

05;12;08

О перспективности создания высокоэффективных пьезокомпозитов на основе кристаллов твердых растворов релаксоров-сегнетоэлектриков

© В.Ю. Тополов, С.В. Глушанин

Ростовский государственный университет, Ростов-на-Дону
E-mail: topolov@phys.rsu.ru

Поступило в Редакцию 21 февраля 2003 г.

Впервые исследованы электромеханические свойства 0–0–2–2-композиата на основе пластинчатых кристаллов твердых растворов релаксоров-сегнетоэлектриков $\text{Pb}(\text{A}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ с $\text{A} = \text{Zn}; \text{Mg}$. Обоснованы причины достижения рекордно высоких значений ряда эффективных параметров данного композиата. Установлена связь между компонентами тензоров упругих податливостей слоистых структур, образующих композиит, и положениями максимумов его эффективных гидростатических параметров.

Кристаллы твердых растворов релаксоров-сегнетоэлектриков типа $\text{Pb}(\text{A}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ являются пьезоэлектрическими материалами нового поколения [1–3], обладающими уникальными физическими свойствами вблизи морфотропной границы [4–6]. Интерес к этим объектам обусловлен не только их высокой пьезоактивностью [4,5,7], но и разнообразными доменными (двойниковыми) структурами [5,7,8], недавно обнаруженными промежуточными сегнетоэлектрическими фазами [3,9], особенностями доменно-ориентационных процессов и сосуществования фаз [9–11]. В настоящее время уже определены экспериментально полные наборы упругих, пьезо- и диэлектрических констант [4,5] полидоменных кристаллов $0.955 \text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--}0.045 \text{PbTiO}_3$ (I) и $0.67 \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--}0.33 \text{PbTiO}_3$ (II), поляризованных вдоль [001] перовскитовой ячейки. Вопрос об использовании подобных кристаллов в качестве компонентов пьезоактивных композиитов (ПК) остается открытым. Цель настоящего сообщения в рамках новой модели ПК на основе кристаллов I и II — определить концентрационные зависимости

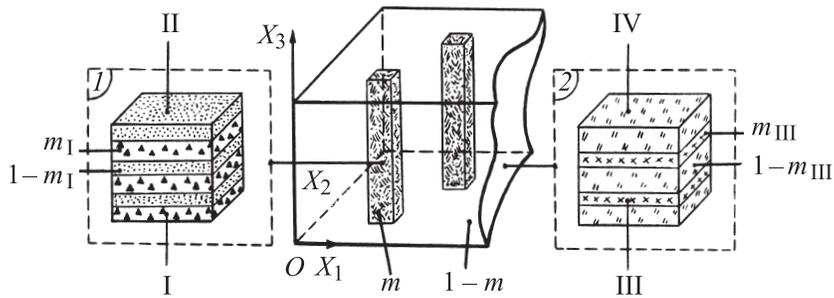


Рис. 1. Схематическое изображение 0–0–2–2-ПК на основе кристаллов типа $\text{Pb}(\text{A}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ (I, II). m — объемная концентрация 2–2-стержней „I–II“, окруженных 2–2-матрицей „III–IV“ (объемная концентрация пор $1 - m$). На вставках 1 и 2 изображены элементы структуры стержней и матрицы соответственно. m_1 — объемная концентрация компонента I в стержне, m_{III} — объемная концентрация компонента III в матрице.

его эффективных параметров, их экстремумы и преимущества данного ПК по сравнению с известными материалами.

При создании модели ПК учитывались пластинчатая форма кристаллов [4], преимущества слоистой матрицы [12] и другие особенности микрогеометрии. В предложенном нами ПК, описываемом связностью 0–0–2–2 по классификации Ньюэма [13] (рис. 1), стержни состоят из пластинчатых (001)-кристаллов I и II и пронизывают матрицу, представляющую собой систему чередующихся слоев полимерных компонентов — 75/25 mol.% фторида винилидена — трифторэтилена (III) и эластомера (IV). Границы раздела компонентов I–II и III–IV параллельны плоскости (X_1OX_2), а оси декартовой системы координат $X_1X_2X_3$ параллельны векторам трансляции перовскитовых ячеек кристаллов I и II: $\mathbf{a}^{(I)} \uparrow \mathbf{a}^{(II)} \parallel OX_1$, $\mathbf{b}^{(I)} \uparrow \mathbf{b}^{(II)} \parallel OX_2$, $\mathbf{c}^{(I)} \uparrow \mathbf{c}^{(II)} \parallel OX_3$. Основания стержней имеют форму квадратов, а боковые грани параллельны плоскостям (X_1OX_3) и (X_2OX_3). Указанные характеристики микроструктуры и экспериментальные данные [4,5,14,15] по электромеханическим свойствам компонентов при комнатной температуре позволяют описать ПК „I–II–III–IV“ точечной группой симметрии $mm2$.

Усреднение электромеханических констант компонентов I–IV предполагает модификацию матричного метода [16,17] и проводится в три

этапа. На первом этапе упругие податливости $s_{ab}^{(n),E}$, пьезомодули $d_{ij}^{(n)}$ и диэлектрические проницаемости $\varepsilon_{kk}^{(n),\sigma}$ с $n = I; II$ усредняются по объемной концентрации m_I (рис. 1) с учетом граничных условий [16] для электрических и механических полей при $x_3 = \text{const}$. На втором этапе аналогичное усреднение по m_{III} проводится с использованием наборов электромеханических констант с $n = III; IV$. На третьем этапе полученные наборы констант слоистых стержней „I–II“ и матрицы „III–IV“ используются в процедуре усреднения по m . Последняя процедура отличается от приведенной в работе [17] одновременным учетом граничных условий при $x_1 = \text{const}$ и $x_2 = \text{const}$, т.е. на боковых гранях стержней „I–II“ (рис. 1). В результате определяются концентрационные зависимости эффективных упругих податливостей $s_{ab}^{*E}(m, m_I, m_{III})$, пьезомодулей $d_{ij}^*(m, m_I, m_{III})$ и диэлектрических проницаемостей $\varepsilon_{kk}^{*\sigma}(m, m_I, m_{III})$ ПК. На основе данных зависимостей рассчитываются представляющие практический интерес [12–15, 17–20] такие параметры, как пьезокоэффициент $g_{33}^* = d_{33}^*/\varepsilon_{33}^{*\sigma}$, гидростатические пьезомодуль $d_h^* = d_{33}^* + d_{32}^* + d_{31}^*$ и пьезокоэффициент $g_h^* = d_h^*/\varepsilon_{33}^{*\sigma}$, квадраты параметров приема $(Q_{33}^*)^2 = d_{33}^*g_{33}^*$, $(Q_h^*)^2 = d_h^*g_h^*$ и гидростатический коэффициент электромеханической связи

$$k_h^* = d_h^* [\varepsilon_{33}^{*\sigma} (s_{11}^{*E} + 2(s_{12}^{*E} + s_{13}^{*E} + s_{23}^{*E}) + s_{22}^{*E} + s_{33}^{*E})]^{-1/2}. \quad (1)$$

Важной особенностью исследуемого ПК являются немонотонные концентрационные зависимости эффективных параметров, характеризующих его пьезочувствительность (g_{33}^*) и гидростатические пьезоактивность (d_h^*), пьезочувствительность (g_h^* , $(Q_h^*)^2$) и эффективность электромеханического преобразования (формула (1)). На рис. 2 приведены примеры поверхностей локальных максимумов $(X^*)_m = \max X^*(m, m_I, m_{III})$ вышеперечисленных параметров, определенных при фиксированных концентрациях (m_I, m_{III}) . Установлены следующие рекордно высокие значения абсолютных максимумов эффективных параметров 0–0–2–2-ПК „I–II–III–IV“: $\max(d_h^*)_m = d_h^*(0.265, 0.01, 0.35) = 829 \text{ pC/N}$, $\max(g_h^*)_m = g_h^*(0.008, 0.05, 0.25) = 805 \text{ mV} \cdot \text{m/N}$, $\max(Q_h^*)_m^2 = (Q_h^*)^2(0.039, 0.03, 0.35) = 156 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ и $\max(k_h^*)_m = k_h^*(0.069, 0.03, 0.51) = 0.534$. Примечательно, что $\max(d_h^*)_m$ (рис. 2, а) превышает экспериментальные значения $\max d_h^*$ 1–3-ПК „сегнетопьезокерамика (СПК)PZT-5A–эпоксидная смола“ [19] и „СПК на основе $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ –III“ [14] примерно в 7.5 и 5.9 раз

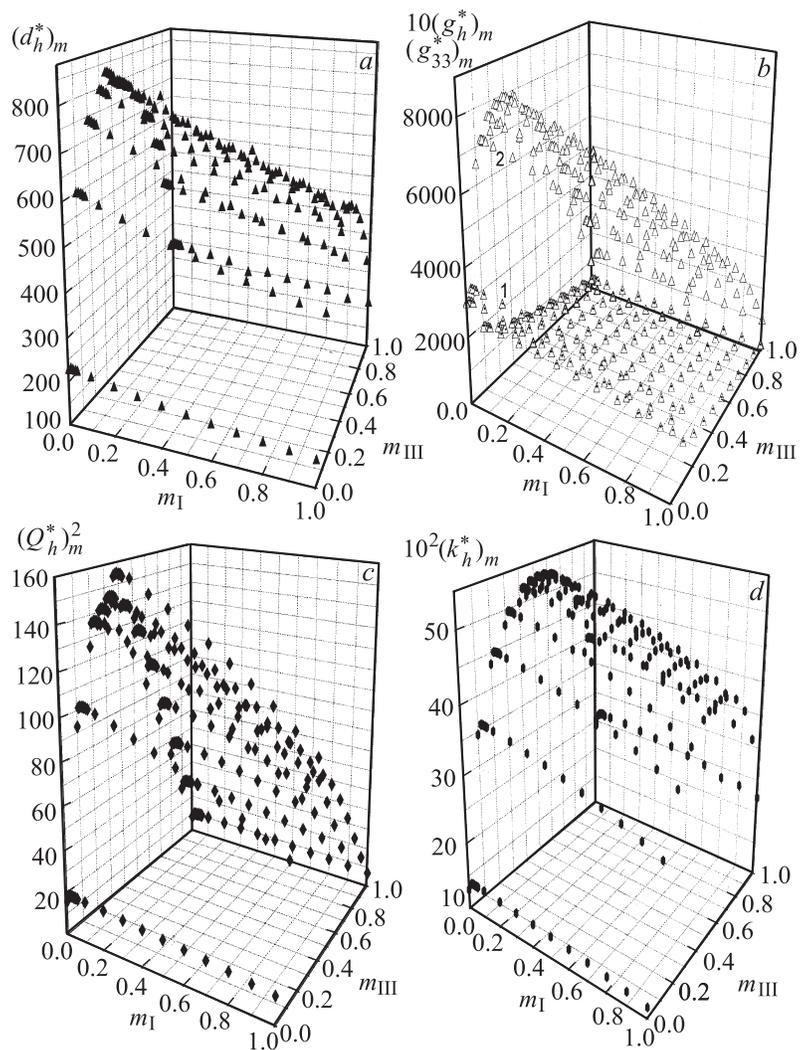


Рис. 2. Расчетные концентрационные зависимости локальных максимумов эффективных параметров 0–0–2–2–ПК „I–II–III–IV“: *a* — $(d_h^*)_m$ (в pC/N); *b* — $(g_{33}^*)_m$ (в mV · m/N, поверхность 1) и $10(g_h^*)_m$ (в mV · m/N, поверхность 2); *c* — $(Q_h^*)_m^2$ (в Pa⁻¹); *d* — $10^2(k_h^*)_m$.

соответственно. Наряду с этим $\max(g_h^*)_m$ (рис. 2, *b*) больше значений $\max g_h^*$, рассчитанных для 1–3-ПК „СПК PZT-5–IV“ [18] и 2–2-ПК „СПК на основе Pb (Zr, Ti)O₃–полимер“ [20], практически в 5 и 2.5 раз соответственно. Значение $\max(Q_h^*)_m^2$ (рис. 2, *c*) в три с лишним раза выше $\max(Q_h^*)^2$, рассчитанного [12] для 1–2–2-ПК „СПК ПКР-7М–IV–аральдит“. Наконец, $\max(k_h^*)_m$ (рис. 2, *d*) почти в 1.4 раз превышает расчетное значение $\max(k_h^*)$ [17] для 1–0–1-ПК „СПК ПКР-7М–пористый аральдит“.

Причины столь больших значений $\max(X^*)_m$ связаны как с высокой пьезоактивностью компонентов стержней „I–II“, так и со слоистой структурой, проявляющей низкую пьезоактивность матрицы „III–IV“. В частности, вблизи $\max(d_h^*)_m$ (рис. 2, *a*) упругие податливости стержней „I–II“ и матрицы „III–IV“ удовлетворяют равенству $s_{11}^{(I-II),E}/s_{33}^{(I-II),E} = s_{11}^{(III-IV),E}/s_{33}^{(III-IV),E}$, а $\max(s_{13}^{(III-IV),E}/s_{33}^{(III-IV),E})$ и $\min(s_{11}^{(III-IV),E}/s_{33}^{(III-IV),E})$ имеют место практически при одной и той же объемной концентрации $m_{III} = 0.35$. Гидростатический пьезокоэффициент стержней „I–II“ $g_h^{(I-II)}$ при $m_I = 0.05$ мал по сравнению с пьезокоэффициентом $g_{33}^{(I-II)}$ вследствие малой анизотропии пьезомодулей: $g_h^{(I-II)} = 2.23 \text{ mV} \cdot \text{m/N}$ и $g_{33}^{(I-II)} = 39.5 \text{ mV} \cdot \text{m/N}$ при $d_{33}^{(I-II)} + d_{32}^{(I-II)} + d_{31}^{(I-II)} \ll d_{33}^{(I-II)}$. У ПК „I–II–III–IV“ величина $\max(g_h^*)_m$ (рис. 2, *b*, поверхность 2) превышает $g_h^{(I-II)}$ примерно в 360 раз благодаря $m \ll 1$ и $\varepsilon_{33}^{*\sigma} \ll \varepsilon_{33}^{(I-II),\sigma}$. В то же время наибольшее значение пьезокоэффициента $(g_{33}^*)_m$ (рис. 2, *b*, поверхность 1), соответствующее $m_I = 0.03$ и $m_{III} = 0$, в 77 раз больше $g_{33}^{(I-II)}$. Очевидно, столь заметные различия между $\max(g_h^*)_m$ и наибольшим $(g_{33}^*)_m$ обусловлены влиянием слоистой структуры матрицы „III–IV“ на пьезочувствительность ПК.

Важно отметить, что при вышеупомянутых объемных концентрациях $m_{III} = 0.25$ и $m_{III} = 0.35$ фактор анизотропии упругих податливостей матрицы „III–IV“ $s_{11}^{(III-IV),E}/s_{13}^{(III-IV),E}$ проходит через максимумы и равен -2.14 и -2.16 соответственно. Последнее обстоятельство указывает на важную роль упругих свойств слоистой матрицы в перераспределении внутренних электрических и механических полей, приводящем к появлению $\max(d_h^*)_m$, $\max(g_h^*)_m$ и $\max(Q_h^*)_m^2$. Гидростатический коэффициент электромеханической связи стержней „I–II“ $k_h^{(I-II)} = 0.163 \dots 0.166$ (при $0 \leq m_{III} \leq 0.05$) возрастает в

0–0–2–2–ПК в соответствии с формулой (1) за счет понижения $\epsilon_{33}^{*\sigma}$ (при $m < 0.1$) и изменения анизотропии упругих податливостей матрицы „III–IV“ $s_{ab}^{(III-IV),E}$. Последние изменяются так, что их сумма $2(s_{11}^{(III-IV),E} + s_{12}^{(III-IV),E} + 2s_{13}^{(III-IV),E}) + s_{33}^{(III-IV),E}$ (т.е. аналог суммы $s_{11}^{*E} + \dots + s_{33}^{*E}$ из (1)) приближается к нулю при $m_{III} = 0.51$, и это в конечном итоге определяет положение $\max(k_h^*)_m$ (рис. 2, *d*).

Полученные в рамках модели 0–0–2–2–ПК результаты показывают, насколько эффективными являются внедрение в ПК пластинчатых (001)-кристаллов релаксоров-сегнетоэлектриков типа $\text{Pb}(\text{A}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – PbTiO_3 с одной стороны и формирование слоистых структур (в особенности „III–IV“) с другой стороны. Установленная взаимосвязь между компонентами тензоров упругих податливостей и положениями максимумов гидростатических параметров ПК, несомненно, должна учитываться при создании высокоэффективных пьезоактивных материалов.

Авторы выражают благодарность А.В. Турику за постоянный интерес к тематике исследований.

Работа выполнена при частичной поддержке по теме 11.01.03ф НИР РГУ.

Список литературы

- [1] Guo Y, Luo H, Chen K, Xu H, Zhang X, Yin Z // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. N 10. P. 6134–6138.
- [2] Fu H, Cohen R // Nature (London). 2000. V. 403. N 6767. P. 281–283.
- [3] Noheda B, Cox D.E., Shirane G, Park S.-E., Cross L.E., Zhong Z // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. N 17. P. 3891–3894.
- [4] Zhang R, Jiang B, Cao W // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. N 7. P. 3471–3475.
- [5] Jin J, Cao W // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. N 1. P. 444–448.
- [6] Liu S.-F., Park S.-E., Cross L.E., Shrout T.R. // Ibid. P. 461–467.
- [7] Park S.-E., Shrout T.R. // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. N 4. P. 1804–1811.
- [8] Topolov V.Yu. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. N 9. P. 094207 (6 p.).
- [9] Ye Z.-G., Noheda B., Dong M., Cox D., Shirane G. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. N 18. P. 184114 (5 p.).
- [10] Durbin M.K., Hicks J.C., Park S.-E., Shrout T.R. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. N 11. P. 8159–8164.
- [11] Тополов В.Ю., Турик А.В. // ФТТ. 2002. Т. 44. В. 7. С. 1295–1301.

- [12] *Тополов В.Ю., Турик А.В.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 2. С. 84–89.
- [13] *Newnham R.E.* // MRS Bull. 1997. V. 22. N 5. P. 20–34.
- [14] *Taunantang H., Guy I.L., Chan H.L.W.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. N 1. P. 484–489.
- [15] *Тополов В.Ю., Турик А.В.* // ЖТФ. 2001. Т. 71. В. 9. С. 26–32.
- [16] *Аксакава Е., Farnell G.W.* // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. N 9. P. 4469–4473.
- [17] *Glushanin S.V., Topolov V.Yu.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. N 16. P. 2518–2529.
- [18] *Греков А.А., Крамаров С.О., Куприенко А.А.* // Механика композитных материалов. 1989. № 1. С. 62–69.
- [19] *Chan H.L.W., Unsworth J.* // IEEE Trans. Ultrason., Ferroelec., a. Freq. Contr. 1989. V. 36. N 4. P. 434–441.
- [20] *Grekov A.A., Kramarov S.O., Kuprienko A.A.* // Ferroelectrics. 1987. V. 76. N 1–4. P. 43–48.