

05;08;12

Нетривиальное поведение пьезокоэффициентов 0–3-компози- тов „керамика модифицированного PbTiO₃–полимер“

© С.В. Глушанин, В.Ю. Тополов, А.В. Криворучко

Ростовский государственный университет

E-mail: topolov@phys.rsu.ru

Поступило в Редакцию 16 мая 2004 г.

Исследованы пьезоэлектрические свойства 0–3-компози-
тов, содержащих сфероидальные включения из сегнетопьезо-
керамики модифицированного PbTiO₃. Проанализированы
примеры монотонных и немонотонных концентрационных
зависимостей эффективных пьезокоэффициентов e_{3j}^* , d_{3j}^* , g_{3j}^* и h_{3j}^*
($j = 1; 3$) компози-
тов с вытянутыми включениями. Показана важная роль
упругих свойств полимерной матрицы и знаков пьезокоэф-
фициентов $e_{3j}^{(FC)} > 0$ включений в формировании нетриви-
ального пьезоэлектрического отклика 0–3-компози-
тов на основе модифицированного PbTiO₃.

Композиты со связностью 0–3, состоящие из сегнетопьезо-
керамических (СПК) включений и протяженной полимерной
матрицы, характеризуются разнообразными физическими
свойствами [1–4] и находят применения в современной
пьезоэлектрической технике, акустике и других областях.
Для данной связности установлена существенная зависимость
эффективных электромеханических свойств, пьезочувстви-
тельности и параметров приема компози-
тов от формы и взаимного расположения СПК включений
[5–8]. При прогнозировании эффективных свойств 0–3-
компози-
тов „СПК–полимер“ в качестве СПК компонентов, как
правило, рассматриваются перовскитовые керамики на
основе BaTiO₃ и Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ [3,6,8], пьезокоэф-
фициенты $e_{3j}^{(FC)}$ которых имеют следующие знаки:

$$\operatorname{sgn} e_{33}^{(FC)} = -\operatorname{sgn} e_{31}^{(FC)} > 0. \quad (1)$$

Особый случай представляют СПК модифицированного PbTiO_3 , обладающие не только большой анизотропией пьезомодулей $d_{3j}^{(FC)}$, но и одинаковыми знаками $e_{3j}^{(FC)}$, причем отношение $e_{33}^{(FC)}/e_{31}^{(FC)}$ варьируется в широких пределах. Среди СПК с

$$\text{sgn } e_{33}^{(FC)} = \text{sgn } e_{31}^{(FC)} > 0 \quad (2)$$

можно отметить $(\text{Pb}_{0.9625}\text{La}_{0.025})(\text{Ti}_{0.99}\text{Mn}_{0.01})\text{O}_3$ (I, $e_{33}^{(FC)}/e_{31}^{(FC)} = 14.2$) [9], $(\text{Pb}_{0.9625}\text{La}_{0.025})(\text{Ti}_{0.99}\text{Mn}_{0.01})\text{O}_3$ (II, $e_{33}^{(FC)}/e_{31}^{(FC)} = 5.15$)* [10], $(\text{Pb}_{0.85}\text{Nd}_{0.10})(\text{Ti}_{0.99}\text{Mn}_{0.01})\text{O}_3$ (III, $e_{33}^{(FC)}/e_{31}^{(FC)} = 4.91$) [10], $(\text{Pb}_{0.855}\text{Nd}_{0.11})(\text{Ti}_{0.94}\text{Mn}_{0.02}\text{In}_{0.04})\text{O}_3$ (IV, $e_{33}^{(FC)}/e_{31}^{(FC)} = 4.41$) [10] и PZ34 (V, $e_{33}^{(FC)}/e_{31}^{(FC)} = 1.80$) [5], для которых экспериментально определены полные наборы упругих, пьезо- и диэлектрических констант при комнатной температуре. Цель настоящего сообщения — в рамках модели 0–3-композиата со сфероидальными включениями проанализировать влияние СПК компонента (модифицированного PbTiO_3) на эффективные пьезокоэффициенты e_{3j}^* , d_{3j}^* , g_{3j}^* и h_{3j}^* ($j = 1; 3$).

Рассматриваемый композиат „СПК включения–полимерная матрица“ имеет ячеистую структуру. Предполагается, что все включения имеют одинаковые размеры, а их сфероидальная форма задается уравнением $(x_1/a_1)^2 + (x_2/a_1)^2 + (x_3/a_3)^2 = 1$ в осях прямоугольной системы координат $(X_1X_2X_3)$ образца, причем вектор остаточной поляризации каждого включения сонаправлен с осью OX_3 . Данный композиат описывается предельной группой симметрии ∞mt . Объемная концентрация СПК $m = V_{FC}/V_{cell}$ определяется как доля объема „элементарной“ ячейки Банно V_{cell} , занимаемая отдельным сфероидальным включением, где V_{FC} — его объем. Эффективные электромеханические константы χ_{ab}^* 0–3-композиата определяются методом эффективного поля [6,11] с учетом электромеханического взаимодействия между СПК включениями при варьировании отношения длин их полуосей $\rho = a_1/a_3$ в широком интервале и объемной концентрации m в интервале [0.01; 0.50]. Для сравнения укажем, что в случае сферического включения ($\rho = 1$) в кубической ячейке со стороной b_0 радиус включения $0 < r < b_0/2$,

* Из сравнения электромеханических констант СПК I и II следует, что условия синтеза и поляризации данных материалов заметно влияют на их пьезокоэффициенты $e_{ij}^{(FC)}$.

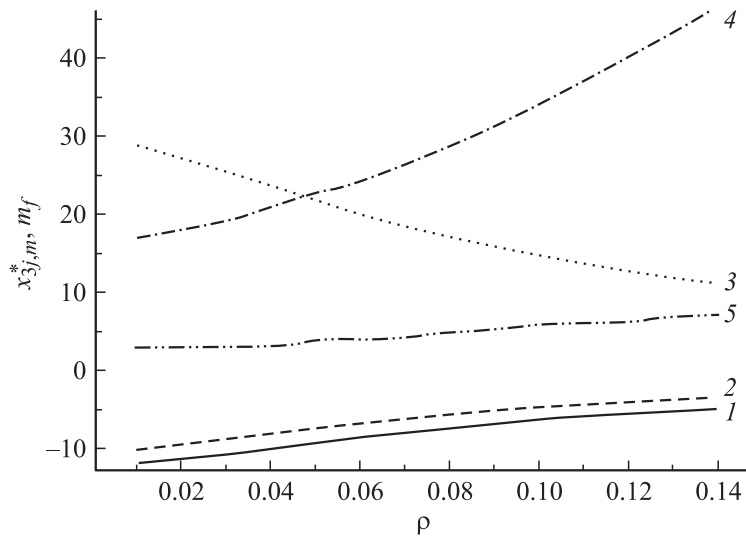


Рис. 1. Расчетные значения локальных экстремумов эффективных пьезокоэффициентов $x_{3j,m}^*$ и соответствующих объемных концентраций m_f сфероидальных включений 0–3-композигов „СПК II–аральдит“: 1 — $d_{31,m}^* = \min d_{31}^*(m, \rho)|_{\rho=\text{const}}$ (в pC/N); 2 — $10^{-1}g_{31,m}^* = 10^{-1} \min g_{31}^*(m, \rho)|_{\rho=\text{const}}$ (в mV·m/N); 3 — $10^{-1}g_{33,m}^* = 10^{-1} \max g_{33}^*(m, \rho)|_{\rho=\text{const}}$ (в mV·m/N); 4 — m_1 (в %); 5 — m_2 (в %). Значения m_f определяются из соотношений $d_{31}^*(m_1, \rho) = d_{31,m}^*$ и $g_{31}^*(m_2, \rho) = g_{31,m}^*$.

а отношение объемов $0 < V_{FC}/V_{cell} < \pi/6$. Предполагается также, что удельные электропроводности СПК $\gamma^{(FC)}$ и полимерного γ компонентов связаны соотношением $\gamma \geq \gamma^{(FC)}$, что благоприятствует лучшей поляризации композитного образца. Расчеты x_{ab}^* проводятся с использованием экспериментальных значений электромеханических констант СПК I–V и следующих пьезопассивных полимеров: аральдита [5,12], полиуретана [12], полиэтилена [5] и эпоксидной смолы [5]. Некоторые примеры поведения эффективных параметров 0–3-композигов на основе модифицированного PbTiO₃ представлены на рис. 1 и 2.

Характерными особенностями исследуемых композигов являются обнаруженный впервые $\min d_{31}^*$ (кривая 1 на рис. 1 и кривая 3 на рис. 2, a, b) и „согласованное“ появление $\min g_{31}^*$ и $\max g_{33}^*$ (кри-

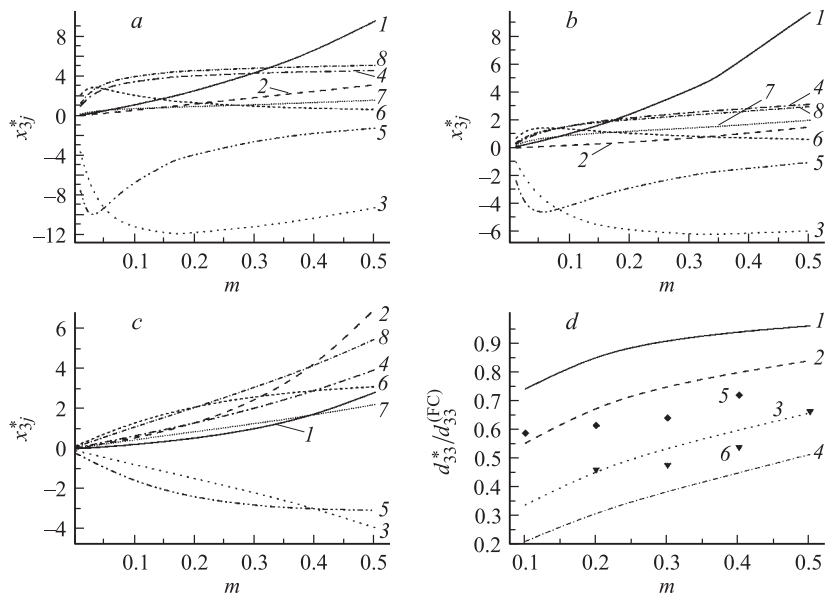


Рис. 2. Эффективные пьезокоэффициенты $e_{3j}^*(m, \rho)$ (в C/m^2), $d_{3j}^*(m, \rho)$ (в pC/N), $g_{3j}^*(m, \rho)$ (в $mV \cdot m/N$), $h_{3j}^*(m, \rho)$ (в $10^8 V \cdot m$) (a-c) и отношение $d_{33}^*(m, \rho)/d_{33}^{(FC)}$ (d) 0-3-композигов. 1 — $10^2 e_{31}^*$ (a-c); 2 — e_{33}^* (a, b) или $10^2 e_{33}^*$ (c); 3 — d_{31}^* (a, b) или $10 d_{31}^*$ (c); 4 — $10^{-1} d_{33}^*$ (a, b) или d_{33}^* (c); 5 — $10^{-1} g_{31}^*$ (a, b) или g_{31}^* (c); 6 — $10^{-2} g_{33}^*$ (a, b) или $10^{-1} g_{33}^*$ (c); 7 — h_{31}^* (a-c); 8 — $10^{-1} h_{33}^*$ (a, b) или h_{33}^* (c), рассчитанные для 0-3-композигов „СПК II-аральдит“ с $\rho = 0.01$ (a), $\rho = 0.10$ (b) и $\rho = 1$ (c). На графике d кривые 1, 2, 3, 4 построены для 0-3-композигов „СПК II-аральдит“ с $\rho = 0.01, 0.05, 0.10, 0.15$ соответственно, экспериментальные данные 5 и 6 относятся к 0-3-композигов „СПК $PbTiO_3 - 70/30$ mol.% сополимер фторида винилидена-трифторэтилена“ [13] и „СПК $(Pb, Ca)TiO_3 - 75/25$ mol.% сополимер фторида винилидена-трифторэтилена“ [14] соответственно.

вые 2, 3 на рис. 1 и кривые 5, 6 на рис. 2, a, b) при $0 < \rho < \rho^*$. Установлено, что для различных сочетаний СПК и полимерного компонентов $\rho^* = 0.11 - 0.16$, причем с увеличением жесткости полимера при одной и той же СПК значение ρ^* увеличивается примерно на 0.01-0.02. Значения m_f , удовлетворяющие усло-

виям $g_{31}^*(m_2, \rho) = g_{31,m}^*$ и $g_{33}^*(m_3, \rho) = g_{33,m}^*$, различаются не более чем на 0.01, и поэтому кривая $m_3(\rho)$ на рис. 1 не показана. Расчетные зависимости $e_{33}^*(m, \rho)$, $d_{33}^*(m, \rho)$ и $g_{33}^*(m, \rho)$ (кривые 2, 4–6 на рис. 2, *a–c*) аналогичны определенным ранее [6,8,15] для 0–3-композигов на основе СПК, удовлетворяющих условию (1). Значения $g_{33,m}^*$ при $\rho \ll 1$ существенно зависят от жесткости полимера, окружающего СПК включения. Например, при $\rho = 0.01$ в композите „СПК II–аральдит“ $g_{33,m}^*/g_{33}^{(FC)*} = 9.13$, а в композите „СПК II–полиэтилен“ $g_{33,m}^*/g_{33}^{(FC)*} = 24.6$, тогда как модули упругости c_{11} указанных полимеров различаются в 2.3 раза, c_{12} — в 1.5 раз, а диэлектрические проницаемости ϵ_{pp} — в 1.6 раз. Добавим, что в интервале $0 < \rho < \rho^*$ исследуемые 0–3-композигов обнаруживают большую анизотропию $e_{33}^*/e_{31}^* = h_{33}^*/h_{31}^* \gg 1$ при $\text{sgn } e_{31}^* = \text{sgn } h_{31}^* > 0$ и $d_{33}^*/|d_{31}^*| = g_{33}^*/|g_{31}^*| \approx 3–5$. Такие особенности поведения пьезокоэффициентов $x_{3j}^*(m, \rho)$ указывают на важную роль упругих свойств полимерной матрицы в формировании пьезоэлектрических свойств 0–3-композигов с сильно вытянутыми СПК включениями. Это влияние отчетливо прослеживается при анализе зависимости $d_{31}^*(m, \rho)|_{\rho \ll 1}$ (кривая 3 на рис. 2, *a, b*). Соотношение $d_{31}^* = e_{31}^*(s_{11}^{*E} + s_{12}^{*E}) + e_{33}^*s_{13}^{*E} < 0$ означает, что пьезокоэффициенты $e_{3j}^* > 0$ и упругие податливости s_{lj}^{*E} связаны неравенством $e_{33}^*/e_{31}^* > -(s_{11}^{*E} + s_{12}^{*E})/s_{13}^{*E} < 0$, т.е. $e_{33}^*/e_{31}^* > c_{33}^{*E}/c_{13}^{*E}$, где c_{ij}^{*E} — модули упругости композита.

И увеличение объемной концентрации m СПК включений, и „утолщение“ сфероидов с ростом ρ приводят к заметному снижению e_{33}^*/e_{31}^* при небольших изменениях c_{33}^{*E}/c_{31}^{*E} , что сказывается на конфигурации кривой $d_{31}^*(m, \rho)|_{\rho = \text{const}}$ (ср. кривые 3 на рис. 2, *a* и 2, *c*). Переход от сильно вытянутого сфероидального включения к сферическому и соответствующие изменения граничных условий для электрических и механических полей вызывают уменьшение не только всех четырех типов пьезокоэффициентов $|x_{3j}^*|$ при $m = \text{const}$ (ср. рис. 2, *a* и 2, *c*), но и фактора анизотропии e_{33}^*/e_{31}^* . Поэтому для практических применений большой интерес может представлять интервал $0 < \rho < \rho^*$ (рис. 2, *a, b*). Именно в этом интервале ρ при различных m отношение $d_{33}^*(m, \rho)/d_{33}^{(FC)*}$ (кривые 1–4 на рис. 2, *d*) принимает значения, близкие к экспериментальным $d_{33}^*/d_{33}^{(FC)*}$ [13,14] 0–3-композигов с двумя пьезоактивными компонентами (зависимости 5, 6 на рис. 2, *d*). Кроме того, для композигов „СПК II–пьезопассивный полимер“ установлены

сравнительно высокие значения гидростатического пьезокоэффициента $g_h^* = g_{33}^* + 2g_{31}^*$: например, при $0.01 \leq \rho \leq 0.10$ значение $g_h^*(m, \rho)$ уменьшается от 90.3 до 52.6 мВ·м/Н (матрица из аральдита) или от 114 до 54.7 мВ·м/Н (матрица из полиуретана). Приведенные оценки соизмеримы с экспериментальными g_h^* различных 0–3-композиатов „СПК РbTiO₃–полимер“ ($g_h^* = (47–100)$ мВ·м/Н) [16] и существенно выше экспериментального значения $g_h^* = 8$ мВ·м/Н, определенно-го [16] для 0–3-композиата „СПК PZT–полиуретан“.

Таким образом, установленное нетривиальное поведение пьезокоэффициентов 0–3-композиатов на основе РbTiO₃ объясняется необычными знаками $e_{3j}^{(FC)}$ (см. соотношение (2)), ролью упругих свойств полимерной матрицы и различием факторов анизотропии e_{33}^*/e_{31}^* и d_{33}^*/d_{31}^* при наличии вытянутых включений. Полученные результаты могут способствовать созданию новых пьезоматериалов, в которых сочетаются преимущества анизотропных СПК компонентов, регулярной микроструктуры и особенности электромеханического взаимодействия СПК включений.

Авторы выражают благодарность проф. А.В. Турику (Россия), Dr. M. Kamlah и Dr. Ch. Poizat (ФРГ) за постоянный интерес к тематике исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (грант А03–2.9–413).

Список литературы

- [1] *Newnham R.E.* // MRS Bull. 1997. V. 22. N 5. P. 20–34.
- [2] *Furukawa T., Ishida K., Fukada E.* // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. N 7. P. 4904–4912.
- [3] *Хорошун Л.П., Маслов Б.П., Леценко П.В.* Прогнозирование эффективных свойств пьезоактивных композитных материалов. Киев: Наук. думка, 1989. 208 с.
- [4] *Chan H.L.W., Ng P.K.L., Choy C.L.* // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. N 20. P. 3029–3031.
- [5] *Levassort F., Lethiecq M., Millar C., Pourcelot L.* // IEEE Trans. Ultrason., Ferroelec., a. Freq. Contr. 1998. V. 45. N 6. P. 1497–1505.

- [6] *Levin V.M., Rakovskaja M.I., Kreher W.S.* // *Internat. J. Solids a. Struct.* 1999. V. 36. N 18. P. 2683–2705; Erratum: *Internat. J. Solids a. Struct.* 2000. V. 37. N 52. P. 7821.
- [7] *Bowen C.R., Topolov V.Yu.* // *Acta Mater.* 2003. V. 51. N 7. P. 4965–4976.
- [8] *Poizat Ch., Sester M.* // *Comput. Mater. Sci.* 1999. V. 16. N 1–4. P. 89–97.
- [9] *Ikegami S., Ueda I., Nagata T.* // *J. Acoust. Soc. Amer.* 1971. V. 50. N 4. Pt. 1. P. 1060–1066.
- [10] *Nagatsuma K., Ito Y., Jyomura S., Takeuchi H., Ashida S.* *Piezoelectricity* / Ed. G.W. Taylor, J.J. Gagnepain, T.R. Meeker et al. New York, London, Paris etc.: Gordon a. Breach Sci. Publ., 1985. P. 167–176.
- [11] *Jiang B., Fang D.-N., Hwang K.-C.* // *Internat. J. Solids a. Struct.* 1999. V. 36. N 18. P. 2707–2733.
- [12] *Тополов В.Ю., Турик А.В.* // *ЖТФ.* 2001. Т. 71. № 9. С. 26–32.
- [13] *Ngoma J.B., Cavaille J.Y., Paletto J., Perez J.* // *Ferroelectrics.* 1990. V. 109. N 1–4. P. 205–210.
- [14] *Dias C.J., Das-Gupta D.K.* // *Proc. 4th Internat. Conf. Properties and Applications of Dielectric Materials.* July 3–8, 1994. Brisbane, Australia. IEEE. 1994. P. 175–178.
- [15] *Луцкейкин Г.А.* // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1987. Т. 51. № 12. С. 2273–2276.
- [16] *Pohanka R.C., Smith P.L.* // *Electronic Ceramics. Properties, Devices, and Applications* / Ed. L.M. Levinson. New York, Basel: Marcel Dekker Inc., 1988. P. 45–145.