

Электромеханические свойства текстурированной керамики системы $(1 - x)\text{PMN}-x\text{PT}$: моделирование на основе метода эффективной среды

© В.И. Алешин, И.П. Раевский, Е.И. Ситало

Научно-исследовательский институт физики при Южном федеральном университете,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: aleshin@rsu.ru

(Поступила в Редакцию 11 февраля 2008 г.)

Методом самосогласования с учетом анизотропии и пьезоактивности среды проведены вычисления полного набора диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих параметров текстурированной керамики $0.67\text{PMN}-0.33\text{PT}$. Показано, что максимальными пьезоэлектрическими свойствами, соответствующими свойствам монокристалла, обладает текстура, в которой все кристаллиты ориентированы вдоль направления $[001]$ исходной перовскитной кубической ячейки. Рассматриваются простейшие модели процесса поляризации нетекстурированной керамики с хаотической исходной ориентацией кристаллитов. Полученные результаты сопоставляются с экспериментальными данными.

Работа выполнена при поддержке гранта ЮФУ 05/06-180 и РФФИ (грант № 07-02-12165-офи).

PACS: 77.22.Ej, 77.65.Bn, 77.80.Fm, 77.84.Dy

1. Введение

Релаксоры типа $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) и классический сегнетоэлектрик PbTiO_3 (PT) допускают формирование твердых растворов $(1 - x)\text{PMN}-x\text{PT}$ с широким спектром уникальных электромеханических свойств, которые делают их привлекательными для различных практических приложений [1–3]. При низкой концентрации PT составы $(1 - x)\text{PMN}-x\text{PT}$ сохраняют релаксорные свойства и обладают высокой диэлектрической проницаемостью и превосходными электрострикционными характеристиками. В диапазоне $x = 0.30-0.40$ в системе $(1 - x)\text{PMN}-x\text{PT}$ имеется морфотропная граница (МГ), разделяющая ромбоэдрическую и тетрагональную фазы, очень похожая на МГ в системе $\text{PbZr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (PZT). Так же как и в PZT, пьезоэлектрические коэффициенты $(1 - x)\text{PMN}-x\text{PT}$ достигают максимальных значений в области МГ, в которой составы этих твердых растворов практически утрачивают релаксорные свойства. Уникальность систем типа $(1 - x)\text{PMN}-x\text{PT}$ состоит еще и в том, что в отличие от PZT их можно получать как в виде керамик, так и в виде монокристаллов.

Было обнаружено, что ориентированные в направлении $[001]$ исходной перовскитной кубической ячейки ромбоэдрические монокристаллы PMN–PT, состав которых близок к МГ, имеют необычно большие пьезомодули ($d_{33} > 2000$ pC/N) и электромеханические коэффициенты связи ($k_{33} > 90\%$), а также демонстрируют практически безгистерезисное поведение с высокой деформацией в сильных электрических полях [1]. Считается, что, поскольку поляризация в ромбоэдрической фазе должна быть направлена (с равной вероятностью) вдоль одной из объемных диагоналей исходной кубической ячейки, поляризация кристалла в на-

правлении $[001]$ порождает стабильную полидоменную структуру, которая приводит к псевдотетрагональной симметрии макроскопических свойств кристалла. Напротив, при поляризации в направлении $[111]$ формируется нестабильная доменная структура, которая имеет тенденцию к деградации, что в конечном итоге приводит к деполяризации образца после снятия поляризирующего поля.

В [4] был измерен полный набор диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих констант полидоменного (псевдотетрагонального) кристалла $0.67\text{PMN}-0.33\text{PT}$, поляризованного в направлении $[001]$. Аналогичные измерения были проведены в [5] для монокристалла (ромбоэдрического) кристалла того же состава, поляризованного в направлении $[111]$. Для обеспечения монокристалльного состояния в последнем случае измерения проводились под постоянным поляризирующим полем. Было установлено, в частности, что монокристалльный кристалл характеризуется высоким значением сдвигового пьезомодуля $d_{15} (> 4000$ pC/N). Именно существенным вкладом от этого пьезомодуля можно объяснить высокие значения пьезомодуля d_{33} полидоменного кристалла, поляризованного в направлении $[001]$.

В обычной керамике на основе $(1 - x)\text{PMN}-x\text{PT}$ не наблюдаются столь же высокие, как и у монокристаллов тех же составов, значения пьезоэлектрических коэффициентов ($d_{33} \sim 350-650$ pC/N для $x \approx 0.33$) [6–9]. Однако привлекательность керамических технологий, обусловленная возможностью получения большого числа образцов произвольной формы и размеров, стимулирует исследования в этом направлении. В работах [9,10] сообщается о получении текстурированной керамики на основе $(1 - x)\text{PMN}-x\text{PT}$ ромбоэдрических составов, близких к МГ с довольно высокой степенью текстурирования вдоль направления $[001]$ (> 0.8 по результатам

обработки рентгеноструктурных данных). Измерения показали, что такая керамика обладает уже существенно более высокими пьезоэлектрическими коэффициентами ($d_{33} \sim 1200\text{--}1400$ pC/N).

Ясно, что свойства керамики в значительной степени определяются ориентационными эффектами, причем зависимость эффективных параметров (особенно описываемых тензорами третьего ранга и выше) от ориентации кристаллитов может носить нетривиальный характер [11]. Ситуация осложняется наличием доменной структуры в кристаллитах, а также сильного пьезоэлектрического взаимодействия между ними. В настоящей работе рассматриваются некоторые простейшие модели текстурированной керамики PMN-PT. На основе метода эффективной среды (с учетом ее анизотропии и пьезоактивности) проводится вычисление полного набора диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих параметров для соответствующих распределений кристаллитов по ориентациям. Вычисления выполнены с использованием данных для монокристаллов 0.67PMN-0.33PT, представленных в [4,5].

2. Методика расчета

Используемая в настоящей работе методика вычисления полного набора параметров поляризованной керамики достаточно подробно изложена в [12]. Приведем сводку основных формул с краткими комментариями. Замкнутая система уравнений для вычисления эффективных констант имеет вид

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ss}^{*\sigma} &= \mu_{ss}(1 + A'_{ss}\varepsilon_{ss}^{*\sigma}) + \mu_{sp}H'_{\rho\lambda}d_{s\lambda}^* \\ &\quad + \chi_{sk}(H'_{sk}\varepsilon_{ss}^{*\sigma} + B'_{k\lambda}d_{s\lambda}^*), \\ d_{sn}^* &= \chi_{sn}(1 + A'_{ss}\varepsilon_{ss}^{*\sigma}) + \chi_{\rho n}H'_{\rho\lambda}d_{s\lambda}^* \\ &\quad + \rho_{nk}(H'_{sk}\varepsilon_{ss}^{*\sigma} + B'_{k\lambda}d_{s\lambda}^*), \\ s_{ns}^{*E} &= \chi_{kn}(A'_{kk}d_{ks}^* + H'_{k\lambda}s_{\lambda s}^{*E}) + \rho_{ns} \\ &\quad + \rho_{nk}(H'_{\lambda k}d_{\lambda s}^* + B'_{k\lambda}s_{\lambda s}^{*E}), \end{aligned} \quad (1)$$

$$\xi = \begin{pmatrix} \cos\theta \cos\psi \cos\varphi - \sin\psi \sin\varphi & \cos\theta \cos\psi \sin\varphi + \sin\psi \cos\varphi & -\sin\theta \cos\psi \\ -(\cos\theta \sin\psi \cos\varphi + \cos\psi \sin\varphi) & -\cos\theta \sin\psi \sin\varphi + \cos\psi \cos\varphi & \sin\theta \sin\psi \\ \sin\theta \cos\varphi & \sin\theta \sin\varphi & \cos\theta \end{pmatrix}. \quad (4)$$

где

$$\mu_{ns} = \left\langle \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \xi_{in} \Delta_{ji}^{-1} \xi_{js} \right\rangle,$$

$$\chi_{nk} = \left\langle \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^6 \xi_{in} \Delta_{j+3,i}^{-1} Q_{jk} \right\rangle,$$

$$\rho_{ns} = \left\langle \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 Q_{in} \Delta_{j+3,i+3}^{-1} Q_{js} \right\rangle,$$

$$\mu_{ns} = \mu_{sn}, \quad \rho_{ns} = \rho_{sn}, \quad (2)$$

$$\Delta = \begin{pmatrix} \eta_{ij}^u + A_{ij} & -h_{ik} + H_{ik} \\ H_{ki} - h_{ki} & c_{in}^D + B_{in} \end{pmatrix}. \quad (3)$$

В (1) $\varepsilon_{ii}^{*\sigma}$, d_{ij}^* и s_{ij}^{*E} — диэлектрические проницаемости, пьезомодули и упругие податливости керамики соответственно (в главной системе координат керамики). Коэффициенты A'_{ij} , H'_{ij} и B'_{ij} получаются при решении задачи о взаимодействии сферического включения с анизотропной пьезоактивной средой. Они зависят только от параметров среды (т.е. керамики) и не зависят от параметров кристаллита. Выражения для них (для аксиально-симметричного случая) приведены в [12]. В (1) эти коэффициенты представлены в главной системе координат керамики, а в (3) — преобразованы к системе координат кристаллита. В (3) η_{ij}^u , h_{ik} и c_{in}^D — диэлектрические непроницаемости, пьезокоэффициенты и упругие константы жесткости кристаллита соответственно (в системе координат кристаллита). Верхние индексы σ , u , E и D в (1) и (3) означают, что соответствующие константы берутся при фиксированном напряжении, деформации, поле и индукции соответственно. В (2) ξ — матрица (3×3) направляющих косинусов. Поскольку эта матрица будет использоваться для дальнейшего анализа, а также во избежание некоторых разночтений, приведем ее вид

Преобразование компонент произвольного вектора от системы координат кристаллита к системе координат керамики с ее помощью проводится по правилу

$$P'_i = \xi_{ij} P_j. \quad (5)$$

Q — матрица (6×6) , компоненты которой выражаются через компоненты матрицы ξ (с их помощью проводится преобразование упругих напряжений и деформаций, как описано в [13]). Угловые скобки в (2) означают усреднение по ориентациям.

Представление в таком виде системы уравнений для вычисления эффективных параметров керамики позволяет не заботиться о симметрии составляющих ее кристаллитов, что дает возможность разработать универсальный алгоритм, в котором используется произвольный набор параметров $\eta_{ij}^u, h_{ik}, c_{in}^D$ (причем не обязательно в главной системе координат кристаллита). В силу аксиальной симметрии задачи один из интегралов (по углу φ) в (2) можно вычислить аналитически. При этом интегрирование по остальным двум углам (θ и ψ) в рамках разработанного алгоритма проводится численно и позволяет исследовать достаточно сложные распределения кристаллитов по ориентациям.

Отметим, что метод самосогласования является одним из наиболее перспективных аналитических методов для расчета эффективных параметров керамик и многофазных композитов исходя из параметров составляющих их кристаллитов. И хотя сам метод не дает каких-либо четких указаний относительно геометрического распределения компонент в системах, для которых его следует применять, целый ряд косвенных наблюдений [14,15] свидетельствует о том, что, в частности, для керамик с изометрической формой зерен он должен давать неплохие результаты.

3. Результаты и обсуждение

Будем полагать, что керамика состоит из кристаллитов тетрагональной симметрии, которые характеризуются набором параметров, представленным в [4]. Предположим также, что полярные оси всех кристаллитов равномерно распределены в пределах некоторого телесного угла $\Omega = 2\pi(1 - \cos \theta_{\max})$ вокруг направления приложенного поляризирующего поля. Здесь Q_{\max} — максимальный угол между направлением поля и полярным направлением в кристаллите. Предполагается, что θ_{\max} меняется от 90° до 0° . $\theta_{\max} = 90^\circ$ соответствует, как известно, распределению по ориентациям, к которому приводит простейшая модель процесса поляризации нетекстурированной керамики. В рамках этой модели предполагается, что исходная керамика состоит из монодоменных кристаллитов тетрагональной симметрии с изотропным распределением по ориентациям их полярных осей, а приложение поля приводит только к 180° переключением кристаллитов. Разумеется, такая

модель процесса поляризации не применима к керамике 0.67PMN–0.33PT со сложной структурой доменов ромбоэдрической симметрии. Цель данного расчета — выявить ориентационные зависимости основных параметров керамики, полагая, что она состоит из кристаллитов со стабильной доменной структурой, эффективные параметры которых известны [4].

На рис. 1, *a–c* представлены результаты вычислений компонент диэлектрической проницаемости $\epsilon_{ii}^{*\sigma}$, пьезомодулей d_{ij}^{*E} и упругой податливости s_{ij}^{*E} соответственно в зависимости от угла θ_{\max} . Прежде всего отметим монотонный характер всех зависимостей, что существенно отличает их от аналогичных зависимостей, полученных, например, для керамики BaTiO₃ [11]. В частности, на кривой зависимости d_{33}^{*E} от θ_{\max} для керамики BaTiO₃ наблюдается максимум при $\theta_{\max} \approx 50^\circ$, свидетельствующий о том, что распределение кристаллитов по ориентациям с $\theta_{\max} = 0^\circ$ не является оптимальным. Отметим далее, что существенный рост пьезомодулей (рис. 1, *b*) керамики 0.67PMN–0.33PT начинается уже при достаточно малых углах $\theta_{\max} (< 30^\circ)$. Максимальные пьезоэлектрические коэффициенты показывает предельная текстура с $\theta_{\max} = 0^\circ$, для которой пьезомодули d_{33}^{*E} и d_{31}^{*E} становятся равными соответствующим значениям для монокристалла. Следует также указать на то, что рассматриваемая модель предсказывает изменение знака упругой податливости s_{12}^{*E} (рис. 1, *c*), которая при $\theta_{\max} < 23^\circ$ становится положительной, причем соответствующий поперечный коэффициент Пуассона $-s_{12}^{*E}/s_{11}^{*E}$ при $\theta_{\max} = 0^\circ$ почти достигает значения -0.5 . Такой результат представляется любопытным, поскольку материалы с отрицательным коэффициентом Пуассона неизвестны, хотя их существование теоретически и не запрещено (для изотропных упругих тел, как известно, коэффициент Пуассона может лежать в пределах от -1 до 0.5). Этот результат, по-видимому, может быть достаточно легко проверен экспериментально, поскольку текстуры, в которых это может наблюдаться, вполне реализуемы. Значения всех параметров (за исключением s_{11}^{*E} и s_{12}^{*E}) при $\theta_{\max} \rightarrow 0$ стремятся к значениям соответствующих параметров монокристалла. При этом s_{11}^{*E} и s_{12}^{*E} принимают некоторые усредненные значения, так как при $\theta_{\max} = 0$ сохраняется разориентация кристаллитов в плоскости, перпендикулярной вектору макроскопической поляризации.

Можно заключить, что полученные результаты (при $\theta_{\max} < 30^\circ$) достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными для текстурированной керамики [9,10], демонстрируя столь же высокие значения диэлектрической проницаемости и пьезомодулей. Вместе с тем сравнение результатов расчета при $\theta_{\max} = 90^\circ$ с экспериментальными данными, например [9], для нетекстурированной керамики 0.67PMN–0.33PT показывает, что расчетные значения ($\epsilon_{33}^{*\sigma}/\epsilon_0 = 1519, d_{31}^{*E} = -42$ pC/N, $d_{33}^{*E} = 121$ pC/N) существенно ниже экспериментальных ($\epsilon_{33}^{*\sigma}/\epsilon_0 \sim 2000, d_{31}^{*E} = -211$ pC/N, $d_{33}^{*E} = 450$ pC/N). Хотя необходимо заметить, что имеет место значительный

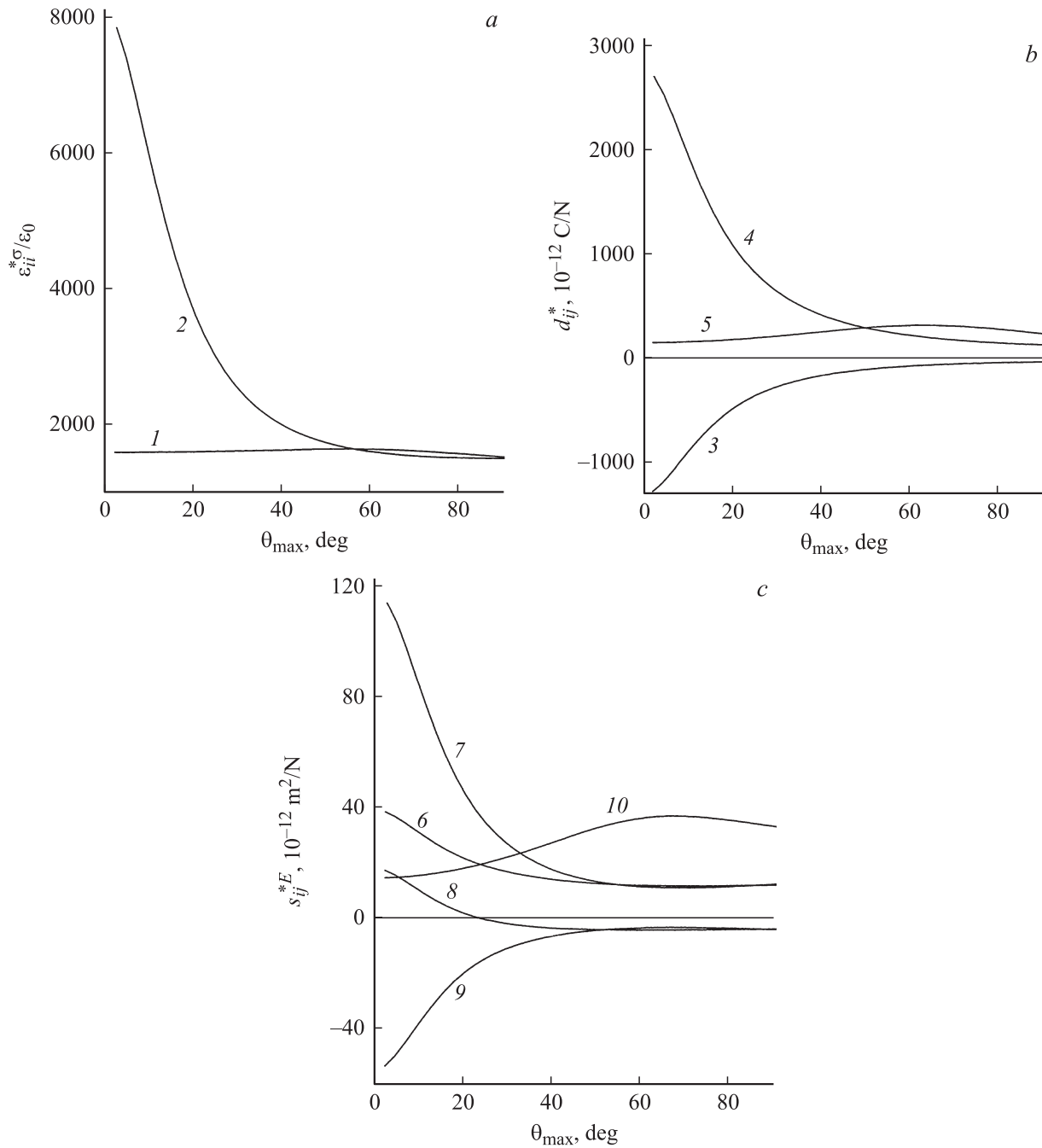


Рис. 1. Зависимости эффективных диэлектрических (а), пьезоэлектрических (b) и упругих (c) параметров пьезокерамики 0.67PMN–0.33PT от угла θ_{\max} , характеризующего распределение кристаллитов по ориентациям. 1 — $\epsilon_{11}^{*\sigma}$, 2 — $\epsilon_{33}^{*\sigma}$, 3 — d_{31}^* , 4 — d_{33}^* , 5 — d_{15}^* , 6 — s_{11}^{*E} , 7 — s_{33}^{*E} , 8 — s_{12}^{*E} , 9 — s_{13}^{*E} , 10 — s_{44}^{*E} .

разброс в экспериментальных данных для керамики 0.67PMN–0.33PT и близких составов, полученных различными авторами. Кроме того, существенно различаются значения пьезомодулей, измеренных разными методами [9].

Нами также проведены измерения основных параметров для керамики состава 0.67PMN–0.33PT. Образцы в виде дисков диаметром 10 mm и толщиной 1 mm были приготовлены по обычной керамической техноло-

гии с использованием предварительно синтезированного MgNbO_4 [6,7]. Поляризация образцов с воженными серебряными электродами проводилась в полисилоксановой жидкости при температуре 110°C и напряженности постоянного электрического поля 40 kV/cm в течение 10 min с последующим охлаждением под полем до комнатной температуры. Диэлектрическая проницаемость определялась на частоте 1 kHz с помощью измерителя иммитанса E7-20. Измерения пьезомоду-

ля d_{31}^* проводились стандартным методом резонанса-антирезонанса, а пьезомодуля d_{33}^* — квазистатическим методом в режиме прямого пьезоэффекта. В результате были получены следующие значения параметров: $\epsilon_{33}^{*\sigma}/\epsilon_0 = 1970$, $d_{31}^* = -130$ pC/N, $d_{33}^* = 390$ pC/N. Они находятся в пределах разброса экспериментальных данных для керамики состава 0.67PMN–0.33PT [6–9,16–18].

Моделирование процесса поляризации керамики с хаотичным распределением кристаллитов является сложной задачей. Как отмечалось выше, кристаллы PMN–PT, ориентированные в направлении [001] и [111], ведут себя в процессе поляризации совершенно по-разному. В хаотичной керамике направление поляризации кристаллита может быть произвольным. В результате мы получаем набор кристаллитов, которые существенно отличаются друг от друга по своим свойствам (в частности, даже по макроскопической симметрии). Для иллюстрации сказанного рассмотрим еще одну модель поляризованной хаотичной керамики 0.67PMN–0.33PT.

Будем полагать, что: 1) до поляризации кристаллографические оси доменов полностью разупорядочены и равномерно распределены по всей сфере ориентаций; 2) кристаллиты имеют полидоменную структуру, причем в каждом кристаллите присутствуют все восемь типов доменов (ромбоэдрическая фаза, поляризация в доменах направлена вдоль одной из объемных диагоналей куба); 3) процесс поляризации обусловлен только 180° (бездеформационными) переключениями, так что после поляризации в каждом кристаллите остаются только четыре типа доменов.

Выберем систему координат, связанную с кристаллитом так, чтобы ее оси x , y и z были направлены вдоль ребер куба [100], [010] и [001] соответственно. Компоненты четырех дипольных моментов (соответствующих различным доменам) в этой системе координат можно записать в виде

$$\begin{aligned} P_i^{(1)} &= \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}} \right) P, \\ P_i^{(2)} &= \left(-\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}} \right) P, \\ P_i^{(3)} &= \left(-\frac{1}{\sqrt{3}}, -\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}} \right) P, \\ P_i^{(4)} &= \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}} \right) P, \end{aligned} \quad (6)$$

где P — модуль поляризации в домене. Еще четыре типа доменов получаются из (6) изменением знаков, т. е.

$$\begin{aligned} P_i^{(5)} &= -P_i^{(1)}, & P_i^{(6)} &= -P_i^{(2)}, \\ P_i^{(7)} &= -P_i^{(3)}, & P_i^{(8)} &= -P_i^{(4)}. \end{aligned} \quad (7)$$

Выберем систему координат, связанную с керамикой так, чтобы ось Z в этой системе совпадала с направлением поля. С использованием (4), (5) проекция

векторов (6) на направление поля можно записать в виде

$$\begin{aligned} P_3'^{(1)} &= -(\sin \theta \cos \psi + \sin \theta \sin \psi + \cos \theta) \frac{P}{\sqrt{3}}, \\ P_3'^{(2)} &= (\sin \theta \cos \psi + \sin \theta \sin \psi + \cos \theta) \frac{P}{\sqrt{3}}, \\ P_3'^{(3)} &= (\sin \theta \cos \psi - \sin \theta \sin \psi + \cos \theta) \frac{P}{\sqrt{3}}, \\ P_3'^{(4)} &= (-\sin \theta \cos \psi - \sin \theta \sin \psi + \cos \theta) \frac{P}{\sqrt{3}}. \end{aligned} \quad (8)$$

Проекции остальных четырех векторов получаются с учетом (7). Условием выбора четырех векторов (из восьми), которые остаются после поляризации, будет требование, чтобы проекции векторов на направление поля были положительными. Отсюда имеем восемь неравенств

$$\begin{aligned} -\sin \theta \cos \psi + \sin \theta \sin \psi + \cos \theta &> 0, \\ \sin \theta \cos \psi + \sin \theta \sin \psi + \cos \theta &> 0, \\ \sin \theta \cos \psi - \sin \theta \sin \psi + \cos \theta &> 0, \\ -\sin \theta \cos \psi - \sin \theta \sin \psi + \cos \theta &> 0, \\ -\sin \theta \cos \psi + \sin \theta \sin \psi + \cos \theta &< 0, \\ \sin \theta \cos \psi + \sin \theta \sin \psi + \cos \theta &< 0, \\ \sin \theta \cos \psi - \sin \theta \sin \psi + \cos \theta &< 0, \\ -\sin \theta \cos \psi - \sin \theta \sin \psi + \cos \theta &< 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Результат анализа этих неравенств (в минимальной области изменения углов θ , ψ , связанной с симметрией

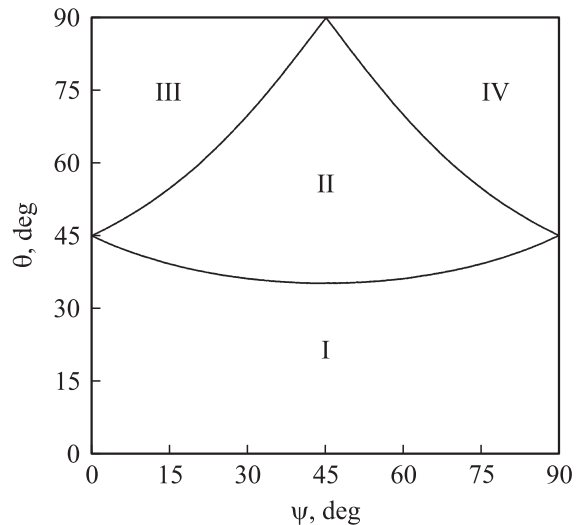


Рис. 2. Диаграмма распределения кристаллитов по углам θ и ψ , характеризующим их ориентацию относительно поляризуемого поля в керамике 0.67PMN–0.33PT. В областях I, III, IV формируются кристаллиты со структурой [001]-типа; в области II — кристаллиты со структурой [111]-типа.

Рассчитанные из данных для монокристалла [4,5] величины $\varepsilon_{ij}^{*\sigma}/\varepsilon_0$, d_{ij}^* (10^{-12} C/N) и s_{ij}^{*E} (10^{-12} m²/N) нетекстурированной керамики 0.67PMN–0.33PT.

$\varepsilon_{11}^{*\sigma}/\varepsilon_0$	$\varepsilon_{33}^{*\sigma}/\varepsilon_0$	d_{31}^*	d_{33}^*	d_{15}^*	s_{11}^{*E}	s_{12}^{*E}	s_{13}^{*E}	s_{33}^{*E}	s_{44}^{*E}
1190	1338	-115	267	330	11.4	-3.19	-4.65	12.8	41.4

задачи) представлен на рис. 2. Области I, III и IV на рисунке соответствуют реализации доменной структуры кристаллитов со средним дипольным моментом, ориентированным вдоль одного из ребер куба в направлениях [001], [-100] и [010] соответственно (структура [001]-типа на рис. 3). Заметим, что с учетом симметрии все кристаллиты из областей III и IV фактически попадают в область I. В области II преимущественно получают структуры со средней поляризацией вдоль объемной диагонали [-111] (структура [111]-типа на рис. 4). Отметим, что в обоих случаях все доменные стенки в кристаллите оказываются заряженными. Видно, что максимальный угол отклонения полярных осей кристаллитов [001]-типа от направления поля не превышает 45°, причем основная часть кристаллитов сосредоточена в пределах угла $\theta < 35^\circ$.

Для полученного выше распределения кристаллитов по ориентациям было проведено вычисление полного набора параметров. В силу симметрии задачи интегрирование по углам θ и ψ достаточно провести в области, представленной на рис. 2. Предполагается, что

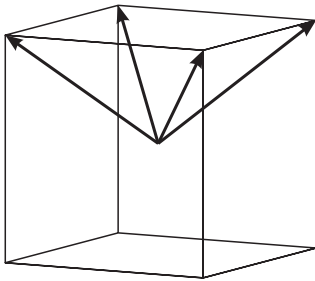


Рис. 3. Схематическое распределение векторов поляризации в кристаллите [001]-типа.

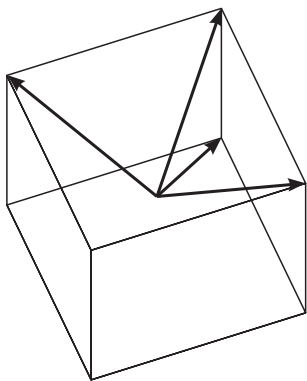


Рис. 4. Схематическое распределение векторов поляризации в кристаллите [111]-типа.

в областях I, III и IV кристаллиты имеют псевдотетрагональную симметрию и характеризуются набором констант [4] (преобразованным к соответствующим системам координат для каждой области). В области II поляризация приводит к монодоменизации кристаллитов (выбирается домен с центральной ориентацией на рис. 4), т.е. они имеют ромбоэдрическую симметрию с набором констант [5], приведенным к соответствующей системе координат. Рассматриваемая модель, очевидно, ближе к ситуации, когда измерения констант керамики проводятся в сильном постоянном поле. Результаты вычислений представлены в таблице.

Как видно из таблицы, значения пьезомодулей увеличиваются более чем в 2 раза, однако все равно остаются заниженными по сравнению с экспериментальными данными. Отметим, что полученные данные противоречат результатам расчетов, проведенных в [19], где, напротив, было получено завышенное значение пьезомодуля d_{31}^* (-630 pC/N). Методика, по которой проводились вычисления, авторами [19] не обсуждаются. По-видимому, в этих вычислениях не учитывалось пьезоэлектрическое взаимодействие между кристаллитами.

4. Заключение

Проведенные вычисления показывают, что оптимальными пьезоэлектрическими свойствами должна обладать предельная текстура с ориентацией всех кристаллитов вдоль направления [001] исходной кубической ячейки. Для этой текстуры достигаются максимальные значения всех пьезомодулей, которые становятся равными соответствующим значениям для поляризованного вдоль [001] монокристалла.

Расчеты предсказывают, что текстуры с ориентацией кристаллитов в телесных углах $\Omega < 1.84\pi$ должны характеризоваться отрицательным поперечным коэффициентом Пуассона ($-s_{12}^{*E}/s_{11}^{*E}$), который при $\Omega = 0$ достигает значения -0.5. Этот результат представляется любопытным и, по-видимому, может быть проверен экспериментально.

Результаты вычислений диэлектрических и пьезоэлектрических констант достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными для текстурированной керамики PMN–PT [9,10]. В то же время для обычной керамики с хаотическим исходным распределением кристаллитов по ориентациям расчет дает заниженные значения.

Список литературы

- [1] S.E. Park, T.R. Shrout. J. Appl. Phys. **82**, 1804 (1997).
- [2] Z. Yin, H. Luo, P. Wang, G.Xu. Ferroelectrics **229**, 207 (1999).
- [3] S.E. Park, T.R. Shrout. IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control **44**, 1140 (1997).
- [4] R. Zhang, B. Jiang, W. Cao. J. Appl. Phys. **90**, 3471 (2001).
- [5] R. Zhang, B. Jiang, W. Cao. Appl. Phys. Lett. **82**, 787 (2003).
- [6] J. Kelly, M. Leonard, C. Tantigate, A. Safari. J. Am. Ceram. Soc. **80**, 957 (1997).
- [7] S.W. Choi, T.R. Shrout, S.J. Jang, A.S. Bhalla. Ferroelectrics **100**, 29 (1989).
- [8] О.А. Демченко, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко, Е.А. Ярославцева, О.Н. Разумовская. Тр. 9-го Междунар. симп. „Порядок, беспорядок и свойства оксидов“ (ODPO-9). Изд-во РГПУ, Ростов н/Д (2006). Ч. I. С. 131.
- [9] E.M. Sabolsky, S. Trolier-McKinstry, G.L. Messing. J. Appl. Phys. **93**, 4072 (2003).
- [10] G. Messing, S. Trolier-McKinstry, E.M. Sabolsky, C. Duran, S. Kwon, B. Brahmaroutu, P. Park, H. Yilmaz, P.W. Rehrig, K.B. Eitel, E. Suvaci, M. Seabaugh, K.S. Oh. Critical, Rev. Solid State Mater. Sci. **29**, 45 (2004).
- [11] В.И. Алешин. Кристаллография **32**, 422 (1987).
- [12] V.I. Aleshin. J. Appl. Phys. **88**, 3587 (2000).
- [13] Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская. Основы кристаллофизики. Наука, М. (1979). 639 с.
- [14] В.И. Алешин. ЖТФ **77**, 54 (2007).
- [15] А.Г. Фокин. УФН **166**, 1069 (1996).
- [16] M. Pham-Thi, C. Augier, H. Dammak, P. Gaucher. Ultrasonics **44**, 627 (2006).
- [17] N. Zhong, X.-L. Dong, D. Sun, P.-H. Xiang, H. Du. Mater. Res. Bull. **39**, 175 (2004).
- [18] Y.-H. Chen, S. Hirose, D. Viehland, S. Takahashi, K. Uchino. Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 4843 (2000).
- [19] G. Sebald, L. Lebrun, B. Guiffard, D. Guyomar. J. Eur. Ceram. Soc. **25**, 2509 (2005).