{jn} a_{kl} d_{mnl}, \quad (2)$$

Таблица 1. Теоретические значения пьезокоэффициентов d'_{33} для различных углов Θ керамик $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$ и ЦТС-83Г

Состав пьезокерамики	0	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
$\text{Pb}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$	223	225	229	232	227	210	178	129	69	0
ЦТС-83Г	395	387	364	327	281	229	172	115	57	0

где a_{im}, a_{jn}, a_{kl} — направляющие косинусы, связывающие систему координат XYZ с $X'Y'Z'$.

Матрица пьезокоэффициентов керамики для группы $4mm$ имеет вид:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

При подстановке (3) в (2) получаем уравнение для пьезокоэффициента d'_{33}

$$d'_{33} = (d_{15} + d_{31}) \cos \Theta \sin^2 \Theta + d_{33} \cos^3 \Theta, \quad (4)$$

где Θ — угол между осями Z и Z' .

Исследование уравнения (4) на экстремальные значения показывает, что существует максимальное значение d'_{33} , отличное от d_{33} , которое имеет вид

$$d'_{33} = \frac{2}{3}(d_{15} + d_{31}) \cos \Theta, \quad (5)$$

где

$$\cos \Theta = \sqrt{\frac{d_{15} + d_{31}}{3d_{15} + 3d_{31} - 3d_{33}}}.$$

В табл. 1 приведены зависимости $d'_{33} = d'_{33}(\Theta)$, вычисленные по уравнению (4), для твердых растворов составов $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$, ($d_{33} = 223$, $d_{31} = -93.5$, $d_{15} = 494$) и ЦТС-83Г ($d_{33} = 394.8$, $d_{31} = -180.9$, $d_{15} = 508.2$). Значения в скобках приведены в pC/N .

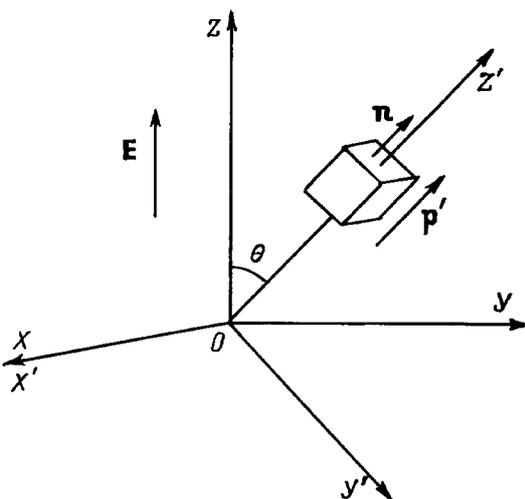


Рис. 1. Переход из главной кристаллофизической системы координат XYZ в систему координат $X'Y'Z'$. Θ — угол между осями Z и Z' .

Из табл. 1 видно, что для твердого раствора состава $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$ пьезокоэффициент d'_{33} достигает наибольшего значения $d'_{33max} = 231.6 pC/N$ при угле $\Theta = 29.86^\circ$. Для твердого раствора состава ЦТС-83Г пьезокоэффициент d'_{33} , при вращении оси Z' в плоскости ZOY относительно системы координат XYZ , анизотропией не обладает.

Для исследования поведения пьезокоэффициента d'_{33} керамики состава ЦТС-83Г были вырезаны ориентированные $\beta^\circ Z'$ -срезы ($\beta = 0, 15, 30, 45$ и 60°), у которых нормали к граням вырезанного кубика параллельны соответственно осям $X'Y'Z'$ (рис. 1), так что угол между осями Z' и Z равен Θ . Ориентированные срезы были вырезаны из одного поляризованного блока таким образом, что при повороте оси Z' -среза на угол Θ в плоскости ZOY изменений в распределении полярных осей доменов (в блоке и в срезах) не происходило.

Состав сегнетокерамики ЦТС-83Г относится к тетрагональной (T) границе области морфотропного перехода (ОМП). По данным рентгеноструктурного анализа сегнетокерамика ЦТС-83Г содержит около 70% T -фазы (параметры элементарной ячейки $a_T = 4.0402 \text{ \AA}$, $c_T = 4.1311 \text{ \AA}$) и 30% ромбоэдрической (R) фазы ($a_R = 4.0722 \text{ \AA}$, $\alpha_R = 89.783^\circ$).

В предлагаемой статической модели керамики учитываются все возможные доменные переориентации, соответствующие только T -фазе для случая предельно поляризованной керамики.

Теоретические и экспериментальные значения пьезокоэффициента d'_{33} $\beta^\circ Z'$ -срезов приведены в табл. 2.

Теоретические значения $d'_{33}{}^{\text{theor I}}$ были получены при переходе пьезокоэффициента d_{33} из главной кристаллофизической системы координат XYZ в произвольную $X'Y'Z'$ с помощью уравнения (4) без рассмотрения внутреннего строения керамики. Коэффициенты d_{33} , d_{31} , d_{15} являются основными пьезокоэффициентами керамики ЦТС-83Г в системе координат XYZ , найденными экспериментально. С помощью уравнения (4) также можно рассмотреть связь между параметрами поляризованной керамики и кристаллитов (считая их однодоменными) на основе статистического усреднения физических констант [4,5].

Во втором случае $d'_{33}{}^{\text{theor II}}$ были получены на основе статической модели керамики, путем усреднения физических констант отдельных кристаллитов (доменов) с учетом распределения полярных осей доменов для 180° - и 90° -ных переключений в случае предельно поляризованной керамики. При описании данной модели не будем учитывать взаимодействие между кристаллитами (доменами), движение доменных стенок, рост и заро-

Таблица 2. Пьезоэлектрический коэффициент d'_{33} и диэлектрическая проницаемость $\epsilon'_{33}/\epsilon_0$ $\beta^\circ Z'$ -срезов пьезокерамики состава ЦТС-83Г

$\beta^\circ Z'$ -срезы	0	15°	30°	45°	60°
$d'_{33}{}^{exp}$	395	389	350	296	213
$d'_{33}{}^{theor I}$	395	377	327	255	172
$d'_{33}{}^{theor II}$	395	379	341	266	191
$\epsilon'_{33}{}^{exp}/\epsilon_0$	1874	1854	1771	1639	1479
$\epsilon'_{33}{}^{theor}/\epsilon_0$	1790	1770	1714	1639	1563

ждение новых доменов. Будем считать, что внутренние механические напряжения, возникшие в керамике при ее спекании, неизменны при внешних воздействиях и на каждый кристаллит действует лишь поле, прилагаемое к керамике.

В данной модели поляризованная керамика была представлена как система N поляризованных до насыщения однодоменных кристаллитов, полярные оси которых имеют преимущественную ориентацию и располагаются вдоль тех допустимых направлений вектора спонтанной поляризации \mathbf{P} в кристаллитах, которые наиболее близки к направлению поляризующего поля \mathbf{E} [6]. Геометрико-статистическим образом поляризованной керамики будем считать сферу единичного радиуса, поверхность которой покрыта с разной плотностью концами полярных осей доменов, идущих от центра этой сферы. Рассмотрение случая предельно поляризованной керамики показывает, что все полярные оси доменов оказываются распределенными в верхней части сферы ориентации в телесном угле $2\pi(1 - \cos \Theta)$ вокруг направления поля. Учет всех возможных 180- и 90°-ных переориентаций показывает, что наиболее удаленными от направления поля являются домены, полярные оси

которых составляют с направлением поляризующего поля \mathbf{E} угол $\Theta = 54^\circ 44'$. Условия переориентации полярных осей на 180 и 90° были получены из условия полной и частичной устойчивости осей \mathbf{c} по отношению к направлению поляризующего поля \mathbf{E} (рис. 2) с учетом геометрической связи углов γ_c, γ_a и ψ [7]

$$\cos \gamma_a = \sin \gamma_c \cos \psi. \tag{6}$$

Для области полной устойчивости полярных осей кристаллитов (доменов) будет выполняться условие

$$\cos \gamma_c - \cos \gamma_a \geq 0. \tag{7}$$

Подставив условие (6) в (7) получим

$$\cos \gamma - \sin \gamma_c \cos \psi \geq 0. \tag{8}$$

Оси \mathbf{a} всех кристаллитов с данными γ_c в поляризованном состоянии керамики равномерно распределены по кругу P . Ближние к полю \mathbf{E} сосредоточены в четверти этого круга ($\psi = -45^\circ$ до $\psi = 45^\circ$). Рассмотрим те оси \mathbf{a} , которые наиболее близки к направлению поляризующего поля ($\psi = 0$), тогда, согласно условию (8), зона полной устойчивости осей \mathbf{c} будет находиться в области

$$0 \leq \gamma_c \leq 45^\circ. \tag{9}$$

Плотность осей \mathbf{c} в этой зоне с учетом 180°-ных переключений осей \mathbf{c} ($\rho' = N/2\pi$) и 90°-ных переключений осей \mathbf{a} в \mathbf{c} ($\rho'' = N/\pi$) будет равна

$$\rho_c^1 = \frac{3N}{2\pi}. \tag{10}$$

Зоной частичной устойчивости осей \mathbf{c} для случая предельно поляризованной керамики будем называть область, в которой при выполнении условия (7) оси \mathbf{a} кристаллитов наиболее удалены от направления поляризующего поля \mathbf{E} ($\psi = 45^\circ$). Тогда, согласно условию (8), зона частичной устойчивости полярных осей \mathbf{c} расположена в интервале углов

$$45 \leq \gamma_c \leq 54^\circ 44'. \tag{11}$$

В этой области также будем учитывать ту часть осей \mathbf{c} , которая после 90°-го переключения превратилась в оси \mathbf{a} ,

$$\cos \gamma_a - \cos \gamma_c \geq 0. \tag{12}$$

Подставив условие (6) в (12), найдем угол $|\psi|$, в котором расположены оси \mathbf{c} , близкие к полю \mathbf{E}

$$|\psi| \leq \arccos(\text{ctg } \gamma_c). \tag{13}$$

Доля кристаллитов, оси \mathbf{c} которых "уйдут" при 90°-ном переключении, будет равна β_c

$$\beta_c = \frac{2|\psi|}{\pi/2} = \frac{4 \arccos(\text{ctg } \gamma_c)}{\pi}. \tag{14}$$

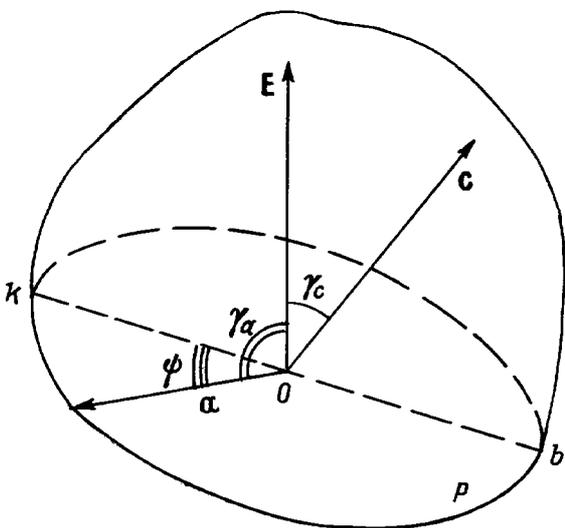


Рис. 2. Обозначения углов, характеризующих положение домена по отношению к поляризующему полю \mathbf{E} .

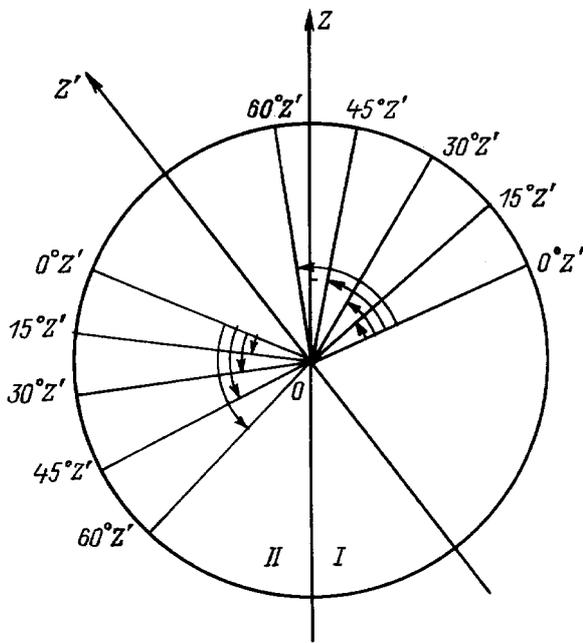


Рис. 3. Угловые границы полярных осей c для $\beta^0 Z'$ -срезов. Первая полусфера: $0^\circ Z' - 54^\circ 44'$; $15^\circ Z' - 39^\circ 44'$; $30^\circ Z' - 24^\circ 44'$; $45^\circ Z' - 9^\circ 44'$; вторая полусфера: $60^\circ Z' - 6^\circ 44'$; $0^\circ Z' - 54^\circ 44'$; $15^\circ Z' - 69^\circ 44'$; $30^\circ Z' - 84^\circ 44'$; $45^\circ Z' - 99^\circ 44'$; $60^\circ Z' - 114^\circ 44'$.

Доля кристаллитов, оси c которых останутся после переключения, будет равна

$$\beta'_c = 1 - \frac{4 \arccos(\operatorname{ctg} \gamma_c)}{\pi}. \quad (15)$$

Будем считать, что в зоне частичной устойчивости осей c для осей a , находящихся в круге P и ближних к полю E , при 90° -ном переключении уходит доля, равная β_c (14). Плотность осей c в этой зоне после всех возможных переключений будет равна

$$\rho_c^{\text{II}} = \frac{3N}{2\pi} \left(1 - \frac{4 \arccos(\operatorname{ctg} \gamma_c)}{\pi} \right). \quad (16)$$

Рассмотренное распределение полярных осей c по данной модели относится к $0^\circ Z'$ -срезу.

При переходе к $\beta^0 Z'$ -срезам ($\beta = 0, 15, 30, 45, 60^\circ$), согласно статической модели, для случая предельно поляризованной керамики возникает область, в которой находятся только оси a и возможны только 90° -ные переключения осей a в c (рис. 3). При вычислении пьезокоэффициента d'_{33} будем учитывать только ту долю переориентаций осей a , которая после 90° -ного переключения становится осями c . Эта доля равна

$$\beta''_c = \frac{4 \arccos(\operatorname{ctg} \gamma_c)}{\pi}. \quad (17)$$

В данной работе пьезокоэффициенты $d'_{33} \beta^0 Z'$ -срезов были вычислены в главной кристаллофизической системе координат XYZ . Угловые границы полярных осей c

для $\beta^0 Z'$ -срезов приведены на рис. 3. Пьезокоэффициент $d'_{33} \text{theor II}$ был вычислен с помощью интегрирования по сфере ориентации с учетом плотности распределения полярных осей c и усреднения по всем кристаллитам (доменам). Формула, по которой был вычислен пьезокоэффициент $d'_{33} \text{theor II}$ для $0^\circ Z'$ -среза имеет вид

$$\begin{aligned} d'_{33} \text{theor II} &= \frac{1}{N} \int_{\Theta=0^\circ}^{45^\circ} \int_{\phi=0^\circ}^{2\pi} d_{33}(\Theta) \frac{3N}{2\pi} \sin \Theta d\Theta d\phi \\ &+ \frac{1}{N} \int_{\Theta=45^\circ}^{54^\circ 44'} \int_{\phi=0^\circ}^{2\pi} d_{33}(\Theta) \frac{3N}{2\pi} \\ &\times \left(1 - \frac{4 \arccos(\operatorname{ctg} \gamma_c)}{\pi} \right) \sin \Theta d\Theta d\phi. \quad (18) \end{aligned}$$

Для $\beta^0 Z'$ -среза пьезокоэффициент $d'_{33} \text{theor II}$ вычисляется следующим образом:

$$\begin{aligned} d'_{33} \text{theor II} &= d'_{33} \beta + \frac{1}{N} \int_{\Theta=54^\circ 44'}^{54^\circ 44' + \beta} \int_{\phi=\pi}^{2\pi} d_{33}(\Theta) \frac{N}{\pi} \\ &\times \frac{4 \arccos(\operatorname{ctg} \gamma_c)}{\pi} \sin \Theta d\Theta d\phi, \quad (19) \end{aligned}$$

где $d'_{33} \beta$ вычисляется по формуле (18) с угловыми границами, соответствующими $\beta^0 Z'$ -срезам (рис. 3).

Расхождение между $d'_{33} \text{exp}$ и $d'_{33} \text{theor II}$ можно объяснить тем, что не были учтены 55° - (и 109° -ные) переориентации полярных осей c R -фазы.

Экспериментальные данные относительной диэлектрической проницаемости ($\varepsilon'_{33}/\varepsilon_0$) ориентированных $\beta^0 Z'$ -срезов также находятся в хорошем согласии с теоретическими данными, полученными по формуле

$$\varepsilon'_{33} T = \varepsilon_{11}^T \sin^2 \Theta + \varepsilon_{33}^T \cos^2 \Theta, \quad (20)$$

где диэлектрические проницаемости $\varepsilon_{11}^T/\varepsilon_0$ и $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ керамики ЦТС-83Г соответственно равны 1487 и 1790.

Выводы

1. Предложена статическая модель для случая предельно поляризованной керамики, основанная на условии полной и частичной устойчивости полярных осей c с учетом их неоднородного распределения для 180° - и 90° -ных переориентаций доменов.

2. Показано, что уменьшение пьезокоэффициента d'_{33} ориентированных $\beta^0 Z'$ -срезов керамики состава ЦТС-83Г связано преимущественно с 90° -ми переориентациями доменов.

3. Пьезокерамика состава ЦТС-83Г не обладает анизотропией пьезокоэффициента d'_{33} при вращении оси Z' -среза в плоскости ZOY относительно системы координат XYZ .

Список литературы

- [1] Кэди У. Пьезоэлектроника. М.: ИЛ, 1946.
- [2] Ultrasonic Transducer Materials / Ed. A.E. Mattiat. New York; London: Plenum Press, 1971. 103 p.
- [3] Zhiwu Zhang, Rishi Raj. // Amer. Ceram. Soc. Bull. 1995. Vol. 74. N 12. P. 3363–3368.
- [4] Богданов С.В., Вул Б.М., Тимонин А.М. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1957. Т. 21. № 3. С. 374–378.
- [5] Дудек Ю.С., Радченко М.Г., Турик А.В. и др. Ориентационная поляризация сегнето(пьезо)керамики. Ростов-на-Дону: РГУ, 1983. Деп. в ВИНТИ № 3478-83. 57 с.
- [6] Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир, 1974.
- [7] Поляризация пьезокерамики / Под ред. Е.Г. Фесенко. Изд-во РГУ, 1962.