

05;12

## Пьезоэлектрические свойства ориентированных $Z'$ -срезов сегнетокерамики типа ЦТС

© М.Г. Минчина, В.П. Дудкевич

Ростовский государственный университет,  
344091 Ростов-на-Дону, Россия

(Поступило в Редакцию 15 января 1997 г.)

Исследованы пьезоэлектрические и диэлектрические свойства ориентированных  $\beta^\circ Z'$ -срезов ( $\beta = 0, 15, 30, 45, 60^\circ$ ) пьезоэлектрической керамики состава ЦТС-83Г. Предложена статическая модель для случая предельно поляризованной керамики, основанная на условии полной и частичной устойчивости полярных осей с с учетом их неоднородного распределения для  $180^\circ$ - и  $90^\circ$ -ных переориентаций доменов. Установлено, что пьезокерамика состава ЦТС-83Г не обладает анизотропией пьезокоэффициента  $d'_{33}$  при вращении оси  $Z'$ -среза в плоскости  $ZOY$  относительно системы координат  $XYZ$ .

Известно, что пьезоэлектрические свойства сегнетокерамики зависят от ее ориентации относительно главных кристаллофизических осей [1]. Существует ряд пьезоэлектрических кристаллов и текстур группы  $\infty \cdot m$ , у которых пьезокоэффициент  $d_{33}$ , связывающий вектор поляризации, направленный по полярной оси, и продольную деформацию вдоль этой же оси в главной кристаллографической системе координат  $XYZ$ , имеет не максимальное значение [2]. Можно найти новую систему координат  $X'Y'Z'$  (связанную со старой  $XYZ$  определенным образом), в которой пьезокоэффициент  $d'_{33}$  принимает наибольшее значение. Этот эффект, названный анизотропией пьезокоэффициента  $d'_{33}$ , наблюдается в пьезоэлектрических керамиках группы  $4mm$  ( $Pb(Ti_{0.48}Zr_{0.52})O_3$ ,  $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ ,  $PZT$ -2 и др.) и может быть экспериментально определен с помощью ориентированных срезов. Особый интерес представляет твердый раствор состава  $Pb(Ti_{0.48}Zr_{0.52})O_3$ , который в пьезоэлектрическом состоянии кроме анизотропии пьезокоэффициента  $d_{33}$  обладает анизотропией коэффициента жесткости  $C_{11}$  [3].

Настоящая работа посвящена анализу поведения пьезокоэффициента  $d'_{33}$  ориентированных  $Z'$ -срезов относительно главной кристаллофизической системы координат  $XYZ$  твердого раствора ЦТС-83Г (цирконат титаната свинца), близкого по составу к твердому раствору  $Pb(Ti_{0.48}Zr_{0.52})O_3$ , с учетом распределения полярных осей доменов для случая предельно поляризованной керамики.

### Методика эксперимента

Сегнетокерамика состава ЦТС-83Г была получена методом горячего прессования при нагрузке  $90 \text{ kg/cm}^2$ ,  $T = 1100^\circ\text{C}$  и выдержке 5 h в виде блока диаметром 100 mm и высотой 12 mm. Электроды наносили вжиганием серебряной пасты. Блок был наполяризован в силиконовом масле при  $T = 120^\circ\text{C}$  в течение 1 h при  $E = 25 \text{ kV/cm}$ . Из наполяризованного блока при строгом

соблюдении ориентации систем координат  $XYZ$ ,  $X'Y'Z'$  и направления поляризуемого поля  $E$  (рис. 1) были вырезаны с помощью алмазного диска ориентированные  $\beta^\circ Z'$ -срезы ( $\beta = 0, 15, 30, 45$  и  $60^\circ$ ). Для измерения пьезокоэффициентов  $d_{33}$  в квазистатическом режиме из каждого ориентированного  $\beta^\circ Z'$ -среза были вырезаны образцы  $4 \times 4 \times 4 \text{ mm}$ . Для измерения пьезокоэффициентов  $d_{33}$ ,  $d_{31}$  и  $d_{15}$  в динамическом режиме были вырезаны образцы из  $OZ'$ -среза размерами соответственно  $12 \times 2 \times 2$ ,  $12 \times 6 \times 6$ ,  $6 \times 6 \times 0.4 \text{ mm}$ . Электроды наносили на ориентированные поляризованные образцы методом катодного распыления из  $Al + Cr$  при  $T = 80^\circ\text{C}$  в течение 30 min. Диэлектрические измерения проводили на установке МОСТ Е8-2 на частоте 1 kHz.

Для рентгеноструктурного анализа были использованы неполяризованные образцы в виде пластины  $1 \times 1 \times 0.1 \text{ cm}^3$ , предварительно отполированные и отожженные при  $T = 600^\circ\text{C}$  в течение 3 h.

### Результаты и их обсуждение

Рассмотрим сегнетоэлектрическую керамику класса  $4mm$  в главной кристаллофизической системе координат  $XYZ$ , в которой вектор поляризации  $P$  совпадает по направлению с поляризуемым полем  $E$ . Вырежем из керамики пластину, ребра которой параллельны осям  $X'Y'Z'$ , и приложим к пластине одноосное механическое

напряжение  $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix}$  (рис. 1).

Уравнение прямого пьезоэффекта имеет вид

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk}, \quad (1)$$

где  $P_i$  — вектор поляризации,  $d_{ijk}$  — пьезоэлектрические коэффициенты, образующие тензор третьего ранга,  $\sigma_{jk}$  — механические напряжения.

При переходе из одной системы координат в другую пьезокоэффициент  $d'_{33}$  преобразуется по закону

$$d'_{ijk} = a_{im} a_{jn} a_{kl} d_{mnl}, \quad (2)$$

**Таблица 1.** Теоретические значения пьезокоэффициентов  $d'_{33}$  для различных углов  $\Theta$  керамик  $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$  и ЦТС-83Г

Состав пьезокерамики	0	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
$\text{Pb}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$	223	225	229	232	227	210	178	129	69	0
ЦТС-83Г	395	387	364	327	281	229	172	115	57	0

где  $a_{im}, a_{jn}, a_{kl}$  — направляющие косинусы, связывающие систему координат  $XYZ$  с  $X'Y'Z'$ .

Матрица пьезокоэффициентов керамики для группы  $4mm$  имеет вид:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

При подстановке (3) в (2) получаем уравнение для пьезокоэффициента  $d'_{33}$

$$d'_{33} = (d_{15} + d_{31}) \cos \Theta \sin^2 \Theta + d_{33} \cos^3 \Theta, \quad (4)$$

где  $\Theta$  — угол между осями  $Z$  и  $Z'$ .

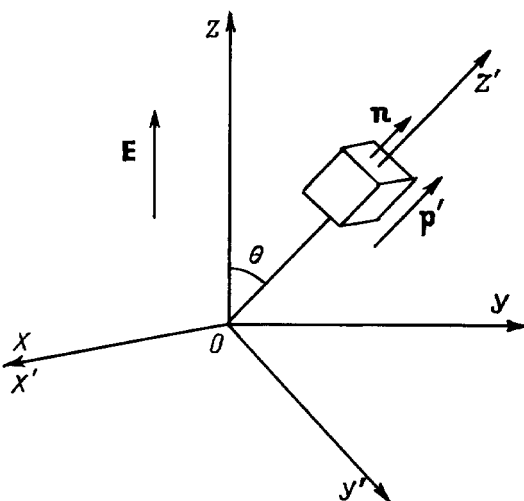
Исследование уравнения (4) на экстремальные значения показывает, что существует максимальное значение  $d'_{33}$ , отличное от  $d_{33}$ , которое имеет вид

$$d'_{33} = \frac{2}{3}(d_{15} + d_{31}) \cos \Theta, \quad (5)$$

где

$$\cos \Theta = \sqrt{\frac{d_{15} + d_{31}}{3d_{15} + 3d_{31} - 3d_{33}}}.$$

В табл. 1 приведены зависимости  $d'_{33} = d'_{33}(\Theta)$ , вычисленные по уравнению (4), для твердых растворов составов  $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$ , ( $d_{33} = 223$ ,  $d_{31} = -93.5$ ,  $d_{15} = 494$ ) и ЦТС-83Г ( $d_{33} = 394.8$ ,  $d_{31} = -180.9$ ,  $d_{15} = 508.2$ ). Значения в скобках приведены в  $pC/N$ .



**Рис. 1.** Переход из главной кристаллофизической системы координат  $XYZ$  в систему координат  $X'Y'Z'$ .  $\Theta$  — угол между осями  $Z$  и  $Z'$ .

Из табл. 1 видно, что для твердого раствора состава  $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$  пьезокоэффициент  $d'_{33}$  достигает наибольшего значения  $d'_{33max} = 231.6 pC/N$  при угле  $\Theta = 29.86^\circ$ . Для твердого раствора состава ЦТС-83Г пьезокоэффициент  $d'_{33}$ , при вращении оси  $Z'$  в плоскости  $ZOY$  относительно системы координат  $XYZ$ , анизотропией не обладает.

Для исследования поведения пьезокоэффициента  $d'_{33}$  керамики состава ЦТС-83Г были вырезаны ориентированные  $\beta^\circ Z'$ -срезы ( $\beta = 0, 15, 30, 45$  и  $60^\circ$ ), у которых нормали к граням вырезанного кубика параллельны соответственно осям  $X'Y'Z'$  (рис. 1), так что угол между осями  $Z'$  и  $Z$  равен  $\Theta$ . Ориентированные срезы были вырезаны из одного поляризованного блока таким образом, что при повороте оси  $Z'$ -среза на угол  $\Theta$  в плоскости  $ZOY$  изменений в распределении полярных осей доменов (в блоке и в срезах) не происходило.

Состав сегнетокерамики ЦТС-83Г относится к тетрагональной ( $T$ ) границе области морфотропного перехода (ОМП). По данным рентгеноструктурного анализа сегнетокерамика ЦТС-83Г содержит около 70%  $T$ -фазы (параметры элементарной ячейки  $a_T = 4.0402 \text{ \AA}$ ,  $c_T = 4.1311 \text{ \AA}$ ) и 30% ромбоэдрической ( $R$ ) фазы ( $a_R = 4.0722 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_R = 89.783^\circ$ ).

В предлагаемой статической модели керамики учитываются все возможные доменные переориентации, соответствующие только  $T$ -фазе для случая предельно поляризованной керамики.

Теоретические и экспериментальные значения пьезокоэффициента  $d'_{33}$   $\beta^\circ Z'$ -срезов приведены в табл. 2.

Теоретические значения  $d'_{33}{}^{\text{theor I}}$  были получены при переходе пьезокоэффициента  $d_{33}$  из главной кристаллофизической системы координат  $XYZ$  в произвольную  $X'Y'Z'$  с помощью уравнения (4) без рассмотрения внутреннего строения керамики. Коэффициенты  $d_{33}$ ,  $d_{31}$ ,  $d_{15}$  являются основными пьезокоэффициентами керамики ЦТС-83Г в системе координат  $XYZ$ , найденными экспериментально. С помощью уравнения (4) также можно рассмотреть связь между параметрами поляризованной керамики и кристаллитов (считая их однодоменными) на основе статистического усреднения физических констант [4,5].

Во втором случае  $d'_{33}{}^{\text{theor II}}$  были получены на основе статической модели керамики, путем усреднения физических констант отдельных кристаллитов (доменов) с учетом распределения полярных осей доменов для  $180^\circ$ - и  $90^\circ$ -ных переключений в случае предельно поляризованной керамики. При описании данной модели не будем учитывать взаимодействие между кристаллитами (доменами), движение доменных стенок, рост и заро-

**Таблица 2.** Пьезоэлектрический коэффициент  $d'_{33}$  и диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'_{33}/\epsilon_0$   $\beta^\circ Z'$ -срезов пьезокерамики состава ЦТС-83Г

$\beta^\circ Z'$ -срезы	0	15°	30°	45°	60°
$d'_{33}{}^{exp}$	395	389	350	296	213
$d'_{33}{}^{theor I}$	395	377	327	255	172
$d'_{33}{}^{theor II}$	395	379	341	266	191
$\epsilon'_{33}{}^{exp}/\epsilon_0$	1874	1854	1771	1639	1479
$\epsilon'_{33}{}^{theor}/\epsilon_0$	1790	1770	1714	1639	1563

ждение новых доменов. Будем считать, что внутренние механические напряжения, возникшие в керамике при ее спекании, неизменны при внешних воздействиях и на каждый кристаллит действует лишь поле, прилагаемое к керамике.

В данной модели поляризованная керамика была представлена как система  $N$  поляризованных до насыщения однодоменных кристаллитов, полярные оси которых имеют преимущественную ориентацию и располагаются вдоль тех допустимых направлений вектора спонтанной поляризации  $\mathbf{P}$  в кристаллитах, которые наиболее близки к направлению поляризующего поля  $\mathbf{E}$  [6]. Геометрико-статистическим образом поляризованной керамики будем считать сферу единичного радиуса, поверхность которой покрыта с разной плотностью концами полярных осей доменов, идущих от центра этой сферы. Рассмотрение случая предельно поляризованной керамики показывает, что все полярные оси доменов оказываются распределенными в верхней части сферы ориентации в телесном угле  $2\pi(1 - \cos \Theta)$  вокруг направления поля. Учет всех возможных 180- и 90°-ных переориентаций показывает, что наиболее удаленными от направления поля являются домены, полярные оси

которых составляют с направлением поляризующего поля  $\mathbf{E}$  угол  $\Theta = 54^\circ 44'$ . Условия переориентации полярных осей на 180 и 90° были получены из условия полной и частичной устойчивости осей  $\mathbf{c}$  по отношению к направлению поляризующего поля  $\mathbf{E}$  (рис. 2) с учетом геометрической связи углов  $\gamma_c, \gamma_a$  и  $\psi$  [7]

$$\cos \gamma_a = \sin \gamma_c \cos \psi. \tag{6}$$

Для области полной устойчивости полярных осей кристаллитов (доменов) будет выполняться условие

$$\cos \gamma_c - \cos \gamma_a \geq 0. \tag{7}$$

Подставив условие (6) в (7) получим

$$\cos \gamma - \sin \gamma_c \cos \psi \geq 0. \tag{8}$$

Оси  $\mathbf{a}$  всех кристаллитов с данными  $\gamma_c$  в поляризованном состоянии керамики равномерно распределены по кругу  $P$ . Ближние к полю  $\mathbf{E}$  сосредоточены в четверти этого круга ( $\psi = -45^\circ$  до  $\psi = 45^\circ$ ). Рассмотрим те оси  $\mathbf{a}$ , которые наиболее близки к направлению поляризующего поля ( $\psi = 0$ ), тогда, согласно условию (8), зона полной устойчивости осей  $\mathbf{c}$  будет находиться в области

$$0 \leq \gamma_c \leq 45^\circ. \tag{9}$$

Плотность осей  $\mathbf{c}$  в этой зоне с учетом 180°-ных переключений осей  $\mathbf{c}$  ( $\rho' = N/2\pi$ ) и 90°-ных переключений осей  $\mathbf{a}$  в  $\mathbf{c}$  ( $\rho'' = N/\pi$ ) будет равна

$$\rho_c^1 = \frac{3N}{2\pi}. \tag{10}$$

Зоной частичной устойчивости осей  $\mathbf{c}$  для случая предельно поляризованной керамики будем называть область, в которой при выполнении условия (7) оси  $\mathbf{a}$  кристаллитов наиболее удалены от направления поляризующего поля  $\mathbf{E}$  ( $\psi = 45^\circ$ ). Тогда, согласно условию (8), зона частичной устойчивости полярных осей  $\mathbf{c}$  расположена в интервале углов

$$45 \leq \gamma_c \leq 54^\circ 44'. \tag{11}$$

В этой области также будем учитывать ту часть осей  $\mathbf{c}$ , которая после 90°-го переключения превратилась в оси  $\mathbf{a}$ ,

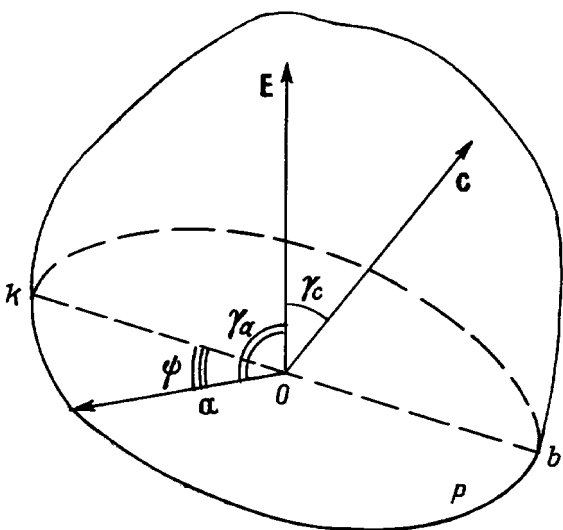
$$\cos \gamma_a - \cos \gamma_c \geq 0. \tag{12}$$

Подставив условие (6) в (12), найдем угол  $|\psi|$ , в котором расположены оси  $\mathbf{c}$ , близкие к полю  $\mathbf{E}$

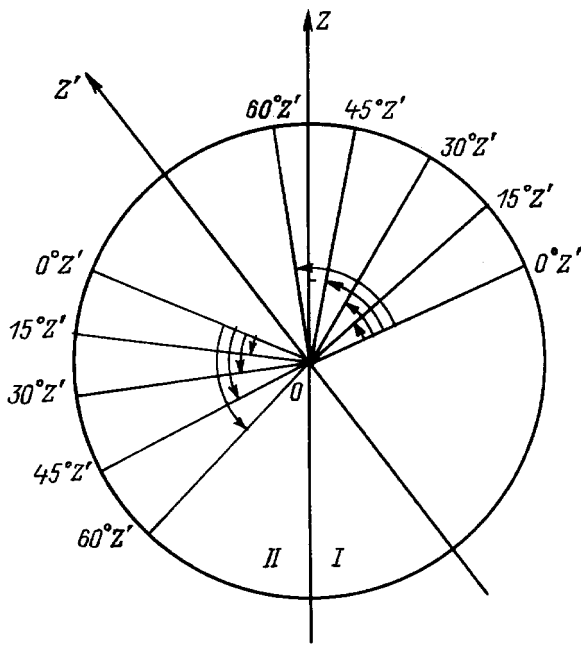
$$|\psi| \leq \arccos(\text{ctg } \gamma_c). \tag{13}$$

Доля кристаллитов, оси  $\mathbf{c}$  которых "уйдут" при 90°-ном переключении, будет равна  $\beta_c$

$$\beta_c = \frac{2|\psi|}{\pi/2} = \frac{4 \arccos(\text{ctg } \gamma_c)}{\pi}. \tag{14}$$



**Рис. 2.** Обозначения углов, характеризующих положение домена по отношению к поляризующему полю  $\mathbf{E}$ .



**Рис. 3.** Угловые границы полярных осей  $c$  для  $\beta^0 Z'$ -срезов. Первая полусфера:  $0^\circ Z' - 54^\circ 44'$ ;  $15^\circ Z' - 39^\circ 44'$ ;  $30^\circ Z' - 24^\circ 44'$ ;  $45^\circ Z' - 9^\circ 44'$ ; вторая полусфера:  $60^\circ Z' - 6^\circ 44'$ ;  $0^\circ Z' - 54^\circ 44'$ ;  $15^\circ Z' - 69^\circ 44'$ ;  $30^\circ Z' - 84^\circ 44'$ ;  $45^\circ Z' - 99^\circ 44'$ ;  $60^\circ Z' - 114^\circ 44'$ .

Доля кристаллитов, оси  $c$  которых останутся после переключения, будет равна

$$\beta'_c = 1 - \frac{4 \arccos(\operatorname{ctg} \gamma_c)}{\pi}. \quad (15)$$

Будем считать, что в зоне частичной устойчивости осей  $c$  для осей  $a$ , находящихся в круге  $P$  и ближних к полю  $E$ , при  $90^\circ$ -ном переключении уходит доля, равная  $\beta_c$  (14). Плотность осей  $c$  в этой зоне после всех возможных переключений будет равна

$$\rho_c^{\text{II}} = \frac{3N}{2\pi} \left( 1 - \frac{4 \arccos(\operatorname{ctg} \gamma_c)}{\pi} \right). \quad (16)$$

Рассмотренное распределение полярных осей  $c$  по данной модели относится к  $0^\circ Z'$ -срезу.

При переходе к  $\beta^0 Z'$ -срезам ( $\beta = 0, 15, 30, 45, 60^\circ$ ), согласно статической модели, для случая предельно поляризованной керамики возникает область, в которой находятся только оси  $a$  и возможны только  $90^\circ$ -ные переключения осей  $a$  в  $c$  (рис. 3). При вычислении пьезокоэффициента  $d'_{33}$  будем учитывать только ту долю переориентаций осей  $a$ , которая после  $90^\circ$ -ного переключения становится осями  $c$ . Эта доля равна

$$\beta''_c = \frac{4 \arccos(\operatorname{ctg} \gamma_c)}{\pi}. \quad (17)$$

В данной работе пьезокоэффициенты  $d'_{33} \beta^0 Z'$ -срезов были вычислены в главной кристаллофизической системе координат  $XYZ$ . Угловые границы полярных осей  $c$

для  $\beta^0 Z'$ -срезов приведены на рис. 3. Пьезокоэффициент  $d'_{33} \text{theor II}$  был вычислен с помощью интегрирования по сфере ориентации с учетом плотности распределения полярных осей  $c$  и усреднения по всем кристаллитам (доменам). Формула, по которой был вычислен пьезокоэффициент  $d'_{33} \text{theor II}$  для  $0^\circ Z'$ -среза имеет вид

$$\begin{aligned} d'_{33} \text{theor II} &= \frac{1}{N} \int_{\Theta=0^\circ}^{45^\circ} \int_{\phi=0^\circ}^{2\pi} d_{33}(\Theta) \frac{3N}{2\pi} \sin \Theta d\Theta d\phi \\ &+ \frac{1}{N} \int_{\Theta=45^\circ}^{54^\circ 44'} \int_{\phi=0^\circ}^{2\pi} d_{33}(\Theta) \frac{3N}{2\pi} \\ &\times \left( 1 - \frac{4 \arccos(\operatorname{ctg} \gamma_c)}{\pi} \right) \sin \Theta d\Theta d\phi. \quad (18) \end{aligned}$$

Для  $\beta^0 Z'$ -среза пьезокоэффициент  $d'_{33} \text{theor II}$  вычисляется следующим образом:

$$\begin{aligned} d'_{33} \text{theor II} &= d'_{33} \beta + \frac{1}{N} \int_{\Theta=54^\circ 44'}^{54^\circ 44' + \beta} \int_{\phi=\pi}^{2\pi} d_{33}(\Theta) \frac{N}{\pi} \\ &\times \frac{4 \arccos(\operatorname{ctg} \gamma_c)}{\pi} \sin \Theta d\Theta d\phi, \quad (19) \end{aligned}$$

где  $d'_{33} \beta$  вычисляется по формуле (18) с угловыми границами, соответствующими  $\beta^0 Z'$ -срезам (рис. 3).

Расхождение между  $d'_{33} \text{exp}$  и  $d'_{33} \text{theor II}$  можно объяснить тем, что не были учтены  $55^\circ$ - (и  $109^\circ$ -ные) переориентации полярных осей  $c$   $R$ -фазы.

Экспериментальные данные относительной диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon'_{33}/\varepsilon_0$ ) ориентированных  $\beta^0 Z'$ -срезов также находятся в хорошем согласии с теоретическими данными, полученными по формуле

$$\varepsilon'_{33} T = \varepsilon_{11}^T \sin^2 \Theta + \varepsilon_{33}^T \cos^2 \Theta, \quad (20)$$

где диэлектрические проницаемости  $\varepsilon_{11}^T/\varepsilon_0$  и  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$  керамики ЦТС-83Г соответственно равны 1487 и 1790.

## Выводы

1. Предложена статическая модель для случая предельно поляризованной керамики, основанная на условии полной и частичной устойчивости полярных осей  $c$  с учетом их неоднородного распределения для  $180^\circ$ - и  $90^\circ$ -ных переориентаций доменов.

2. Показано, что уменьшение пьезокоэффициента  $d'_{33}$  ориентированных  $\beta^0 Z'$ -срезов керамики состава ЦТС-83Г связано преимущественно с  $90^\circ$ -ми переориентациями доменов.

3. Пьезокерамика состава ЦТС-83Г не обладает анизотропией пьезокоэффициента  $d'_{33}$  при вращении оси  $Z'$ -среза в плоскости  $ZOY$  относительно системы координат  $XYZ$ .

## Список литературы

- [1] Кэди У. Пьезоэлектроника. М.: ИЛ, 1946.
- [2] Ultrasonic Transducer Materials / Ed. A.E. Mattiat. New York; London: Plenum Press, 1971. 103 p.
- [3] Zhiwu Zhang, Rishi Raj. // Amer. Ceram. Soc. Bull. 1995. Vol. 74. N 12. P. 3363–3368.
- [4] Богданов С.В., Вул Б.М., Тимонин А.М. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1957. Т. 21. № 3. С. 374–378.
- [5] Дудек Ю.С., Радченко М.Г., Турик А.В. и др. Ориентационная поляризация сегнето(пьезо)керамики. Ростов-на-Дону: РГУ, 1983. Деп. в ВИНТИ № 3478-83. 57 с.
- [6] Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир, 1974.
- [7] Поляризация пьезокерамики / Под ред. Е.Г. Фесенко. Изд-во РГУ, 1962.