

05;12;08

Эффективные электромеханические свойства сегнетопьезоактивных композитов „кристалл–керамика“ на основе $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$

© В.Ю. Тополов, С.В. Глушанин

Ростовский государственный университет
E-mail: topolov@phys.rnd.runnet.ru

Поступило в Редакцию 12 сентября 2001 г.

На основе предложенных моделей впервые определены эффективные электромеханические свойства сегнетопьезоактивных композитов „монокристалл–керамика“ и „поликристалл–керамика“. Интерпретированы особенности концентрационных зависимостей четырех типов пьезоэлектрических коэффициентов — e_{3j}^* , d_{3j}^* , g_{3j}^* и h_{3j}^* , а также обоснованы преимущества новых композитов по сравнению с известными сегнетопьезокерамиками типа PbTiO_3 . Показано, что среди пьезокоэффициентов наиболее чувствительными к изменению параметров системы являются e_{3j}^* , а также выяснены некоторые причины такой чувствительности.

Сегнетопьезоактивные композиты „кристалл–керамика“ (СККК) привлекают внимание исследователей по ряду причин. Во-первых, авторами [1] недавно описаны особенности синтеза и микроструктуры СККК на основе $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ с $x \approx 0.24$ — материала, состоящего из компонентов со структурой типа перовскита. Во-вторых, в отличие от исследованных композитов „керамика–полимер“ [2] СККК содержат компоненты, электромеханические константы которых соизмеримы по величине. В-третьих, в литературе отсутствуют экспериментальные данные по пьезоэлектрическим и другим свойствам СККК, которые могут быть важными для практических применений. Цель настоящей работы — моделирование эффективных электромеханических свойств СККК на основе $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ и определение преимуществ данных материалов по сравнению с сегнетопьезокерамическими (СПК).

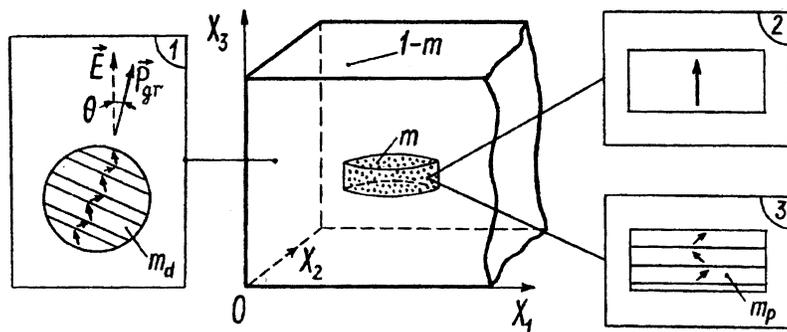


Рис. 1. Схематическое изображение СККК: 1 — матрица состоит из сферических кристаллитов, разбитых на 90° -ные домены, векторы спонтанной поляризации \mathbf{P}_{dj} которых показаны стрелками; 2, 3 — кристаллическое включение в виде тонкого монодоменного (вставка 2) или полидоменного (вставка 3) диска; векторы спонтанной поляризации \mathbf{P}_{sk} доменов во включениях показаны стрелками. m — объемная концентрация кристаллических включений; $1 - m$ — объемная концентрация окружающей их матрицы; m_d — объемная концентрация 90° -ных доменов, векторы \mathbf{P}_{dj} которых образуют меньший угол с осью OX_3 ; m_p — объемная концентрация доменов, характеризующихся положительными проекциями векторов \mathbf{P}_{sk} на ось OX_1 ; $\theta = (\mathbf{P}_{s1}, \hat{OX}_3)$ — угол ориентации вектора спонтанной поляризации $\mathbf{P}_{gr} = m_d P_{d1} + (1 - m_d) P_{d2}$ отдельного кристаллита относительно направления поляризующего поля $\mathbf{E} \parallel OX_3$.

Предполагается, что рассматриваемый СККК (рис. 1) поляризован электрическим полем $\mathbf{E} \parallel OX_3$ и содержит систему моно- или полидоменных включений, имеющих форму тонкого диска с вектором нормали, параллельным OX_3 . При наличии таких включений достигается значительная релаксация внутренних механических напряжений, связанных, например, с различием упругих свойств компонентов [3], со взаимодействием компонентов в процессе горячего прессования [1] и после него, а также с движением границ между компонентами [1]. 90° -ные доменные стенки внутри кристаллитов СПК и включений (см. вставки 1, 3 на рис. 1) считаются практически неподвижными (как это установлено экспериментально для тетрагональных СПК составов на основе PbTiO_3 [4]) и не дающими вклада в электромеханические

константы компонентов. Векторы \mathbf{P}_{gr} полидоменных кристаллитов СПК ориентированы так, что $0 \leq \theta \leq \theta_m$ (см. вставку 1 на рис. 1), где θ_m — наибольший угол между \mathbf{P}_{gr} и \mathbf{E} при учете 180° - и 90° -ных переориентаций доменов в тетрагональной фазе, причем $\theta_m = \arcsin[(2/3)^{1/2}] \approx 55^\circ$ при $m_d = 1$ [5] или $\theta_m = 45^\circ$ при $0.5 \leq m_d < 1$ [6]. В дальнейшем в соответствии с [6] будем характеризовать остаточную поляризацию СПК углом $\theta' = 180^\circ - \theta_m$.

Электромеханические константы полидоменных областей (см. вставки 1,3 на рис. 1) определяются с помощью процедуры усреднения [7,8], а полученные константы усредняются по методу эффективной среды [9,10], что дает в итоге полный набор упругих, пьезо- и диэлектрических констант СПК. Наборы констант СПК матрицы и кристаллического включения используются для определения электромеханических свойств СККК с помощью матричного подхода [11]. Этот подход основан на представлениях об эквивалентном эллипсоидальном включении Эшелби [12], а соответствующая процедура усреднения может применяться к композитам, оба компонента которых пьезоактивны. Матрица эффективных констант СККК, определенная методом самосогласования [13,14] с учетом электромеханического взаимодействия компонентов [11], имеет вид

$$\|C^*\| = \|C^{(FC)}\| + m(\|C^{(cr)}\| - \|C^{(FC)}\|) \times [\|I\| + (1 - m)\|S\| \cdot \|C^{(FC)}\|^{-1}(\|C^{(cr)}\| - \|C^{(FC)}\|)]^{-1},$$

где

$$\|C^{(FC)}\| = \begin{pmatrix} \|c^{(FC),E}\| & \|e^{(FC)}\|^T \\ \|e^{(FC)}\| & -\|\varepsilon^{(FC),\xi}\| \end{pmatrix} \text{ и } \|C^{(cr)}\| = \begin{pmatrix} \|c^{(cr),E}\| & \|e^{(cr)}\|^T \\ \|e^{(cr)}\| & -\|\varepsilon^{(cr),\xi}\| \end{pmatrix}$$

— матрицы электромеханических констант СПК и кристалла соответственно; $\|I\|$ — единичная матрица; $\|S\|$ — матрица коэффициентов Эшелби, зависящих от элементов $\|C^{(FC)}\|$ и формы включения [11]; $\|c^E\|$, $\|e\|$ и $\|\varepsilon^\xi\|$ — матрицы модулей упругости, пьезокоэффициентов и диэлектрических проницаемостей соответственно, верхние индексы *, (FC) и (cr) относятся к СККК, СПК и кристаллам соответственно, а T обозначает транспонирование. Для расчетов использовались электромеханические константы монодоменных кристаллов $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$,

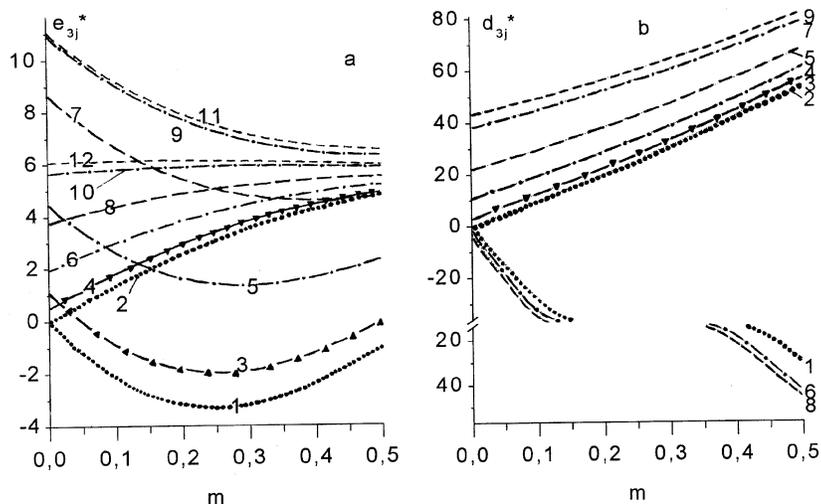


Рис. 2. Расчетные концентрационные и ориентационные зависимости эффективных пьезокоэффициентов e_{3f}^* (в C/m^2), d_{3j}^* (в pC/N), g_{33}^* (в $mV \cdot m/N$) и h_{33}^* (в $10^8 V \cdot m$) СККК-1 (a, b), СККК-2 (c, d) и СККК-3 (c, d) на основе $(Pb_{1-x}Ca_x)TiO_3$: a — $10e_{31}^*$ (кривые 1, 3, 5, 7, 9, 11 построены для $\theta' = 0^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 125^\circ, 135^\circ$ соответственно), e_{33}^* (кривые 2, 4, 6, 8, 10, 12 построены для $\theta' = 0^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 125^\circ, 135^\circ$ соответственно); b — $10d_{31}^*$ (кривые 1, 6, 8 построены для $\theta' = 0^\circ, 125^\circ, 135^\circ$ соответственно), d_{33}^* (кривые 2, 3, 4, 5, 7, 9 построены для $\theta' = 0^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 125^\circ, 135^\circ$ соответственно); c — $10e_{31}^*$ (кривые 1, 3, 5 построены для $m_d = 0.5, 0.7, 0.9$ соответственно), e_{33}^* (кривые 2, 4, 6 построены для $m_d = 0.5, 0.7, 0.9$ соответственно) СККК-2 и $10e_{31}^*$ (кривая 7), $10e_{32}^*$ (кривая 8), e_{33}^* (кривая 9) СККК-3; d — $10d_{31}^*$ (кривые 1, 5 построены для $m_d = 0.5, 0.9$ соответственно), d_{33}^* (кривые 2, 6 построены для $m_d = 0.5, 0.9$ соответственно), g_{33}^* (кривые 3, 7 построены для $m_d = 0.5, 0.9$ соответственно), h_{33}^* (кривые 4, 8 построены для $m_d = 0.5, 0.9$ соответственно) СККК-2 и $10d_{31}^*$ (кривая 9), $10d_{32}^*$ (кривая 10), d_{33}^* (кривая 11), g_{33}^* (кривая 12), h_{33}^* (кривая 13) СККК-3.

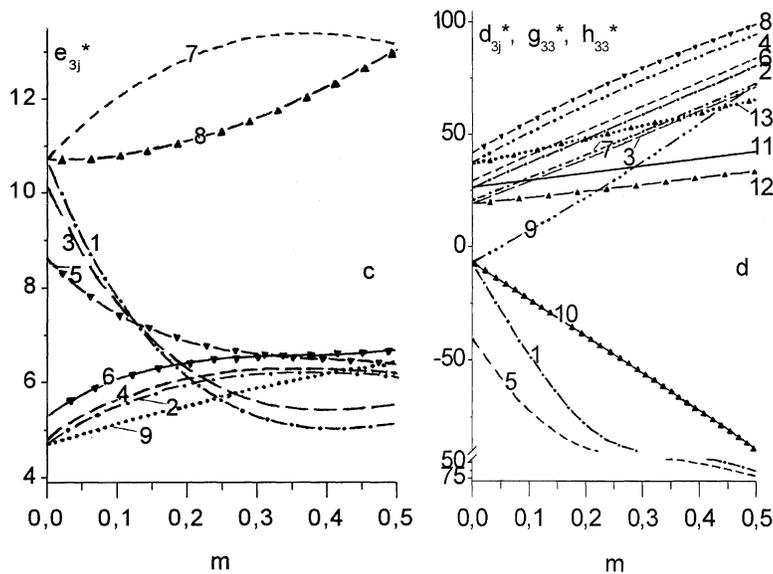


Рис. 2 (продолжение).

соответствующие комнатной температуре¹. На рис. 2 представлены наиболее интересные примеры концентрационных (от m или m_d) и ориентационных (от θ') зависимостей эффективных пьезокоэффициентов e_{3j}^* , $d_{3j}^* = e_{3q}^* s_{qj}^{*E}$, $g_{3j}^* = d_{3j}^* / \varepsilon_{33}^{*\sigma}$ и $h_{3j}^* = e_{3j}^* / \varepsilon_{33}^{*\varepsilon}$, характеризующих отклик СККК вдоль оси поляризации OX_3 . Данные зависимости рассчитаны для композитов „монокристалл ($x = 0$)–СПК ($x = 0, m_d = 0.5$)“ (СККК-1, симметрия 4mm), „монокристалл ($x = 0$)–СПК ($x = 0.24, 0.5 \leq m_d \leq 0.9$)“ (СККК-2, симметрия 4mm) и „полидоменный кристалл ($x = 0.24, m_p = 0.5$)–СПК ($x = 0.24, 0.5 \leq m_d \leq 0.9$)“

¹ Например, оцениваемые по методу [9] для $x = 0.24$ упругие податливости $s_{11}^E = 7.09$, $s_{12}^E = -1.61$, $s_{13}^E = -6.85$, $s_{33}^E = 30.4$, $s_{44}^E = 12.8$, $s_{66}^E = 7.60$ (в 10^{-12} Pa⁻¹), пьезомодули $d_{33}^E = 188$, $d_{31}^E = -40.8$, $d_{15}^E = 68.6$ (в pC/N), диэлектрические проницаемости $\varepsilon_{11}^\sigma / \varepsilon_0 = 213$, $\varepsilon_{33}^\sigma / \varepsilon_0 = 198$. Для $x = 0$ полные наборы s_{jk}^E , d_{pq}^E и ε_{jj}^σ моно- и полидоменного ($m_p = 0.5$) кристаллов, изображенных на вставках 2 и 3 рис. 1, приведены в работе [6]. Переходы $s^E \rightarrow c^E$, $d \rightarrow e$ и $\varepsilon^\sigma \rightarrow \varepsilon^\varepsilon$ осуществляются по известным формулам [15].

(СККК-3, симметрия $mm2$). Во всех перечисленных случаях объемная концентрация m кристаллов, согласно [1], не превышает 0.5. Отметим некоторые особенности полученных зависимостей.

1. Пьезокоэффициенты e_{3j}^* проявляют большую чувствительность к изменениям угла θ' и концентраций m и x , характеризующих включения. Немонотонное поведение $e_{31}^*(m)$ и изменение $\text{sgn}e_{31}^*$ (а следовательно, возможность $e_{33}^*/|e_{31}^*| \rightarrow \infty$) в большой мере связаны с доменно-ориентационными процессами в кристаллитах (рис. 2, *a*) или с доменной структурой включений (рис. 2, *c*). С ростом θ' и остаточной поляризации СПК заметно изменяются упругие податливости $s_{pq}^{(FC),E}$ и пьезомодули $d_{pq}^{(FC)}$, играющие важную роль в формировании зависимостей $e_{3j}^*(m)$. В противоположность этому, рост m_d не приводит к значительным изменениям $s_{pq}^{(FC),E}$, $d_{pq}^{(FC)}$ и $e_{3j}^*(m)$ (ср., например, кривые 2, 4, 6 на рис. 2, *c*). Уникальный случай возрастания всех $e_{3j}^* > 0$ ($j = 1; 2; 3$) в широком интервале m представлен кривыми 7–9 на рис. 2, *c*. В отличие же от СККК у подавляющего большинства перовскитовых СПК $e_{31}^{(FC)} = e_{32}^{(FC)} < 0$, а $e_{33}^{(FC)} > 0$ [16].

2. Концентрационные зависимости $d_{3j}^*(m)$, $g_{33}^*(m)$ и $h_{33}^*(m)$ являются монотонными (рис. 2, *b, d*) для различных СККК. Приблизительно равные производные $[d_{3j}^*(m)]'$ (ср., например, наклоны кривых 1, 6, 8 или 2–5, 7, 9 на рис. 2, *b*) свидетельствуют о существенном влиянии пьезомодулей $d_{3j}^{(cr)}(m)$ кристалла на $d_{3j}^*(m)$ СККК при различных θ' . Это, в частности, связано с экспериментально установленными большой анизотропией $d_{33}^{(FC)}/d_{31}^{(FC)}$ СПК с $x \approx 0.24$ [17,18] и знакопеременным поведением $d_{31}^{(FC)}(E)$ СПК на основе $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ [18,19] (рассчитана также аналогичная зависимость $d_{31}^{(FC)}(\theta')$ для $x = 0$ [10]). Поэтому введение кристаллитов в СПК матрицу приводит к $d_{31}^* \approx md_{31}^{(cr)}$ и достаточно медленному возрастанию $d_{33}^*(m)$, что в итоге заметно снижает анизотропию d_{3j}^* . Дополнительно укажем, что для СККК-3 в широком интервале m справедливо условие $\text{sgn}d_{33}^* = \text{sgn}d_{31}^* = -\text{sgn}d_{32}^* > 0$ (см. кривые 9–11 на рис. 2, *d*), имеющее тесную связь с необычным для полидоменных кристаллов соотношением $d_{31}^{(cr)} \approx -d_{32}^{(cr)}$ ($x = 0$) [6].

3. Изменения $g_{33}^*(m)$ и $h_{33}^*(m)$ в достаточно широких пределах объясняются главным образом различием диэлектрических проницаемостей $\varepsilon_{kk}^{(cr),\sigma}$ и $\varepsilon_{kk}^{(FC),\sigma}$. Вместе с тем варьирование объемной концентрации 90°-ных доменов в кристаллитах СПК в интервале $0.5 \leq m_d \leq 0.9$, при-

водящее к слабым (до 3% согласно оценкам по методу [9]) изменениям $\varepsilon_{kk}^{(FC),\sigma}$, практически не влияет на $g_{3j}^*(m)$ и $h_{3j}^*(m)$ СККК-2. Различие молярной концентрации x компонентов вызывает заметное увеличение g_{33}^* и h_{33}^* . Например, расчетные значения g_{33}^* и h_{33}^* СККК-2 (см. кривые 3, 7 и 4, 8 на рис. 2, d) при $m \approx 0.5$ превышают экспериментальные $g_{33}^{(FC)}$ и $h_{33}^{(FC)}$ СПК модифицированного PbTiO_3 [16] примерно в 2.2 и 1.9 раз соответственно.

Таким образом, сделан первый шаг на пути теоретических исследований физических свойств СККК как нового класса функциональных материалов. Даже при весьма ограниченном объеме экспериментальных данных можно утверждать, что СККК являются материалами, перспективными вследствие высоких значений $e_{33}^*/|e_{31}^*|$, $d_{33}^*/|d_{31}^*|$, g_{33}^* , h_{33}^* и достижения $e_{3j}^* > 0$ при $j = 1; 2; 3$. Приведенные выше примеры концентрационных (m, m_d) и ориентационных (θ') зависимостей пьезокоэффициентов и сравнение этих зависимостей с некоторыми экспериментальными данными по родственным СПК, несомненно, свидетельствуют об оригинальности пьезоэлектрического отклика СККК на основе $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$.

Авторы выражают признательность Е.С. Цихоцкому и В.В. Еремкину за полезную дискуссию по вопросам экспериментального исследования микроструктуры СККК и доменной структуры компонентов.

Список литературы

- [1] Смотраков В.Г., Еремкин В.В., Алешин В.А., Цихоцкий Е.С. // Изв. РАН. Сер. физ. 2000. Т. 64. № 6. С. 1220–1223.
- [2] Глушанин С.В., Тополов В.Ю. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 15. С. 15–21.
- [3] Mura T. Micromechanics of defects in solids. Dordrecht: Martins Nijhoff Publ., 1987. 578 p.
- [4] Феров А.Д., Кулешов В.В., Дудкевич В.П., Фесенко Е.Г. // ЖТФ. 1980. Т. 50. В. 3. С. 621–623.
- [5] Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Рига: Зинатне, 1971. 227 с.
- [6] Turik A.V., Topolov V.Yu., Aleshin V.I. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2000. V. 33. N 6. P. 738–743.
- [7] Турик А.В. // ФТТ. 1970. Т. 12. В. 3. С. 892–899.
- [8] Аксакава Е., Farnell G.W. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. N 9. P. 4469–4473.

- [9] *Тополов В.Ю., Турик А.В., Чернобабов А.И.* // Кристаллография. 1994 Т. 39. № 5. С. 884–888.
- [10] *Turik A.V., Topolov V.Yu.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1997. V. 30. N 11. P. 1544–1549.
- [11] *Wu T.-L., Huang J.H.* // Internat. J. Solids a. Struct. 2000. V. 37. N 21. P. 2981–3009.
- [12] *Эшелби Дж.* Континуальная теория дислокаций / Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 247 с.
- [13] *Mori T., Tanaka K.* // Acta Metall. 1973. V. 21. N 5. P. 571–574.
- [14] *Dunn M.* // J. Appl. Phys. 1995. V. 78. N 3. P. 1533–1541.
- [15] *Желудев И.С.* Физика кристаллических диэлектриков. М.: Наука, 1968. 464 с.
- [16] *Landolt-Börnstein.* Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik. Neue Serie. Gr. III. Bd. 18. Berlin etc.: Springer-Verlag, 1984. 559 p.; Bd. 28. Berlin etc.: Springer-Verlag, 1990. 833 p.
- [17] *Ichinose N., Fuse Y., Yamada Y., Sato R.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1989. V. 28. Suppl. 28–2. P. 87–90.
- [18] *Гориш А.В., Дудкевич В.П., Куприянов М.Ф., Панич А.Е., Турик А.В.* Пьезоэлектрическое приборостроение. Т. 1. Физика сегнетоэлектрической керамики / Под ред. А.В. Гориша. М.: ИПРЖР, 1999. 368 с.
- [19] *Datjanovic D., Gururaja T.R., Jang S.J., Cross L.E.* // ISAF'86: Proc. 6th IEEE Internat. Symp. Applications of Ferroelectrics, Bethlehem, PA, 8–10 June, 1986. New York, NY, 1986. P. 344–347.