

# Гигантское пьезоэлектрическое и диэлектрическое усиление в неупорядоченных гетерогенных системах

© А.В. Турик<sup>\*,\*\*</sup>, А.И. Чернобабов<sup>\*\*</sup>, Г.С. Радченко<sup>\*</sup>, С.А. Турик<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> Ростовский государственный университет,  
344007 Ростов-на-Дону, Россия

<sup>\*\*</sup> Пятигорский государственный технологический университет,  
357500 Пятигорск, Россия

E-mail: turik@phys.rsu.ru

(Поступила в Редакцию 11 мая 2004 г.)

Исследованы эффективные комплексные пьезоэлектрические и диэлектрические константы неупорядоченных гетерогенных систем типа статистических смесей, компоненты которых представляют собой одинаково ориентированные, но беспорядочно расположенные в пространстве частицы сфероидальной формы. Впервые обнаружено, что в таких системах возникает гигантское пьезоэлектрическое усиление, сопровождающееся гигантской релаксацией пьезомодулей и диэлектрической проницаемости. Пьезоэлектрические и диэлектрические спектры значительно отличаются от дебаевских и имеют коул-коуловский характер. Исследовано влияние на рассматриваемые эффекты аспектного отношения сфероидов. Рассмотрены физические механизмы, ответственные за аномалии в поведении пьезомодулей и диэлектрической проницаемости.

В связи с широким применением в современной технике гетерогенных систем (композитов) встает вопрос о возможности получения и использования материалов с очень большими (гигантскими) величинами пьезомодулей  $d^*$  и диэлектрических проницаемостей  $\epsilon^*$ . Перспективным путем реализации такой возможности является использование максвелл-вагнеровской (МВ) релаксации в гетерогенных системах, содержащих компоненты с существенно различающимися пьезомодулями  $d_{ij}$ , диэлектрическими проницаемостями  $\epsilon_i$  и удельными проводимостями  $\gamma_i$ . Таковыми являются композиты со связностью типа 0–3 (по классификации [1]) в виде матрицы, содержащей изолированные включения, и так называемые статистические смеси [2], компоненты которых беспорядочно распределены в пространстве. Однако в настоящее время некоторые проблемы, связанные как с теоретическим описанием, так и с применением таких композитов, остаются малоисследованными и даже неизвестными. В настоящей работе мы рассматриваем пьезоэлектрические и диэлектрические свойства двухкомпонентных статистических смесей со сфероидальной формой частиц.

## 1. Неупорядоченные гетерогенные системы. Теоретическое описание

Гигантское диэлектрическое усиление, обусловленное МВ-релаксацией, неоднократно наблюдалось экспериментально и исследовалось теоретически в упорядоченных (2–2 композиты [3]) и неупорядоченных (двухкомпонентные статистические смеси [4], сегнетокерамики [5,6]) гетерогенных системах с сильно различающимися диэлектрическими проницаемостями ( $\epsilon_1/\epsilon_2 \gg 1$ ) и удельными проводимостями ( $\gamma_1/\gamma_2 \ll 1$ ) компонентов. Значительно меньше изучено гигантское пьезоэлектрическое усиление, описанное только для 2–2 композитов,

состоящих из сегнетоэлектрика с большими величинами пьезомодулей и полимера со специально увеличенной проводимостью [3]. Гигантское пьезоэлектрическое усиление в неупорядоченных гетерогенных материалах в литературе не рассматривалось. В настоящее время не исследован не только физический механизм, но даже сама возможность получения гигантских пьезомодулей в неупорядоченных системах.

Цель настоящей работы — рассмотрение гигантского пьезоэлектрического и диэлектрического усиления в двухкомпонентных неупорядоченных гетерогенных системах типа статистических смесей. Предполагается, что каждый компонент композита состоит из одинаково ориентированных, поляризованных в направлении оси  $c$  включений сфероидальной формы с равным единице (сферы) или со значительно отличающимся от единицы аспектным отношением  $\xi = c/a$  ( $a = b \neq c$  — полуоси сфероида). Для совместного рассмотрения и учета взаимного влияния диэлектрических, пьезоэлектрических, упругих свойств и проводимостей использовался самосогласованный метод эффективной среды [7,8]. В рамках этого метода ранее совместно рассматривались только диэлектрическая проницаемость и проводимость (метод Бруггемана [7,8]) или диэлектрические проницаемости, пьезомодули и упругие податливости (метод Марутакэ [9]). Причем в последнем случае получить аналитические выражения для физических констант гетерогенной системы не удастся, и задачу приходится решать методом итераций.

Учет проводимостей в методе Марутакэ [9] требует использования комплексных диэлектрических проницаемостей  $\epsilon^{(1,2)} = \epsilon_{1,2} - i\gamma_{1,2}/\omega$  как для каждого из компонентов смеси, так и для композита в целом:  $\epsilon^* = \epsilon'^* - i\epsilon''^* = \epsilon'^* - i\gamma^*/\omega$  ( $\omega$  — круговая частота гармонического электрического поля). Это ведет к значительному усложнению используемых материальных

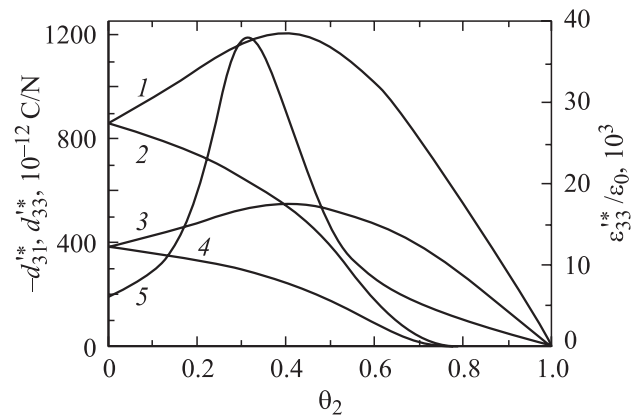
уравнений и расчетных процедур. Для решения поставленной задачи нами разработана специальная программа, позволяющая одновременно рассчитывать величины и частотные зависимости пьезомодулей, диэлектрических проницаемостей, упругих податливостей и проводимостей статистических смесей. Программа позволяет в широких пределах варьировать объемные концентрации  $\theta_i$  и аспектное отношение  $\xi$ , определяющее факторы деполяризации и деформации [10] компонентов смеси сфероидов. В соответствии с методом эффективной среды для каждого сфероида, который считается погруженным в однородную среду с подлежащими определению физическими константами, рассчитываются внутренние электрические поля, индукции, механические напряжения и деформации. Усреднение внутренних полей (индукций) и внутренних напряжений (деформаций) по ансамблю при учете стандартного для метода эффективной среды требования отсутствия полей рассеяния [10] позволяет получить самогласованные уравнения для нахождения пьезомодулей, диэлектрических проницаемостей, упругих податливостей и проводимостей. Уравнения очень громоздкие, решаются методом итераций и здесь не приводятся.

## 2. Результаты и обсуждение

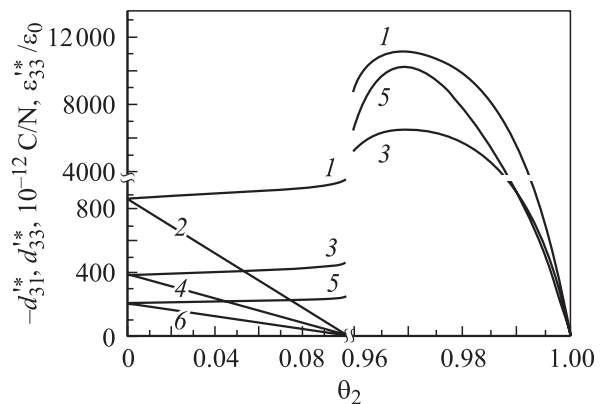
В качестве объекта рассмотрения нами взята статистическая смесь, состоящая из пьезоактивного (поляризованная сегнетомягкая пьезокерамика ПКР-73 [11] с удельной проводимостью  $\gamma_1 = 10^{-13} \Omega^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ) и непьезоактивного (полиэтилен [12] со специально увеличенной проводимостью  $\gamma_2 = 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ) компонентов со сфероидальными частицами, оси  $c$  которых ориентированы в направлении остаточной поляризации пьезокерамики. Физические константы обоих компонентов приведены в таблице. Типичные результаты компьютерных расчетов представлены на рис. 1–3. Поведение  $\varepsilon^*$  мало отличается от полученного по формуле [7] с комплексными диэлектрическими проницаемостями в отсутствие пьезоактивности [13]. Действительная часть комплексной  $\varepsilon_{33}^*$  композита при  $\omega \rightarrow 0$  достигает огромных величин, на порядок и более превосходящих диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon_{33}^0 = 6000$  пьезокерамики ПКР-73, и проходит через максимум вблизи порога перколяции проводимости при объемной концентрации проводящего полимера  $\theta_2 = \theta_{2c} = 1/3$  для сфер и  $\theta_2 = 0.969$  для сплюснутых сфероидов с  $\xi = 0.02$ . Полученный для

Величины упругих податливостей  $s_{ij}^E$  ( $10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ ), пьезомодулей  $d_{ki}$  ( $\text{pC} \cdot \text{N}^{-1}$ ) и диэлектрических проницаемостей  $\varepsilon_{33}^0/\varepsilon_0$  сегнетокерамики ПКР-73 [11] и полиэтилена [12] при  $25^\circ\text{C}$

	$s_{11}^E$	$s_{12}^E$	$s_{13}^E$	$s_{33}^E$	$d_{31}$	$d_{33}$	$\varepsilon_{33}^0/\varepsilon_0$
ПКР-73	17.9	-6.8	-9.6	23.5	-380	860	6000
Полиэтилен	1370	-630	-630	1370	0	0	2.5



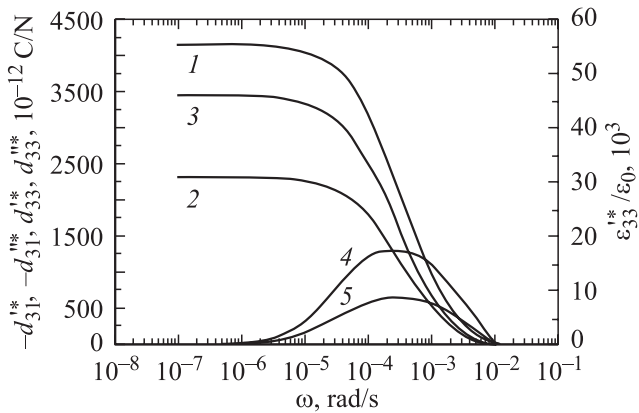
**Рис. 1.** Концентрационная зависимость (квази)статических (1, 3) и высокочастотных (2, 4) пьезомодулей  $d_{33}^*$  (1, 2) и  $-d_{31}^*$  (3, 4) и статической диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{33}^*$  (5) двухкомпонентной статистической смеси ПКР-73—полиэтилен со сферическими частицами.  $c/a = 1$ ,  $\varepsilon_1' = 6000$ ,  $\varepsilon_2' = 2.5$ ,  $\gamma_1 = 10^{-13} \Omega^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ,  $\gamma_2 = 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ .



**Рис. 2.** Концентрационная зависимость (квази)статических (1, 3, 5) и высокочастотных (2, 4, 6) пьезомодулей  $d_{33}^*$  (1, 2) и  $-d_{31}^*$  (3, 4) и диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{33}^*/30\varepsilon_0$  (5, 6) двухкомпонентной статистической смеси ПКР-73—полиэтилен со сфероидальными частицами.  $c/a = 0.02$ ,  $\varepsilon_1' = 6000$ ,  $\varepsilon_2' = 2.5$ ,  $\gamma_1 = 10^{-13} \Omega^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ,  $\gamma_2 = 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ .

сфер результат был известен ранее [4], результат для сфероидов получен впервые. Ход высокочастотной (при  $\omega \rightarrow \infty$ ) диэлектрической проницаемости, монотонно уменьшающейся с ростом  $\theta_2$ , показан на рис. 2 для сплюснутых сфероидов.

Значительно более интересным и в известной мере неожиданным оказалось поведение (квази)статических (при  $\omega \rightarrow 0$ ) пьезомодулей  $d_{33}^*$  и  $-d_{31}^*$ . Их действительные части в случае сферических включений проходят через размытые максимумы при  $\theta_2$ , близких, но несколько превышающих  $\theta_{2c} = 1/3$  для сфер. В то же время для сплюснутых сфероидов вблизи  $\theta_{2c} = 0.969$  достигаются гигантские величины эффективных пьезомодулей  $d_{33}^*$  и  $-d_{331}^*$ , на порядок и более превосходящие соответствующие величины пьезомодулей сегнетокерамики ПКР-73.



**Рис. 3.** Частотная зависимость действительных (1, 2, 3) и мнимых (4, 5) частей пьезомодулей  $d_{33}^*$  (1, 4),  $-d_{31}^*$  (2, 5) и диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{33}^*$  (3) двухкомпонентной статистической смеси ПКР-73 ( $\theta_1 = 0.15$ )–полиэтилен ( $\theta_2 = 0.85$ ) со сфероидальными частицами.  $c/a = 0.02$ ,  $\varepsilon'_1 = 6000$ ,  $\varepsilon'_2 = 2.5$ ,  $\gamma_1 = 10^{-13} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $\gamma_2 = 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ .

Высокочастотные (при  $\omega \rightarrow \infty$ ) пьезомодули  $d_{33}^*$  и  $-d_{31}^*$  монотонно уменьшаются с ростом  $\theta_2$  и обращаются в нуль при концентрации  $\theta_2$ , соответствующей порогу перколяции высокочастотной ( $\omega \rightarrow \infty$ ) диэлектрической проницаемости. Что касается диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{11}^*$  и пьезомодуля  $d_{15}^*$  статистической смеси, то их поведение в случае сферических частиц количественно мало, а качественно совсем не отличается от поведения  $\varepsilon_{33}^*$  и пьезомодуля  $d_{33}^*$  на рис. 1. Понятно также, что в случае частиц сфероидальной формы с малым аспектным отношением  $\xi = 0.02$  (рис. 2) имеет место резко выраженная анизотропия пьезоэлектрических и диэлектрических свойств композита, проявляющаяся в том, что (квази)статические  $\varepsilon_{11}^*$  и  $d_{15}^*$  с ростом  $\theta_2$  очень быстро уменьшаются и практически исчезают уже при  $\theta_2 \approx 0.1$ .

Переходя к обсуждению природы гигантского диэлектрического и гигантского пьезоэлектрического усиления, отметим, что физический механизм расходимости статической диэлектрической проницаемости известен. Он связан с образованием на пороге перколяции  $\theta_{2c}$  бесконечного проводящего кластера из близкорасположенных частиц с большой проводимостью, на границах которых происходит накопление электрического заряда (МВ-поляризация, связанная с МВ-релаксацией). При этом толщина непроводящих (или слабопроводящих) слоев между проводящими частицами близка к нулю, и реализуется ситуация, подобная наблюдаемой в слоистых структурах [14].

Физический механизм возникновения гигантских пьезомодулей отличается от описанного выше и связан с особенностями пьезоэффекта в гетерогенных системах. Как показано в [3,14], в случае 2–2 композита основной вклад в гигантское пьезоэлектрическое усиление вносят члены, пропорциональные  $(\gamma_1 d_{31}^{(2)} - \gamma_2 d_{31}^{(1)})$ , т.е. огромный

поперечный пьезоэлектрический отклик. Он обусловлен индуцированием внешним электрическим полем  $E_3^*$  внутренних электрических полей  $E_3^{(1)} \rightarrow \infty$  (в случае  $\gamma_1/\gamma_2 \ll 1$ ) и больших внутренних механических напряжений  $\sigma_1^{(1)} = \sigma_1^{(2)}$ , что достигается при малой толщине  $\theta_1 \rightarrow 0$  пьезоактивного слоя.

Описанный механизм гигантского пьезоэлектрического усиления, как видно из рис. 2, имеет место и в неупорядоченных гетерогенных системах со сфероидальными частицами. Для получения огромных пьезомодулей  $d_{33}^*$  и  $-d_{31}^*$  требуется большая концентрация полимера с повышенной проводимостью, что благоприятствует возникновению очень больших полей  $E_3^{(1)}$  внутри пьезоактивного компонента. Очевидно также, что большие  $E_3^{(1)}$  в неупорядоченных системах должны возникать вблизи порога перколяции, когда очень тонкие пластины пьезоактивного компонента с малой проводимостью расположены между толстыми слоями полимера с повышенной проводимостью. По мере увеличения аспектного отношения  $\xi = c/a$  фактор деполяризации сфероидов уменьшается, порог перколяции проводимости смещается в сторону меньших  $\theta_2$  (рис. 1 и 2) и одновременно значительно уменьшаются поля  $E_3^{(1)}$  и связанные с ними механические напряжения  $\sigma_1^{(1)} = \sigma_1^{(2)}$ . Действительно, при  $\gamma_1/\gamma_2 \ll 1$  и  $\theta_2 \approx \theta_{2c}$   $E_3^{(1)}/E_3^* \rightarrow \infty$  в случае  $\xi \rightarrow 0$ , тогда как при  $\xi \rightarrow 1$   $E_3^{(1)}/E_3^* \rightarrow 3/2$  [2,7,8]. В последнем случае резко ослабляется поперечный пьезоэлектрический отклик, что ведет к значительному уменьшению квазистатических пьезомодулей композита вблизи порога перколяции. Поэтому для сфер вместо острых и высоких максимумов  $d_{33}^*$  и  $-d_{31}^*$  наблюдается размытые максимумы, т.е. можно говорить о платообразном характере зависимостей квазистатических пьезомодулей от  $\theta_2$  в широком интервале концентраций проводящего компонента  $0 < \theta_2 < 0.7$ . Качественно иной характер зависимостей от  $\theta_2$  высокочастотных пьезомодулей и диэлектрических проницаемостей композитов обусловлен тем, что на высоких частотах распределение внутренних электрических полей определяется компонентами тензора диэлектрических проницаемостей и имеет место монотонное убывание  $d^*$  и  $\varepsilon^*$  и их исчезновение при  $\theta_2$ , соответствующей порогу перколяции диэлектрической проницаемости [7,8].

Как видно из рис. 1–3, гигантское пьезоэлектрическое и диэлектрическое усиление должно сопровождаться гигантскими релаксациями пьезомодулей и диэлектрической проницаемости. Глубина этих релаксаций минимальна при малых концентрациях ( $\theta_2 \rightarrow 0$ ) полимера и максимальна вблизи порога перколяции  $\theta_{2c}$ . Как диэлектрическая, так и пьезоэлектрические релаксации имеют недебаевский характер, что обусловлено широким распределением (особенно вблизи порога перколяции) времен релаксации. Причина недебаевского характера спектров очевидна: физические константы эффективной среды, в которую погружены хаотически распределен-

ные сферы или сфероиды первого и второго компонентов смеси, зависят от частоты  $\omega$  электрического поля.

Спектры пьезомодулей  $d_{33}^*$  и  $-d_{31}^*$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{33}^*$ , показанные на рис. 3, могут быть аппроксимированы формулой Коула–Коула [15], которая, например, для  $\epsilon_{33}^*$  имеет вид

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}},$$

где  $\epsilon_s$  и  $\epsilon_\infty$  — соответственно статическая ( $\omega\tau \ll 1$ ) и высокочастотная ( $\omega\tau \gg 1$ ) диэлектрические проницаемости. Среднее время релаксации  $\tau$  и параметр Коула–Коула  $\alpha$  сильно зависят от соотношения объемных концентраций компонентов смеси и особенно велики вблизи порога перколяции проводимости ( $\alpha = 0.3-0.4$  при  $\theta \approx \theta_{2c}$ ). Средняя частота релаксации  $\omega_r = 1/\tau$  очень чувствительна к отношениям  $\gamma_1/\gamma_2$ ,  $\xi = c/a$  и  $\theta_1/\theta_2$  и при их изменении может меняться на несколько порядков.

Впервые установлено, что для статистической смеси частиц сферической формы имеет место большое (на порядок и более) различие средних времен релаксации  $\tau_e$  диэлектрической проницаемости с одной стороны и  $\tau_d$  и  $\tau_s$  пьезомодулей и констант упругости с другой стороны:  $\tau_e \gg \tau_d = \tau_s$ . Этот результат свидетельствует об очень медленном накоплении свободных зарядов и более быстром протекании механических (связанных с изменениями напряжений (деформаций)) процессов. Для сильно сжатых сфероидов различие  $\tau_e$  и  $\tau_d$  нивелируется (рис. 3), так как большие внутренние механические напряжения устанавливаются медленнее. Огромные квазистатические (при  $\omega = 10^{-7}-10^{-5}$  rad/s) величины диэлектрической проницаемости и пьезомодулей композита релаксируют на частотах  $\omega = 10^4-10^{-3}$  rad/s и при  $\omega > 10^{-2}$  rad/s составляют всего несколько единиц.

Гигантское пьезоэлектрическое усиление в инфранизкочастотном диапазоне необходимо учитывать при конструировании устройств с гетерогенными пьезоактивными элементами. Проведенное рассмотрение показывает, что пьезоэлемент, используемый в качестве сенсора, может иметь значительно большие пьезомодули, чем тот же материал, используемый в актуаторе.

## Список литературы

- [1] R.E. Newnham, D.P. Skinner, L.E. Cross. *Mat. Res. Bull.* **13**, 5, 525 (1978).
- [2] В.И. Оделевский. *ЖТФ* **21**, 6, 678 (1951).
- [3] Г.С. Радченко, А.В. Турик. *ФТТ* **45**, 9, 1676 (2003).
- [4] A.L. Efros, B.I. Shklovskii. *Phys. Stat. Sol. (b)* **76**, 2, 475 (1976).
- [5] V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Weihnacht. *ФТТ* **44**, 11, 1948 (2002).
- [6] P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A.V. Pronin, A. Ritus, A.A. Volkov, A. Loidl. *Phys. Rev. B* **66**, 5, 052105 (2002).
- [7] D.A.G. Bruggeman. *Ann. Phys.* **24**, 5, 636 (1935).
- [8] J.A. Reynolds, J.M. Hough. *Proc. Phys. Soc.* **70**, 452 B, 769 (1957).
- [9] M. Marutake. *J. Phys. Soc. Jap.* **11**, 8, 807 (1956).
- [10] А.П. Виноградов. *Электродинамика композитных материалов*. М. (2001). 208 с.
- [11] А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, С.И. Дудкина. *Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Оптимизация поиска*. Пайк, Ростов н/Д (1995). 96 с.
- [12] F. Levassort, M. Lethiecq, C. Millar, L. Pourcelot. *Trans. Ultrason. Ferrorel. Freq. Control.* **45**, 6, 1497 (1998).
- [13] А.В. Турик, Г.С. Радченко. *Изв. вузов (Сев.-Кавк. регион). Техн. науки. Спец. вып.*, 100 (2004).
- [14] A.V. Turik, G.S. Radchenko. *J. Phys. D* **35**, 11, 1188 (2002).
- [15] В. Браун. *Диэлектрики*, ИЛ, М. (1961). 328 с.