

Гигантский пьезоэлектрический эффект в слоистых композитах сегнетоэлектрик–полимер

© Г.С. Радченко, А.В. Турик

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

E-mail: turik@phys.rsu.ru

(Поступила в Редакцию 10 января 2003 г.)

Впервые обнаружены гигантские пьезоэлектрический эффект и пьезоэлектрическая релаксация в структурах, состоящих из последовательно соединенных слоев сегнетоэлектрика и полимера. Одновременно возникают гигантские величины статических диэлектрических проницаемостей. Рассмотрены физические механизмы, ответственные за необычное поведение пьезоэлектрических и диэлектрических констант.

Для ряда технических приложений (актюаторы, сенсоры и т. п.) чрезвычайно важно иметь материалы с возможно большими величинами пьезомодулей (ПМ). В настоящее время наибольшие ПМ $d_{33} \geq 2500$ pC · N⁻¹ удалось получить в монокристаллах сегнетоэлектрических твердых растворов Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃–PbTiO₃ (PZN-PT) и Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃–PbTiO₃ (PMN-PT) [1–3]. В настоящей работе рассматривается новый механизм гигантского увеличения ПМ и гигантской пьезоэлектрической релаксации в композитах из последовательно соединенных слоев компонентов с существенно различающимися диэлектрическими проницаемостями ϵ , ПМ d , упругими податливостями s и проводимостями γ . Одновременно достигается гигантское увеличение статической диэлектрической проницаемости. Полученные результаты могут представлять интерес при проектировании и изучении работы пьезоэлектрических устройств для низкочастотных приложений (сенсоры, актюаторы).

1. Модель и основные формулы

В основу рассмотрения положена модель [4], позволяющая получить точные решения для ПМ и диэлектрических проницаемостей многослойного (или двухслойного) композита со связностью типа 2–2 [5], состоящего из двух компонентов ($n = 1; 2$) с объемными концентрациями θ_1 и θ_2 . Предполагается, что слои композита имеют бесконечную протяженность в направлениях OX_1 и OX_2 прямоугольной системы координат ($X_1X_2X_3$), а векторы нормали к поверхности раздела слоев параллельны OX_3 . Первый (сегнетоэлектрический) компонент (или оба компонента) поляризован вдоль оси OX_3 , и оба компонента и композит в целом обладают поперечной изотропией (симметрия ∞mm) в плоскости X_1OX_2 , перпендикулярной полярной оси. Заряды на поверхностях раздела слоев, создаваемые остаточной поляризацией сегнетоэлектрика, считаются полностью экранированными [6].

Если внешнее однородное электрическое поле E_3^* с круговой частотой ω (усредненные по слоям композита величины обозначаются символами со звездочками) приложено параллельно полярной оси OX_3 в отсутствие других компонентов внешних электрических полей и механических напряжений σ_j (в частности, $\sigma_3^* = \sigma_3^{(1)} = \sigma_3^{(2)} = 0$), то в обоих слоях индуцируются внутренние электрические поля $E_3^{(n)}$ ($E_3^* = \theta_1 E_3^{(1)} + \theta_2 E_3^{(2)}$) и внутренние механические напряжения $\sigma_1^{(n)} = \sigma_2^{(n)}$ ($\sigma_1^* = \theta_1 \sigma_1^{(1)} + \theta_2 \sigma_1^{(2)} = 0$). Пьезоэлектрические уравнения, связывающие компоненты электрической индукции $D_3^{(n)}$ и механических деформаций $\xi_i^{(n)}$ ($i = 1; 2; 3$) внутри каждого из слоев с $E_3^{(n)}$ и $\sigma_j^{(n)}$,

$$\begin{aligned} D_3^{(n)} &= 2d_{31}^{(n)} \sigma_1^{(n)} + \epsilon_{33}^{(n)} E_3^{(n)}, \\ \xi_1^{(n)} = \xi_2^{(n)} &= (s_{11}^{E(n)} + s_{12}^{E(n)}) \sigma_1^{(n)} + d_{31}^{(n)} E_3^{(n)}, \\ \xi_3^{(n)} &= 2s_{13}^{E(n)} \sigma_1^{(n)} + d_{33}^{(n)} E_3^{(n)} \end{aligned} \quad (1)$$

рассматриваются совместно с граничными условиями

$$D_3^{(1)} = D_3^{(2)}, \quad \xi_1^{(1)} = \xi_1^{(2)}, \quad \xi_2^{(1)} = \xi_2^{(2)}. \quad (2)$$

Здесь $s_{ij}^{E(n)}$ — упругие податливости (при $E = 0$) и $\epsilon_{33}^{(n)} = \epsilon^{(n)} - i\gamma_n/\omega$ (γ_n — проводимости) — комплексные диэлектрические проницаемости механически свободного ($\sigma = 0$) образца n -го компонента композита.

Общие формулы для ПМ d_{31}^* , d_{33}^* и диэлектрической проницаемости ϵ_{33}^* , получаемые путем усреднения входящих в уравнения (1) компонентов $D^{(n)}$ и $\xi^{(n)}$ по формулам

$$\begin{aligned} D_3^* &= \theta_1 D_3^{(1)} + \theta_2 D_3^{(2)} = \epsilon_{33}^* E_3^*, \\ \xi_i^* &= \theta_1 \xi_i^{(1)} + \theta_2 \xi_i^{(2)} = d_{3i}^* E_3^*, \end{aligned} \quad (3)$$

могут быть выражены через диэлектрическую проницаемость композита $\epsilon_{33d}^* = \epsilon_{33}^{(1)} \epsilon_{33}^{(2)} / (\theta_1 \epsilon_{33}^{(2)} + \theta_2 \epsilon_{33}^{(1)})$ в отсутствие поперечного пьезоэлектрического эффекта

$(d_{31}^{(n)} = 0)$ и пьезоконстанты слоев $g_{31}^{(n)} = d_{31}^{(n)}/\epsilon_{33}^{(n)}$,
 $g_{33}^{(n)} = d_{33}^{(n)}/\epsilon_{33}^{(n)}$

$$d_{31}^* = \epsilon_{33d}^* \left[\theta_1 g_{31}^{(1)} + \theta_2 g_{31}^{(2)} - \theta_1 \theta_2 \frac{(g_{31}^{(2)} - g_{31}^{(1)})(s_{11}^{(2)} + s_{12}^{(2)} - s_{11}^{(1)} - s_{12}^{(1)})}{\theta_1 (s_{11}^{(2)} + s_{12}^{(2)}) + \theta_2 (s_{11}^{(1)} + s_{12}^{(1)})} \right],$$

$$d_{33}^* = \epsilon_{33d}^* \left[\theta_1 g_{33}^{(1)} + \theta_2 g_{33}^{(2)} - 2\theta_1 \theta_2 \frac{(g_{31}^{(2)} - g_{31}^{(1)})(s_{13}^{(2)} - s_{13}^{(1)})}{\theta_1 (s_{11}^{(2)} + s_{12}^{(2)}) + \theta_2 (s_{11}^{(1)} + s_{12}^{(1)})} \right],$$

$$\epsilon_{33}^* = \epsilon_{33d}^* \left[1 - 2\theta_1 \theta_2 \frac{(g_{31}^{(2)} - g_{31}^{(1)})(d_{13}^{(2)} - d_{13}^{(1)})}{\theta_1 (s_{11}^{(2)} + s_{12}^{(2)}) + \theta_2 (s_{11}^{(1)} + s_{12}^{(1)})} \right]. \quad (4)$$

Далее нас будут интересовать главным образом статические (при $\omega \rightarrow 0$) значения d_{31}^* , d_{33}^* и ϵ_{33}^* [4]

$$d_{310}^* = \frac{\theta_1 \theta_2 (s_{11}^{E(1)} + s_{12}^{E(1)} - s_{11}^{E(2)} - s_{12}^{E(2)}) (\gamma_1 d_{31}^{(2)} - \gamma_2 d_{31}^{(1)})}{(\theta_2 (s_{11}^{E(1)} + s_{12}^{E(1)}) + \theta_1 (s_{11}^{E(2)} + s_{12}^{E(2)})) (\theta_1 \gamma_2 + \theta_2 \gamma_1)} + \frac{\theta_1 d_{31}^{(1)} \gamma_2 + \theta_2 d_{31}^{(2)} \gamma_1}{\theta_1 \gamma_2 + \theta_2 \gamma_1},$$

$$d_{330}^* = \frac{2\theta_1 \theta_2 (s_{13}^{E(1)} - s_{13}^{E(2)}) (\gamma_1 d_{31}^{(2)} - \gamma_2 d_{31}^{(1)})}{(\theta_2 (s_{11}^{E(1)} + s_{12}^{E(1)}) + \theta_1 (s_{11}^{E(2)} + s_{12}^{E(2)})) (\theta_1 \gamma_2 + \theta_2 \gamma_1)} + \frac{\theta_1 d_{33}^{(1)} \gamma_2 + \theta_2 d_{33}^{(2)} \gamma_1}{\theta_1 \gamma_2 + \theta_2 \gamma_1},$$

$$\epsilon_{330}^* = \frac{2\theta_1 \theta_2 (d_{31}^{(1)} - d_{31}^{(2)}) (\gamma_1 d_{31}^{(2)} - \gamma_2 d_{31}^{(1)})}{(\theta_2 (s_{11}^{E(1)} + s_{12}^{E(1)}) + \theta_1 (s_{11}^{E(2)} + s_{12}^{E(2)})) (\theta_1 \gamma_2 + \theta_2 \gamma_1)} + A, \quad (5)$$

где $A = \frac{\theta_1 \epsilon^{(1)} \gamma_2^2 + \theta_2 \epsilon^{(2)} \gamma_1^2}{(\theta_1 \gamma_2 + \theta_2 \gamma_1)^2}$ — чисто диэлектрический член, фигурирующий в классической теории максвелл-вагнер-розовской релаксации для непьезоактивных сред [7].¹

2. Результаты и обсуждение

В качестве примера рассмотрим композит, состоящий из сегнетопьезокерамики ПКР-73 [8] (слой с $n = 1$) или поляризованного в направлении [001], совпадающем с осью OX_3 нашей системы координат, монокристалла

Величины упругих податливостей $s_{ij}^E (10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$, пьезомодулей $d_{ki} (\text{pC} \cdot \text{N}^{-1})$ и диэлектрических проницаемостей $\epsilon_{33}^\sigma/\epsilon_0$ сегнетокерамики ПКР-73 [8], монокристалла PMN-PT [3] и полиэтилена [9] при 25°C

Константы	s_{11}^E	s_{12}^E	s_{13}^E	s_{33}^E	d_{31}	d_{33}	$\epsilon_{33}^\sigma/\epsilon_0$
ПКР-73	17.9	-6.8	-9.6	23.5	-380	860	6000
PMN-PT	69.0	-11.1	-55.7	119.6	-1330	2820	8200
Полиэтилен	1370	-630	-630	1370	0	0	0.5

0.67Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.33PbTiO₃ (PMN-PT [3]) и полиэтилена [9] (слой с $n = 2$), физические константы которых приведены в таблице. Результаты выполненных компьютерных расчетов представлены на рис. 1 и 2. При условии $\gamma_1/\gamma_2 \ll 1$, $\epsilon^{(1)}/\epsilon^{(2)} \gg 1$ и $\theta_1/\theta_2 \rightarrow 0$ можно получить гигантское увеличение статической диэлектрической проницаемости $\epsilon_{330}^* \rightarrow \epsilon^{(1)}/\theta_1 \rightarrow \infty$ [4] (рис. 1). Одновременно возникает [4,10,11] гигантская диэлектрическая релаксация. Причиной является огромная напряженность электрического поля $E_3^{(1)} \approx E_3^*/\theta_1 \rightarrow \infty$ внутри очень тонкого слоя с большой диэлектрической проницаемостью $\epsilon^{(1)}$ и малой проводимостью γ_1 . Наибольшее увеличение статической диэлектрической проницаемости достигается при условии $\gamma_1 \rightarrow 0$. При этом диэлектрическая проницаемость изменяется по закону $\epsilon_{330}^* \cong \text{const}/(\theta_1 - \theta_{1c})$, аналогичному закону Кюри-Вейса, где θ_{1c} — критическая концентрация чисто диэлектрического ($n = 1$) компонента. При $\gamma_1 \rightarrow 0$ $\theta_{1c} \rightarrow 0$, а $\epsilon_{330}^* \rightarrow \infty$ вследствие бесконечного увеличения абсолютных величин комплексных диэлектрических проницаемостей слоев $\epsilon_{33}^{(n)}$ при $\omega \rightarrow 0$. Основной вклад в увеличение диэлектрической проницаемости ϵ_{330}^* вносит классический диэлектрический член A в выражении (5). Фактически поведение $\epsilon_{330}^* \rightarrow \infty$ точно такое же, как при приближении к порогу перколяции при фазовом переходе диэлектрик-металл [12,13].

Физический механизм возникновения гигантских величин ПМ (рис. 1) отличается от описанного выше и ранее в литературе не рассматривался. Из выражений (4) и (5) видно, что основной вклад в гигантские величины ПМ вносят члены, пропорциональные $\theta_1 \theta_2$, т.е. огромный поперечный пьезоэлектрический отклик. Поэтому в работе [6], основанной на упрощенной модели, в которой не учитывался поперечный пьезоэлектрический отклик, гигантские величины ПМ не обнаружены. Для их получения в качестве компонента с малой γ следует использовать сегнетоэлектрик с большими величинами ПМ, а в качестве компонента с большим значением γ — полимерный материал с большими упругими податливостями $|s_{ij}^E|$. Огромная величина поперечного пьезоэлектрического отклика обусловлена возникновением наряду с $E_3^{(1)} \rightarrow \infty$ больших внутренних механических напряжений $\sigma_1^{(1)} = \sigma_2^{(1)}$ [14]. Последние индуцируются внешним полем E_3^* и особенно велики при большом

¹ Общие формулы очень громоздки, поэтому они приводятся в сокращенном виде: в (4) опущены члены, вносящие очень малый (менее 0.1%) вклад в величины ПМ. Формулы (5) — точные.

различии проводимостей ($\gamma_1/\gamma_2 \ll 1$) компонентов, входящих в состав композита, и малой толщине $\theta_1 \rightarrow 0$ пьезоактивного слоя. Закон Кюри–Вейса для статических ПМ не выполняется, а величины d_{330}^* и $|d_{310}^*|$ при $\gamma_1 = 0$ и $\theta_1 = 0$ достигают очень больших, но не бесконечных значений. Из рис. 1 видно также, что эффективные ПМ рассматриваемых композитов на порядок превосходят наибольшие известные ПМ как сегнетопьезокерамик [8], так и монокристаллов PZN-PT и PMN-PT [1–3].

Гигантская диэлектрическая релаксация на основе максвелл-вагнеровского механизма подробно описана в [4,10,11] и здесь не обсуждается. Гигантская пьезоэлектрическая релаксация иллюстрируется на рис. 2. Пьезоэлектрические спектры d_{33}^* и d_{31}^* имеют дебаевский характер. Огромные величины ($d_{330}^* - d_{33\infty}^*$) и ($d_{310}^* - d_{31\infty}^*$) пьезоэлектрической релаксации характерны для соче-

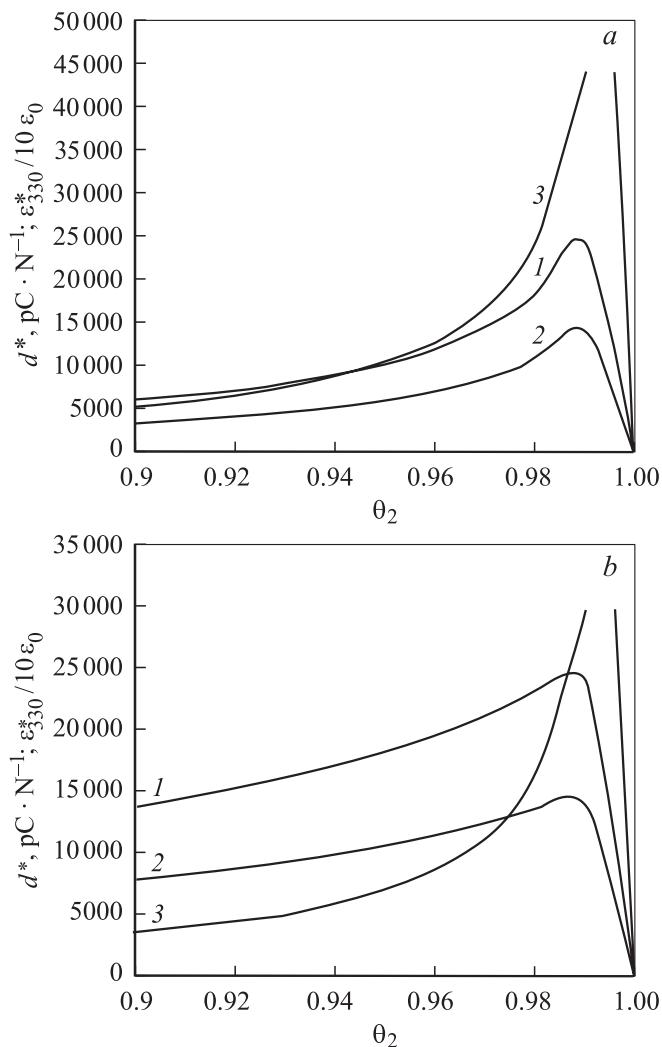


Рис. 1. Концентрационная зависимость статических пьезомодулей d_{330}^* , d_{310}^* ($\text{pC} \cdot \text{N}^{-1}$) и статической диэлектрической проницаемости $\epsilon_{330}^*/\epsilon_0$ композита со слоями из пьезокерамики ПКР-73 [8] и полиэтилена [9] (a), а также монокристалла PMN-PT [3] и полиэтилена [9] (b). $\gamma_1 = 10^{-13} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, $\gamma_2 = 10^{-10} \Omega \cdot \text{m}^{-1}$. 1 — d_{330}^* , 2 — $-d_{310}^*$, 3 — $\epsilon_{330}^*/\epsilon_0$.

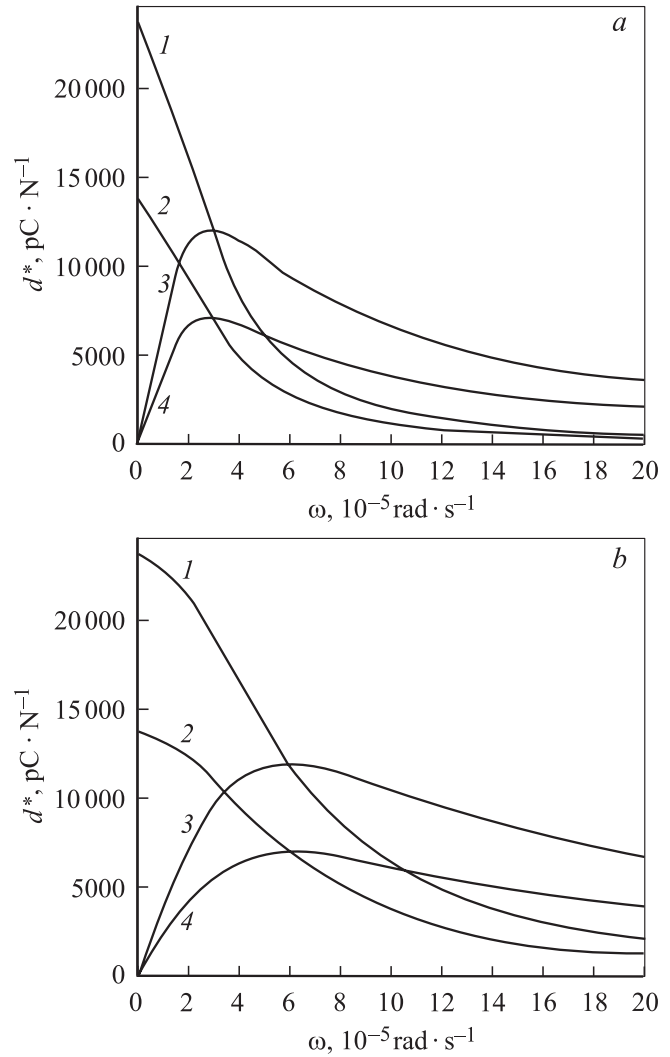


Рис. 2. Гигантская пьезоэлектрическая релаксация в двухслойном композите со слоями из пьезокерамики ПКР-73 [8] и полиэтилена [9] (a), а также монокристалла PMN-PT [3] и полиэтилена [9] (b). $\gamma_1 = 10^{-13} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, $\gamma_2 = 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. 1 — d_{33}^* , 2 — $-d_{31}^*$, 3 — $d_{33}''^*$, 4 — $-d_{31}''^*$.

тания компонентов, один из которых имеет большие величины пьезомодулей, а другой — большие величины упругих податливостей. При $\gamma_1/\gamma_2 \ll 1$ релаксационная частота $\omega_r \approx (R_2 C_1)^{-1} \approx \theta_1 \gamma_2 / \epsilon_1$ определяется главным образом емкостью C_1 мало проводящего (диэлектрического) компонента и сопротивлением R_2 сильно проводящего (полупроводникового) компонента. Учет упругих и пьезоэлектрических свойств компонентов приводит к некоторому увеличению ω_r [4]. При значительном увеличении γ_2 релаксационная частота увеличивается на много порядков [11]. Однако в любом случае статические пьезомодули d_{330}^* и $|d_{310}^*|$ при $\omega \ll \omega_r$ будут намного больше их динамических значений при $\omega \gg \omega_r$. Это обстоятельство необходимо учитывать при проектировании пьезоэлектрических элементов и устройств для низкочастотных (статических) приложений.

Список литературы

- [1] S.-F. Liu, S.-E. Park, T.R. Shrout, L.E. Cross. *J. Appl. Phys.* **85**, 2810 (1990).
- [2] M.K. Durbin, E.W. Jacobs, J.C. Hicks, S.-E. Park. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2848 (1999).
- [3] R. Zhang, B. Jiang, W. Cao. *J. Appl. Phys.* **90**, 3471 (2001).
- [4] A.V. Turik, G.S. Radchenko. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, 1188 (2002).
- [5] R.E. Newnham, D.P. Skinner, L.E. Cross. *Mat. Res. Bull.* **13**, 525 (1978).
- [6] D. Damjanovic, M. Demartin Maeder, P. Duran Martin, C. Voisard, N. Setter. *J. Appl. Phys.* **90**, 5708 (2001).
- [7] А.Р. Хиппель. *Диэлектрики и волны*. ИЛ, М. (1960). 440 с.
- [8] А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, С.И. Дудкина. *Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Оптимизация поиска*. Пайк, Ростов-на-Дону (1995). 96 с.
- [9] F. Levassort, M. Lethiecq, C. Millar, L. Pourcelot. *Trans. Ultrason., Ferrorel., and Freq. Control.* **45**, 1497 (1998).
- [10] M. Shen, S. Ge, W. Cao. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 2935 (2001).
- [11] V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Weihnacht. *ФТТ* **44**, 11, 1948 (2002).
- [12] S. Kirkpatrick. *Rev. Mod. Phys.* **45**, 574 (1973).
- [13] A.L. Efros, B.I. Shklovskii. *Phys. Stat. Sol. (b)* **76**, 475 (1976).
- [14] A.V. Turik. *Ferroelectrics* **222**, 33 (1999).