

05;12;08

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

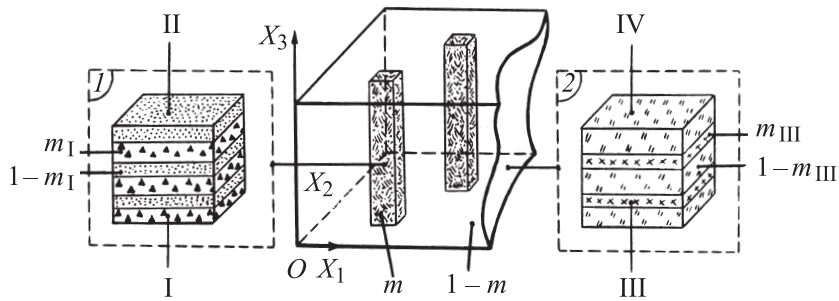
© В.Ю. Тополов, С.В. Глушанин

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.  $m_I$  — 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.

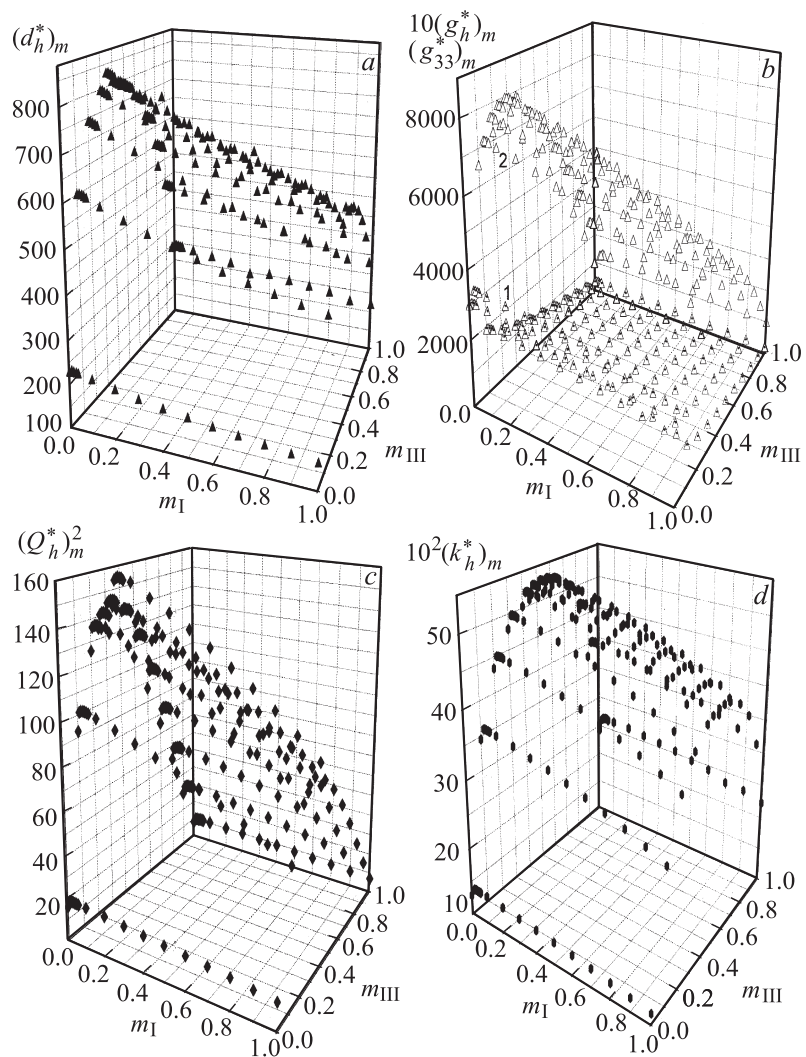
При создании модели ПК учитывались пластинчатая форма кристаллов [4], преимущества слоистой матрицы [12] и другие особенности микрогеометрии. В предложенном нами ПК, описываемом связностью 0–0–2–2 по классификации Ньюэма [13] (рис. 1), стержни состоят из пластинчатых (001)-кристаллов I и II и пронизывают 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  $n = \text{I}; \text{II}$  усредняются по объемной концентрации  $m_{\text{I}}$  (рис. 1) с учетом граничных условий [16] для электрических и механических полей при  $x_3 = \text{const}$ . На втором этапе аналогичное усреднение по  $m_{\text{III}}$  проводится с использованием наборов электромеханических констант с  $n = \text{III}; \text{IV}$ . 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  $s_{ab}^{*E}(m, m_{\text{I}}, m_{\text{III}})$ , пьезомодулей  $d_{ij}^*(m, m_{\text{I}}, m_{\text{III}})$  и диэлектрических проницаемостей  $\varepsilon_{kk}^{*\sigma}(m, m_{\text{I}}, m_{\text{III}})$  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  $(X^*)_m = \max X^*(m, m_{\text{I}}, m_{\text{III}})$  вышеперечисленных параметров, определенных при фиксированных концентрациях ( $m_{\text{I}}, m_{\text{III}}$ ). 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<sup>-1</sup>); *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)O<sub>3</sub>–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  $\text{Pb}(\text{A}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – $\text{PbTiO}_3$  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.