Максвелл-вагнеровская релаксация упругих констант в слоистых полярных диэлектриках

© А.В. Турик, Г.С. Радченко

Ростовский государственный университет,
344007 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: turik@phys.rsu.ru

(Поступила в Редакцию 6 ноября 2002 г.)

Исследованы эффективные комплексные упругие податливости композита в виде многослойной пьезоактивной среды, состоящей из последовательно соединенных слоев полярных диэлектриков. Впервые приведены точные решения, описывающие нормальную и обратную максвелл-вагнеровские релаксации упругих податливостей. Рассмотрены петли механического гистерезиса, соответствующие потерям и увеличению упругой энергии. Показано, что релаксация упругих констант имеет место только в пьезоактивных средах.

Междуслойная поляризация, сопровождающаяся диэлектрической дисперсией и потерями в переменных электрических полях, называемыми максвелл-вагнеровской (МВ) релаксацией, возникает в неоднородных диэлектриках вследствие накопления свободных зарядов на поверхностях раздела компонентов. Всестороннее исследование этого механизма поляризации выполнено в классических работах Максвелла и Вагнера (см., например, [1,2]). В течение длительного времени считалось, что все проблемы, связанные с МВ релаксацией, полностью изучены и хорошо известны, и эта тематика не привлекала внимание исследователей. И только в 1980–2000 годах в связи с резким увеличением объема исследовательских работ и расширением рынка продаж тонких сегнетоэлектрических пленок, используемых в интегрированных запоминающих устройств, микропроцессорах, „smart cards", актюаторах, сенсорах и т. п., интерес к МВ релаксации, и особенно к МВ релаксации в пьезоактивных средах [3,4], возродился.

Однако теоретические исследования в этой области только начинаются и основаны на использовании существенных упрощений. Например, в пионерской работе [4] по МВ пьезоэлектрической релаксации в слоистых сегнетоэлектрических гетероструктурах использована упрощенная модель [5], в которой не принимаются во внимание механические граничные условия и поперечный пьезоэлектрический отклик. Между тем для слоистых композитов со связностью типа 2−2 [5] можно получить хотя и громоздкие, но точные решения. В работе [6], где нами рассмотрена точная модель, главное внимание уделено пьезоэлектрической и диэлектрической релаксациям, в то время как формулы для упругих податливостей не приводились, а релаксация упругих констант была рассмотрена очень кратко. Некоторые указания на возможность упругой МВ релаксации содержатся в работе [3]. Настоящая статья посвящена изучению упругой МВ релаксации в двухслойной (многослойной) пьезоактивной системе, состоящей из последовательно соединенных слоев полярных диэлектриков. Предложен теоретический подход и разработаны компьютерные программы для исследования прямого и обратного пьезоэффекта, позволившие получить и исследовать МВ релаксацию эффективных упругих констант. Проведено сравнение полученных формул и результатов наших вычислений с моделью [4,5].

1. Модель

Рассматривается многослойный композит со связностью типа типа 2−2 [5], состоящий из двух компонент с номерами $n = 1$, 2 и объемными концентрациями θ_1 и θ_2. Предполагается, что слои композита имеют бесконечную протяженность в направлениях OX_1 и OX_2 прямоугольной системы координат $(X_1X_2X_3)$. Векторы нормали к поверхности раздела слоев параллельны OX_3. Оба компонента поляризованы вдоль OX_3 и являются поперечно изотропными в плоскости X_1OX_2. В дальнейшем мы используем символы ξ_i, σ_j, E_k и D_k для компонентов деформаций, напряжений, электрического поля и электрической индукции соответственно и матричные формы для всех упругих податливостей s_{ij} (при $E = 0$) и пьезоэлектрических коэффициентов d_{ki}.

Если однородное внешнее гармоническое напряжение σ_3^* с частотой ω (усредненные по слоям композита величины обозначаются звездочками) приложено параллельно полярной оси OX_3 в отсутствие других компонент внешних электрических полей и механических напряжений, то в обоих слоях индуцируются внутренние электрические поля $E_3^{(n)}$ и механические напряжения $\sigma_1^{(n)} = \sigma_2^{(n)}$. Соответствующие пьезоэлектрические уравнения и граничные условия выглядят следующим образом:

$$D_3^{(n)} = 2d_{31}^{(n)}\sigma_1^{(n)} + d_{33}^{(n)}\sigma_3 + \varepsilon_{33}^{(n)}E_3^{(n)},$$

$$\xi_1^{(n)} = \xi_2^{(n)} = \left(s_{11}^{E(n)} + s_{12}^{E(n)}\right)\sigma_1^{(n)} + s_{13}^{E(n)}\sigma_3 + d_{31}^{(n)}E_3^{(n)},$$

$$\xi_3^{(n)} = 2s_{13}^{E(n)}\sigma_1^{(n)} + s_{33}^{E(n)}\sigma_3 + d_{33}^{(n)}E_3^{(n)},$$

$$\sigma_3^{(1)} = \sigma_3^{(2)} = \sigma_3^*, \quad D_3^{(1)} = D_3^{(2)}, \quad \xi_1^{(1)} = \xi_1^{(2)},$$

$$\sigma_1^{(2)} = -(\theta_1/\theta_2)\sigma_1^{(1)}, \quad E_3^{(2)} = -(\theta_1/\theta_2)E_3^{(1)}, \qquad (1)$$

где $\varepsilon_{33}^{(n)} = \varepsilon^{(n)} - i\gamma^{(n)}/\omega$ — комплексные диэлектрические проницаемости механически свободного $(\sigma = 0)$

кристалла. Усредняя $\xi_3^{(n)}$ из уравнений (1), получаем

$$\xi_3^* = \theta_1\xi_3^{(1)} + \theta_2\xi_3^{(2)} = s_{33}^*\sigma_3^* = \left(\theta_1 s_{33}^{E(1)} + \theta_2 s_{33}^{E(2)}\right)\sigma_3 + 2\theta_1\left(s_{13}^{E(1)} - s_{13}^{E(2)}\right)\sigma_1^{(1)} + \theta_1\left(d_{33}^{(1)} - d_{33}^{(2)}\right)E_3^{(1)}. \quad (2)$$

Определяя $\sigma_1^{(1)}$ и $E_3^{(1)}$ из уравнений (1) и подставляя полученные величины в (2), получаем общую формулу для упругой податливости s_{33}^*

$$s_{33}^* = \theta_1 s_{33}^{E(1)} + \theta_2 s_{33}^{E(2)} - \frac{2\theta_1\theta_2}{\Delta}\left(s_{13}^{E(1)} - s_{13}^{E(2)}\right) \times \Big[\left(s_{13}^{E(1)} - s_{13}^{E(2)}\right)\left(\theta_1\varepsilon_{33}^{(2)} + \theta_2\varepsilon_{33}^{(1)}\right) - \left(d_{33}^{(1)} - d_{33}^{(2)}\right) \times \left(\theta_1 d_{31}^{(2)} + \theta_2 d_{33}^{(1)}\right)\Big] - \frac{\theta_1\theta_2}{\Delta}\left(d_{33}^{(1)} - d_{33}^{(2)}\right) \times \Big[\left(d_{33}^{(1)} - d_{33}^{(2)}\right)\left(\theta_1\left(s_{11}^{(2)} + s_{12}^{(2)}\right) + \theta_2\left(s_{11}^{(1)} + s_{12}^{(1)}\right)\right) - 2\left(s_{13}^{E(1)} - s_{13}^{E(2)}\right)\left(\theta_1 d_{31}^{(2)} + \theta_2 d_{31}^{(1)}\right)\Big], \quad (3)$$

где

$$\Delta = \Big(\theta_1\left(s_{11}^{(2)} + s_{12}^{(2)}\right) + \theta_2\left(s_{11}^{(1)} + s_{12}^{(1)}\right)\Big) \times \left(\theta_1\varepsilon_{33}^{(2)} + \theta_2\varepsilon_{33}^{(1)}\right) - 2\left(\theta_1 d_{31}^{(2)} + \theta_2 d_{31}^{(1)}\right)^2. \quad (4)$$

Аналогичная процедура усреднения $\xi_1^{(n)}$ позволяет получить общую формулу для упругой податливости s_{13}^*

$$s_{13}^* = \theta_1 s_{13}^{E(1)} + \theta_2 s_{13}^{E(2)} - \frac{\theta_1\theta_2}{\Delta}\left(s_{11}^{(1)} + s_{12}^{(1)} - s_{11}^{(2)} - s_{12}^{(2)}\right) \times \Big[\left(s_{13}^{E(1)} - s_{13}^{E(2)}\right)\left(\theta_1\varepsilon_{33}^{(2)} + \theta_2\varepsilon_{33}^{(1)}\right) - \left(d_{33}^{(1)} - d_{33}^{(2)}\right) \times \left(\theta_1 d_{31}^{(2)} + \theta_2 d_{31}^{(1)}\right)\Big] - \frac{\theta_1\theta_2}{\Delta}\left(d_{31}^{(1)} - d_{31}^{(2)}\right) \times \Big[\left(d_{33}^{(1)} - d_{33}^{(2)}\right)\Big(\theta_1\left(s_{11}^{(2)} + s_{12}^{(2)}\right) + \theta_2\left(s_{11}^{(1)} + s_{12}^{(1)}\right) - 2\left(s_{13}^{E(1)} - s_{13}^{E(2)}\right)\left(\theta_1 d_{31}^{(2)} + \theta_2 d_{31}^{(1)}\right)\Big)\Big], \quad (5)$$

Члены, пропорциональные $\theta_1\theta_2$, появляются благодаря учету внутренних механических напряжений $\sigma_1^{(n)} = \sigma_2^{(n)}$ и электрических полей $E_3^{(n)}$, которые индуцируются в обоих слоях внешним напряжением σ_3^*. Формулы для s_{11}^* и s_{12}^* могут быть получены с помощью описанной выше процедуры при приложении к композиту внешнего гармонического напряжения σ_1^*.

Комплексный характер $\varepsilon_{33}^{(n)}$ приводит к тому, что все диэлектрические проницаемости, пьезомодули и упругие податливости композита оказываются также комплексными к частотно-зависимыми.

Частотные зависимости упругих податливостей s_{ij}^* композита определяются дебаевскими формулами [2,4]

$$s_{ij}^* = s_{ij}'^* - is_{ij}''^*,$$

$$s_{ij}'^* = s_{ij\infty}^* + \frac{\Delta s_{ij}'^*}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad s_{ij}''^* = \frac{\Delta s_{ij}'^*\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (6)$$

где $\Delta s_{ij}'^* = s_{ij0}^* - s_{ij\infty}^*$, s_{ij0}^* и $s_{ij\infty}^*$ — сила релаксации, статическая (при $\omega \to 0$) и высокочастотная (при $\omega \to \infty$) упругие податливости композита соответственно. Величина времени релаксации τ, определенная по положению максимумов мнимых частей упругих податливостей композита, имеет вид

$$\tau = \frac{\theta_1\varepsilon^{(2)} + \theta_2\varepsilon^{(1)}}{\theta_1\gamma_2 + \theta_2\gamma_1} - \frac{2\left(\theta_1 d_{31}^{(2)} + \theta_2 d_{31}^{(1)}\right)^2}{(\theta_1\gamma_2 + \theta_2\gamma_1)\left[\theta_1\left(s_{11}^{E(2)} + s_{12}^{E(2)}\right) + \theta_2\left(s_{11}^{E(1)} + s_{12}^{E(1)}\right)\right]}. \quad (7)$$

2. Результаты и обсуждение

В случае $\omega\tau \ll 1$ распределение внутренних электрических полей $E_3^{(1)}$ и $E_3^{(2)}$ определяется мнимыми частями комплексных диэлектрических проницаемостей, т. е. $\gamma^{(n)}/\omega \to \infty$. При этом для статических упругих податливостей получаются следующие выражения:

$$s_{330}^* = \theta_1 s_{33}^{(1)} + \theta_2 s_{33}^{(2)} - \frac{2\theta_1\theta_2\left(s_{13}^{(1)} - s_{13}^{(2)}\right)^2}{\theta_1\left(s_{11}^{(2)} + s_{12}^{(2)}\right) + \theta_2\left(s_{11}^{(1)} + s_{12}^{(1)}\right)},$$

$$s_{130}^* = \theta_1 s_{13}^{(1)} + \theta_2 s_{13}^{(2)} - \frac{\theta_1\theta_2\left(s_{13}^{(1)} - s_{13}^{(2)}\right)\left(s_{11}^{(1)} + s_{12}^{(1)} - s_{11}^{(2)} - s_{12}^{(2)}\right)}{\theta_1\left(s_{11}^{(2)} + s_{12}^{(2)}\right) + \theta_2\left(s_{11}^{(1)} + s_{12}^{(1)}\right)}. \quad (8)$$

Из граничного условия $D_3^{(1)} = D_3^{(2)}$ следует, что при низких частотах, когда $\omega \to 0$, $E_3^{(1)} \to 0$ и $E_3^{(2)} \to 0$, т. е. реализуется режим короткого замыкания. В этом случае по формулам (8) рассчитываются величины упругих податливостей композита s^{*E}. В случае $\omega\tau \gg 1$ распределение внутренних электрических полей $E_3^{(1)}$ и $E_3^{(2)}$ определяется действительными частями комплексных диэлектрических проницаемостей $\varepsilon^{(n)}$. При этом режим короткого замыкания нарушается, упругие податливости слоев и композита изменяются и стремятся к величинам $s^{(n)D}$ и s^{*D} (но не становятся равными им). Как видно из уравнений (3)−(5) и соответствующих уравнений для s_{11}^* и s_{12}^*, действительные части s_{33}^*, s_{11}^* и $-s_{13}^*$ уменьшаются (нормальная релаксация) и только действительная часть $-s_{12}^*$ увеличивается с ростом частоты (обратная релаксация). Тип релаксации эффективных упругих податливостей композита s_{ij}^* определяется величинами и знаками пьезомодулей d_{ij}, вносящих вклад в величины s_{ij} и s_{ij}^*.

Величины упругих податливостей s_{ij}^E ($10^{-12}\,\mathrm{Pa}^{-1}$), пьезомодулей d_{ki} ($\mathrm{pC\,N}^{-1}$) и диэлектрических проницаемостей $\varepsilon_{33}^{\sigma}/\varepsilon_0$ сегнетокерамик системы ПКР при 25°C [10]

Константы	s_{11}^E	s_{12}^E	s_{13}^E	s_{33}^E	d_{31}	d_{33}	$\varepsilon_{33}^{\sigma}/\varepsilon_0$
ПКР-7М	17.5	−6.7	−7.9	19.6	−350	760	5000
ПКР-1	12.5	−4.4	−5.8	15.9	−95	220	650

Примечание. ПКР — пьезоэлектрические керамики, изготовленные в Ростове-на-Дону.

Для всех упругих податливостей, кроме s_{12}^*, имеет место обход петли гистерезиса против часовой стрелки, что соответствует потерям энергии. Обратная релаксация s_{12}^* находится в соответствии с необычным соотношением $-s_{12}^{*D} = -(s_{12}^{*E} - (d_{31}^*)^2/\varepsilon_{33}^{*\sigma}) > -s_{12}^{*E}$, которое выполняется как для однодоменных, так и для полидоменных сегнетоэлектрических кристаллов с различными типами доменной структуры [7,8]. Необходимо подчеркнуть, что петля гистерезиса s_{12}^* вопреки классическим представлениям (см., например, [4]) обходится по часовой стрелке, что соответствует частичному приращению упругой энергии. Тем не менее, как будет показано далее, полные потери энергии всегда положительны. Знаки действительных и мнимых частей всех упругих податливостей, кроме s_{12}^*, совпадают. Таким образом, механизм упругой МВ релаксации заключается в перераспределении электрических полей с изменением частоты приложенного механического напряжения и напоминает эффект зажатия [7–9]. Упругая МВ релаксация имеет место только в пьезоактивных средах и отсутствует в композитах с неполярными компонентами.

Примеры упругой релаксации композита, состоящего из двух пьезокерамик (ПКР-7М в качестве первого слоя и ПКР-1 в качестве второго, см. [10] и таблицу), изготовленных в Ростовском университете и имеющих сильно различающиеся свойства, представлены на рис. 1−3. Хотя в [4] МВ релаксация упругих констант не рассматривалась, релаксацию упругой податливости s_{33}^* можно рассмотреть и в рамках упрощенной модели [4,5]. Соответствующие формулы могут быть получены из (3)−(7), если положить $d_{31}^{(n)} = s_{31}^{(n)} = 0$. В результате такого упрощения не учитывается вклад в s_{33}^* внутренних механических напряжений $\sigma_1^{(n)} = \sigma_2^{(n)}$, и кривая $s_{33}^*(\omega)$, построенная на основании результатов модели [4], идет выше соответствующей кривой, рассчитанной по точной модели, предложенной в настоящей работе. Сравнение этих кривых показывает важность учета дополнительных внутренних механических напряжений $\sigma_{1,2}^{(n)}$ [11], развивающихся при приложении к слоистому композиту внешнего механического напряжения σ_3^*.

Другой интересный и качественно новый по сравнению с упрощенной моделью [4] результат заключается в зависимости s_{ij}^* и времени релаксации τ от $d_{31}^{(n)}$ и $s_{ij}^{*(n)}$, что наблюдается как при нормальной, так и при обратной релаксации. Следует подчеркнуть, что кривая $s_{11}''^*(\omega)$ полностью совпадает с кривой $s_{12}''^*(\omega)$, т.е. $s_{11}''^*(\omega) = s_{12}''^*(\omega)$ при любых частотах, что видно из рис. 1 и 2. Это обусловлено равенством величин $s_{11}^{*E} - s_{11}^{*D} = s_{12}^{*E} - s_{12}^{*D} = (d_{31}^*)^2/\varepsilon_{33}^{*\sigma}$ вследствие

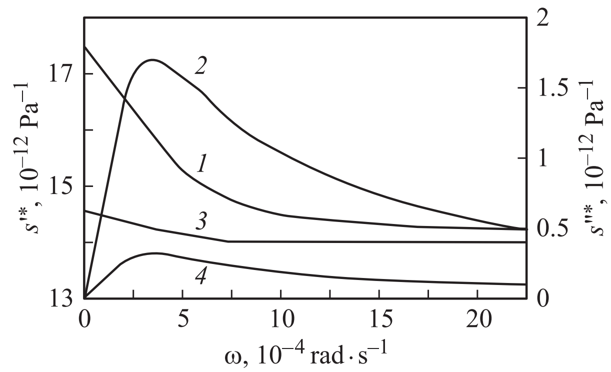

Рис. 1. Нормальная МВ релаксация эффективных упругих податливостей двухслойного композита, состоящего из керамик ПКР-7М и ПКР-1: $\theta_1 = \theta_2 = 0.5$, $\gamma_1 = 10^{-13}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{m}^{-1}$, $\gamma_2 = 10^{-11}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{m}^{-1}$. *1* — $s_{33}'^*$, *2* — $s_{33}''^*$, *3* — $s_{11}'^*$, *4* — $s_{11}''^*$.

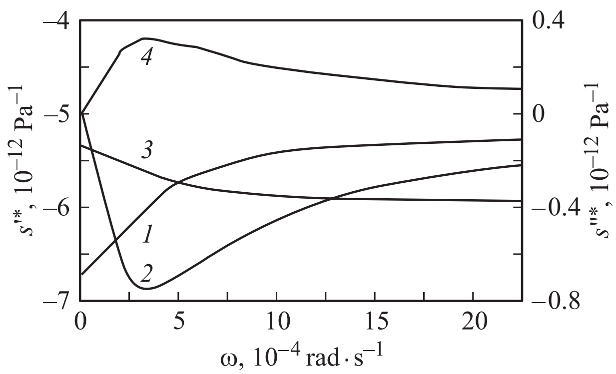

Рис. 2. Нормальная и обратная МВ релаксации эффективных упругих податливостей двухслойного композита, состоящего из керамик ПКР-7М и ПКР-1: $\theta_1 = \theta_2 = 0.5$, $\gamma_1 = 10^{-13}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{m}^{-1}$, $\gamma_2 = 10^{-11}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{m}^{-1}$. *1* — $s_{13}'^*$, *2* — $s_{13}''^*$, *3* — $s_{12}'^*$, *4* — $s_{12}''^*$.

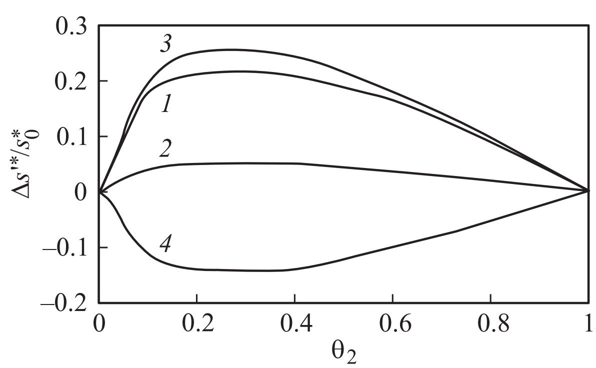

Рис. 3. Концентрационная зависимость глубины МВ релаксации эффективных упругих податливостей двухслойного композита, состоящего из керамик ПКР-7М и ПКР-1: $\gamma_1 = 10^{-13}$, $\gamma_2 = 10^{-11}\,\Omega^{-1}\mathrm{m}^{-1}$. *1* — $\Delta s_{33}'^*/s_{330}'^*$, *2* — $\Delta s_{11}'^*/s_{110}'^*$, *3* — $\Delta s_{13}'^*/s_{130}'^*$, *4* — $\Delta s_{12}'^*/s_{120}'^*$.

трансверсальной изотропии рассматриваемого композита (изотропия в плоскости, симметрия ∞ mm). Поэтому полные потери энергии

$$W = 1/2 s_{11}''^{*} \left(\sigma_1^{*2} + \sigma_2^{*2}\right) + s_{12}''^{*} \sigma_1^{*} \sigma_2^{*}$$

$$= 1/2 s_{11}''^{*} \left(\sigma_1^{*} + \sigma_2^{*}\right)^2 \geq 0 \qquad (9)$$

при одновременном приложении к композиту механических напряжений σ_1^* и σ_2^* (двуосное напряжение) положительны, при любых знаках σ_1^* и σ_2^*, несмотря на возможность отрицательного вклада в потери $s_{12}''^{*}(\omega)\sigma_1^*\sigma_2^*$, приводящего к частичному увеличению упругой энергии.

Мы уделили основное внимание случаю равных концентраций $\theta_1 = \theta_2 = 0.5$, когда наблюдается достаточно большая глубина дисперсии эффективных упругих констант $\Delta s_{ij}'^{*}/s_{ij0}^{*}$. При $\theta_1/\theta_2 \to 0$ или $\theta_1/\theta_2 \to \infty$ глубина дисперсии приближается к нулю. Следовательно, существует возможность управлять глубиной упругой МВ релаксации не только путем специального выбора физических констант компонентов, но и путем варьирования относительных объемных концентраций слоев (рис. 3). Интересно подчеркнуть, что для рассматриваемого случая все величины $\Delta s_{ij}'^{*}/s_{ij0}^{*}$ имеют максимум при одной и той же концентрации $\theta_2 = 0.27$.

Таким образом, в пьезоактивном композите, состоящем из двух типов слоев с комплексными диэлектрическими проницаемостями, существует МВ релаксация всех эффективных упругих податливостей, которая для большинства из них является нормальной, но для некоторых упругих констант может быть обратной.

Список литературы

[1] В. Браун. Диэлектрики. ИЛ, М. (1961). 328 с.
[2] А.Р. Хиппель. Диэлектрики и волны. ИЛ, М. (1960). 440 с.
[3] H. Ueda, E. Fukada, F.E. Karasz. J. Appl. Phys. **60**, 2672 (1986).
[4] D. Damjanovic, M. Demartin Maeder, P. Duran Martin, C. Voisard, N. Setter. J. Appl. Phys. **90**, 5708 (2001).
[5] R.E. Newnham, D.P. Skinner, L.E. Cross. Mat. Res. Bull. **13**, 525 (1978).
[6] A.V. Turik, G.S. Radchenko. J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, 1188 (2002).
[7] А.В. Турик. ФТТ **12**, *3*, 892 (1970).
[8] A.V. Turik, E.I. Bondarenko. Ferroelectrics **7**, 303 (1974).
[9] M.E. Drougard, D.R. Young. Phys. Rev. **94**, 1561 (1954).
[10] А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, Л.Д. Гринева, Р.У. Девликанова, С.И. Дудкина, С.В. Гавриляченко, Н.В. Дергунова, А.Н. Клевцов. Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Справочник. Крига, Ростов-на-Дону (1994). 32 с.
[11] A.V. Turik. Ferroelectrics **222**, 33 (1999).