

DOI: 10.7242/1999-6691/2023.16.4.43
УДК 539.87 + 537.226.86

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЬЕЗОЭФФЕКТА В ПОЛИМЕРНОЙ ПЛЁНКЕ, НАПОЛНЕННОЙ ДИСПЕРСНЫМ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКОМ

О.В. Столбов^{1,2}, Ю.Л. Райхер^{1,2}

¹Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Российская Федерация

²Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, Российская Федерация

Выполнено мезоскопическое моделирование композитного материала, который выглядит как плёнка из электронейтрального полимера (матрицы) с диспергированным в ней порошком твёрдого пьезоэлектрика (наполнителем). Использована схема в духе метода представительного элемента объёма – Representative Volume Element (RVE). Представительный элемент (ячейка) имеет вид прямой призмы квадратного сечения, высота которой равна толщине плёнки. Вблизи среднего по высоте сечения призмы находится несколько (от двух до четырёх) сферических частиц пьезоэлектрика, расположенных близко друг к другу. Длина стороны основания призматического элемента определяется исходя из предполагаемой объёмной концентрации твёрдой фазы в композите. Для расчёта плёнки ячейки объединяются в сплошной плоский слой, в котором сопрягаются посредством задания циклических граничных условий на их боковых сторонах. Для снижения артефактов модели положение центра каждой частицы выбирается в пределах площади поперечного сечения призмы случайным образом. В рамках этого подхода в качестве примера рассмотрена плёнка состава полиэтилен низкой плотности–титанат бария. Одна из границ плёнки закреплена, вторая считается свободной. При характеристиках пьезочастиц, близких к используемым в эксперименте, и типичных материальных параметрах матрицы (модуль упругости, коэффициент Пуассона, диэлектрическая проницаемость) рассчитана разность электрических потенциалов (пьезоэффект), возникающая между границами плёнки в ответ на приложенное к её свободной стороне однородное давление. Показано, что распределение потенциала в плёнке неоднородно: он нарастает внутри частицы и падает в межчастичном промежутке. Для представления результатов в удобном для сравнения с данными эксперимента виде при каждом варианте системы (число частиц, концентрация твёрдой фазы) рассчитанные значения потенциала усредняются по нескольким десяткам реализаций распределения частиц в элементе.

Ключевые слова: пьезоэлектрический эффект, пьезоэлектрический композит, математическое моделирование, метод конечных элементов, концепция RVE

MODELLING THE PIEZOELECTRIC EFFECT IN A COMPOSITE POLYMER FILM FILLED WITH DISPERSE PIEZOELECTRIC

O.V. Stolbov^{1,2} and Yu.L. Raikher^{1,2}

¹Institute of Continuous Media Mechanics, UB RAS, Perm, Russian Federation

²Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russian Federation

Mesoscopic modelling of a composite material constituted by an electroneutral polymer (matrix) film filled with micropowder of piezoelectric ceramics (filler) is presented. The calculation scheme resembles that of the RVE (Representative Volume Element) method. The representative element (cell) is a right-angle prism with square cross-section, the height of which is equal to the film thickness. Around the midsection of the prism, there are a few (from 2 to 4) spherical piezoelectric particles positioned close to one another. The length of the base side of the prism is determined from the assumed solid phase content of the composite. To simulate the film, the cells are arranged in a continuous flat layer, inside which they are coupled by means of periodic boundary conditions imposed on their lateral surfaces. To reduce the artifacts of the model, the position of the center of each particle is chosen randomly within the area of the prism cross-section. In the framework of this approach, a low-density polyethylene film with embedded barium titanate particles is considered as an example. One of the surfaces of the film is fixed (no displacements), and the other one is left free. For the characteristics of the particles close to those used in the experiment and the typical matrix material parameters (elasticity moduli, Poisson coefficients, dielectric permittivity), the voltage output (piezoeffect) induced in the film in response to the uniform pressure applied to its free surface is evaluated. It is shown that the electric potential along the thickness of the film is nonuniform: it grows inside the particles and falls down in the interparticle gap. In order to present the results in the form applicable for comparison with the experimental data, for each variant of the system (number of the particles, weight fraction of the solid phase), the calculated values are averaged over a few tens of realizations of the particle positions inside the element.

Key words: piezoelectric effect, piezoelectric composite, mathematical modelling, finite-element method, RVE scheme

1. Введение

Настоящая работа является первым этапом решения задачи, конечная цель которой — получить теоретическое описание физических свойств композиционных полимерных плёнок, содержащих смесь микрочастиц пьезоэлектрической керамики и субмикронных (нано) частиц магнитожёстких ферритов. Такие плёнки представляют собой синтетические мультиферроики, главное предназначение которых отвечать на приложение внешнего магнитного поля созданием электрической поляризации.

Первопричиной индуцированной поляризации служат внутренние напряжения в композите, возникающие при намагничивании образца. Поскольку большинство полимеров и пьезокерамик — это диамагнетики, то магнитное поле воспринимается только частицами феррита. В рассматриваемой системе они имеют размер от десятков до сотен нанометров, то есть могут измеряться десятками долями микрона. В зависимости от свойств ферро- или ферромагнитного материала частиц в их реакции на приложенное

однородное магнитное поле преобладает одна из двух мод отклика. Для частиц магнитомягкого феррита это коллективный эффект — пространственная перегруппировка, снижающая общую магнитостатическую энергию системы; для частиц магнитожёсткого феррита — поворот магнитного момента каждой частицы к направлению приложенного поля. В любом из этих случаев, магнитоиндуцированные силы и моменты сил, приложенные к частицам, создают в матрице поле механических напряжений, которое воспринимается частицами пьезокерамики и поляризует их.

В настоящей работе исследована поляризационная способность микронных частиц пьезоэлектрика, находящихся в плёнке полимера, испытывающей механическое напряжение. По сравнению с указанной выше общей постановкой задача упрощена: вместо мезоскопически неоднородного поля напряжений внешняя нагрузка считается макроскопической и однородной, вследствие этого главное внимание сосредоточено на расчёте поляризационного отклика пьезочастиц.

Отметим, что представленные результаты имеют важный экспериментальный аспект. Хорошо известно, что для свойств мелкодисперсных пьезоэлектриков характерен большой разброс, так как они зависят от способа синтеза и последующего измельчения материала. По этой причине табличные значения малоинформативны; для объяснения результатов конкретного эксперимента нужны параметры именно того порошка, которым наполнен исследуемый композит. Обсуждаемая здесь постановка задачи показывает, как измерить основные свойства пьезочастиц путём тестов легко реализуемой сэндвич-структуры. В этой связи при моделировании используется набор материальных показателей, который соответствует типичному сочетанию компонентов сэндвича: рассмотрены сплавленные между собой плёнки полиэтилена высокого давления (полиэтилена низкой плотности — ПЭНП), на границу между которыми предварительно наносится тонкий слой частиц пьезоэлектрика ВаТiО₃ (титаната бария — ТБ).

2. Описание модели и материальные параметры композита

Задача формулируется следующим образом. Имеется плёнка непьезоэлектрического полимера (ПЭНП) толщиной $h \approx 100$ мкм, внутри которой создан тонкий (микронного размера) слой частиц ТБ, сосредоточенных вблизи средней плоскости плёнки. Частицы предполагаются сферическими и одинаковыми, радиусом $R \approx 2$ мкм. Общая концентрация пьезофазы в плёнке типична для композитов и равна $20 \div 30$ вес. %.

Оценить толщину слоя частиц в этих условиях можно исходя из следующих соображений. Пусть в прямоугольной области со сторонами a и b плотно размещены в один слой по типу квадратной решётки шары радиуса R так, что в оба измерения входит целое число шаров, то есть

$$a = 2AR, \quad b = 2BR, \quad (1)$$

где A и B — числа шаров, расположенных вдоль сторон прямоугольника a и b соответственно. Объём указанной прямоугольной области $V_{\text{плёнки}} = abl$ или, если выразить измерения в радиусах шаров: $V_{\text{плёнки}} = 4R^2 ABh$. Общий объём находящихся в этой области шаров составляет $V_{\text{шар}} = (4\pi/3)ABR^3$, что для объёмной доли ТБ в плёнке с такой структурой даёт:

$$\phi_v = \pi R / (3h). \quad (2)$$

Плотность матрицы из ПЭНП есть $\rho_m = 0.96$ г/см³, а плотность ТБ — $\rho_{\text{ТБ}} = 6.02$ г/см³. Для получения оценки весового соотношения достаточно умножить числитель и знаменатель в (2) на соответствующие плотности:

$$\phi_w = \pi \rho_{\text{ТБ}} R / (3\rho_m h) \approx \pi \rho_{\text{ТБ}} R / (3h), \quad (3)$$

что при подстановке числовых значений даёт $\phi_w \approx 0.12$. Эта величина показывает, что при заданных экспериментом условиях монослой частиц не позволяет создать нужную общую концентрацию частиц, то есть из частиц следует рассредоточивать в нескольких соприкасающихся слоях. Так, двухслойное размещение даст концентрацию не выше $\phi_w \approx 0.25$, а добиться максимальной достижимой в эксперименте концентрации можно только при размещении частиц в три и более близко лежащих слоя. Отметим, что проводимый расчёт носит оценочный характер.

Сказанное выше поясняет схему рисунка 1, которая используется при моделировании предлагаемых к тестированию экспериментальных образцов. Показан фрагмент плёнки — бесконечный слой, расположенный в плоскости Oxy , в серединной части которого имеется область высокой локальной концентрации частиц. Область такая, что расстояние по оси Oz между центрами ближайших частиц превышает $2R$ лишь на небольшую долю R . Иными словами, зазор между поверхностями ближайших

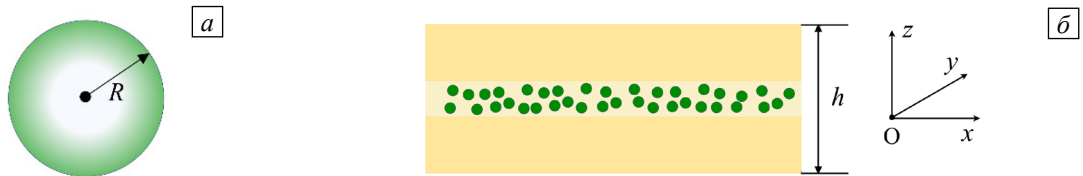


Рис. 1. Схематическое изображение частицы ТБ (а) и поперечного сечения композитной плёнки (б) с указанием положения осей координат

соседствующих (в направлении нормали к плёнке) частиц мал в сравнении с размером самой частицы. По оси Oz слой включает от двух до четырёх частиц; на рисунке 1 показан слой «толщиной» в две частицы.

Материал матрицы — полимер с модулем Юнга $E_m \approx 800 \text{ МПа} = 8 \cdot 10^9 \text{ дин/см}^2$ и коэффициентом Пуассона $\nu_m \approx 0.46$. Отметим, что значение $E^{(m)}$ может быть уточнено при экспериментальной проверке, поскольку, согласно справочным данным [1], модуль Юнга ПЭНП имеет большой разброс — $150 \div 870 \text{ МПа}$ — в зависимости от способов синтеза полимера и изготовления плёнки. За оценку диэлектрической проницаемости принимается значение $\epsilon_m = 3$, что также может быть заменено актуальным для тестируемого образца.

Материал частиц (ТБ) — керамика с модулем Юнга $E_p \approx 67 \text{ ГПа} = 6.7 \cdot 10^{11} \text{ дин/см}^2$, коэффициентом Пуассона $\nu_p \approx 0.26$ [2] и диэлектрической проницаемостью $\epsilon_p \approx 100$. Числовые значения пьезомодулей d_{ik} для ТБ можно найти, например, в [3, 4]; в единицах СГС для монокристалла это:

$$d_{15} \approx 12 \cdot 10^{-6}, \quad d_{31} \approx -(1.3 \div 2.5) \cdot 10^{-6}, \quad d_{33} \approx (2.5 \div 6.0) \cdot 10^{-6}, \quad (4)$$

а для пьезокерамики:

$$d_{15}^{(c)} \approx 7 \cdot 10^{-6}, \quad d_{31}^{(c)} \approx -2 \cdot 10^{-6}, \quad d_{33}^{(c)} \approx 2 \cdot 10^{-6}. \quad (5)$$

Запись пьезомодулей (5) через тензор третьего ранга $\gamma_{i,ik}$ (он используется, в частности, в фундаментальных теоретических работах [5]) для его отличных от нуля компонент даёт

$$\gamma_{1,13}^{(c)} = \gamma_{1,31}^{(c)} = \gamma_{2,13}^{(c)} = \gamma_{2,31}^{(c)} = 3.5 \cdot 10^{-6}; \quad \gamma_{3,11}^{(c)} = \gamma_{3,22}^{(c)} = -2 \cdot 10^{-6}; \quad \gamma_{3,33}^{(c)} = 2 \cdot 10^{-6}. \quad (6)$$

3. Постановка модельной задачи

Для моделирования применяется подход, известный в теории композитов как RVE (Representative Volume Element); он основан на понятии о представительном элементе объёма, в котором переменные подчинены периодическим граничным условиям. Принцип RVE иллюстрирует схема на рисунке 2. Заметим, что в её центральной части «размножаемые» представительные объёмы размещены с промежутками лишь для наглядности, в выполненном расчёте с периодическими граничными условиями этого нет: там поверхности ячеек считаются плотно примыкающими друг к другу, без зазоров. Подход RVE, как свидетельствуют сравнения, приводимые в литературе (см., например, [6]), справляется с описанием свойств пьезоэлектрических композитов ничем не хуже более сложных самосогласованных методов.

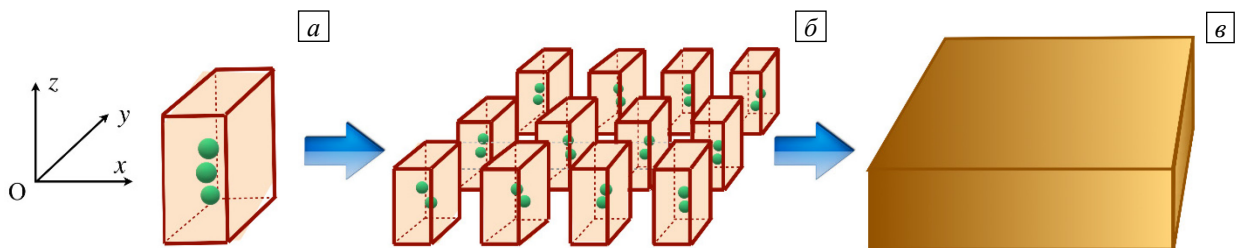


Рис. 2. Схема расчёта многочастичной системы согласно способу RVE: слой плёнки (а), представительные объёмы (б), расчётный слой (в)

Как сказано выше, представительный объём в настоящей задаче — это прямая призма, ось которой направлена вдоль Oz и имеет высоту h . Поперечное сечение призмы представляет собой квадрат со стороной L . Поскольку в эксперименте толщина плёнки фиксированная (например, $h \approx 100 \text{ мкм}$, как в [7]), то сторона квадрата при заданной объёмной концентрации частиц ϕ , определяется из условия:

$$L = \sqrt{4\pi NR^3 / (3\phi_v h)}, \tag{7}$$

где N — число частиц в ячейке. Так, при $\phi_w = 0.24$ точная формула $\phi_v = \phi_w \rho_m / (\phi_w (\rho_m - \rho_{TB}) + \rho_{TB})$ даёт $\phi_v \approx 0.05$, тогда при наличии четырёх частиц получим: $L \approx 5.2$ мкм. Таким образом, в рассматриваемой ячейке наибольшее смещение центра частицы от осевой линии в плоскости Oxy не превышает $0.6R = 1.2$ мкм при сдвиге вдоль стороны квадрата и 1.7 мкм при сдвиге вдоль его диагонали. Призма содержит две, три или четыре частицы, все они находятся вблизи её срединного сечения. Пример конфигурации RVE-ячейки, использованной в расчётах, показан на рисунке 3.

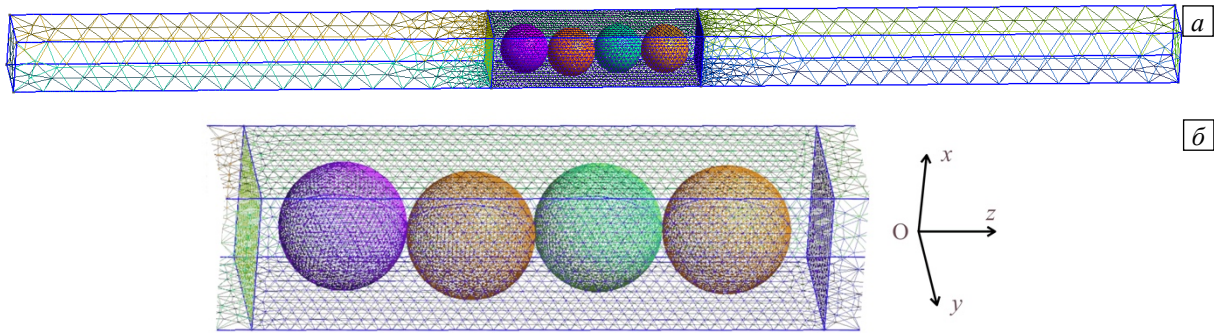


Рис. 3. Схема элемента RVE с четырьмя частицами и используемая конечно-элементная сетка: весь элемент (а), его средняя часть в увеличенном виде (б)

Разброс положений центров частиц в плоскости Oxy имеет принципиальное значение. Действительно, расположение всех частиц в ячейке строго по одной оси с учётом того, что система периодична, создаёт нереалистичную пространственную когерентность в каждом конкретном расчёте. Поэтому конечные результаты определялись далее как статистическое среднее по многим «репликам» системы, то есть по набору структур, в которых местоположение центров частиц в плоскости Oxy задавалось случайно. Это позволило в некоторой степени имитировать нерегулярность распределения частиц в плёнке реального композита.

Вместе с тем в качественном отношении общий вид искомого результата легко предвидеть. Для этого следует представить плёнку макроскопического размера как набор трёх плоских слоёв, один из них — пьезоэлектрический, заключён между обкладками — слоями электронейтрального диэлектрика, на внешние поверхности которых нанесено проводящее покрытие (металл). Совокупная толщина образовавшейся стопки равна h (см. Рис. 4).

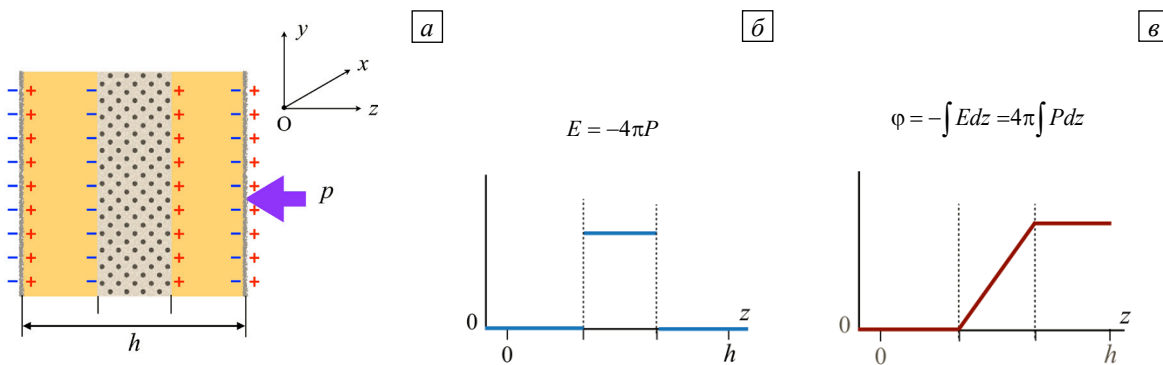


Рис. 4. Качественное рассмотрение электростатики многослойной плёнки: схема поперечного сечения (а), распределение электрического поля (б), распределение электрического потенциала (в)

После того как к системе прикладывается давление p , средний слой приобретает электрическую поляризацию \mathbf{P} и в нём возникает однородное электрическое поле напряжённостью \mathbf{E} , направленное по нормали. Те же заряды индукционно наводятся и на поверхностях слоёв диэлектрика, и на металлическом покрытии обкладок. Согласно элементарной электростатике, величина поля, создаваемого однородно заряженной бесконечной плоскостью, не зависит от расстояния до последней. По этой причине электрическое поле отлично от нуля только внутри пьезоэлектрика (Рис. 4б). Восстанавливая по нему электрический потенциал и принимая его значение на левой обкладке за нуль, получаем в слоях плёнки распределение φ , показанное на рисунке 4в. Приведённая схема (хотя она весьма грубо воспроизводит структуру моделируемой плёнки) даёт возможность понять ожидаемое распределение потенциала: весь его

перепад сосредоточен фактически внутри пространства, заполненного пьезоэлектрическими объектами; с разных сторон от слоя пьезоэлектрика потенциал φ постоянен и имеет различные значения.

4. Функционал энергии для композитной плёнки

Общий подход к выводу соотношений, позволяющих построить энергетические функционалы для образца сегнетоэлектрического пьезоэлектрика, изложен в [5]. Ниже приведены только окончательные выражения для рассматриваемого случая, использующие либо тензор деформации u_{ik} , либо тензор напряжений σ_{ik} . Связь между последними в непьезоэлектрической среде описывается линейным законом (тело Гука). Тензор деформации выражается через тензор напряжений согласно формуле:

$$u_{ik} = (\sigma_{ik} - \sigma_{qq} \delta_{ik} / 3) / (2G) + \sigma_{qq} \delta_{ik} / (9K), \quad (8)$$

или в обращённом виде:

$$\sigma_{ik} = 2Gu_{ik} + (K - 2G/3)u_{qq} \delta_{ik}, \quad (9)$$

где модули сдвига G и всестороннего сжатия K , модуль Юнга E и коэффициент Пуассона ν — обычно именно их значения приводятся в справочной литературе — связываются соотношениями [8]:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}, \quad K = \frac{E}{3(1-2\nu)}. \quad (10)$$

Следует отметить, что применение закона Гука для описания деформационных свойств пьезокерамики вполне допустимо, поскольку усилие, прикладываемое к плёнке (и через неё передаваемое на частицы) невелико, а модуль упругости пьезоматериала высок (см. раздел 2). В этом случае возникающие относительные деформации малы. То же относится и к матрице (индекс m), с тем единственным отличием, что закон Гука для неё определяется упругими модулями ПЭНП, то есть записывается в виде:

$$\sigma_{ik} = 2G_m u_{ik} + (K_m - 2G_m/3)u_{qq} \delta_{ik}. \quad (11)$$

Плотность свободной энергии пьезоэлектрика (индекс p) в независимых переменных \mathbf{E} и u_{ik} есть

$$F = F_0 + G_p (u_{ik})^2 + (1/2)(K_p - 2G_p/3)(u_{qq})^2 - \varepsilon_{ik}^{(p)} E_i E_k / (8\pi) - \varepsilon_{ik}^{(p)} E_i D_{0k} / (4\pi) - \\ - [2G_p \gamma_{i,kl} u_{kl} + (K_p - 2G_p/3) \gamma_{i,qq} u_{qq}] E_i, \quad (12)$$

а плотность термодинамического потенциала, где независимыми переменными являются \mathbf{E} и σ_{ik} , имеет вид:

$$\Phi = \Phi_0 - (1/(4G_p)) (\sigma_{ik} - \sigma_{qq} \delta_{ik} / 3)^2 - \sigma_{ll} / (18K_p) - \varepsilon_{ik}^{(p)} E_i E_k / (8\pi) - \varepsilon_{ik}^{(p)} E_i D_{0k} / (4\pi) - 2\gamma_{i,kl} E_i \sigma_{kl}. \quad (13)$$

Полученные соотношения удобны тем, что в оба входит один и тот же пьезотензор $\gamma_{i,kl}$, числовые значения компонент которого для ТБ известны (см. (6)).

Для обезразмеривания термодинамических функций введём величину g^2 , где $g \sim |\gamma_{i,kl}| \sim |d_{ik}|$ — некоторое характерное значение компоненты пьезоэлектрического тензора; речь, конечно, идёт только о совпадении по порядку величины. Размерность g есть

$$[g] = 1/[|E|] = 1/[\sqrt{G}], \quad (14)$$

то есть обратный корень из объёмной плотности энергии. С учётом соотношений

$$\bar{\sigma}_{ik} = g^2 \sigma_{ik}, \quad \bar{G} = g^2 G, \quad \bar{K} = g^2 K, \quad \bar{\mathbf{E}} = g \mathbf{E}, \quad \bar{\mathbf{D}} = g \mathbf{D}, \quad \bar{\gamma}_{i,kl} = \gamma_{i,kl} / g, \quad (15)$$

где безразмерные величины обозначены надчёркиванием, выражение (12) для плотности свободной энергии пьезоэлектрика приобретает вид:

$$\bar{F} = \bar{F}_0 + \bar{G}_p (u_{ik})^2 + (1/2)(\bar{K}_p - 2\bar{G}_p/3)(u_{qq})^2 - \varepsilon_{ik}^{(p)} \bar{E}_i \bar{E}_k / (8\pi) - \varepsilon_{ik}^{(p)} \bar{E}_i \bar{D}_{0k} / (4\pi) - \\ - [2\bar{G}_p \bar{\gamma}_{i,kl} u_{kl} + (\bar{K}_p - 2\bar{G}_p/3) \bar{\gamma}_{i,qq} u_{qq}] \bar{E}_i; \quad (16)$$

а для плотности термодинамического потенциала (13) получаем:

$$\bar{\Phi} = \bar{\Phi}_0 - 1/(4\bar{G}_p)(\bar{\sigma}_{ik} - \bar{\sigma}_{qq}\delta_{ik}/3)^2 - \bar{\sigma}_{qq}/(18\bar{K}_p) - \varepsilon_{ik}^{(p)}\bar{E}_i\bar{E}_k/(8\pi) - \varepsilon_{ik}^{(p)}\bar{E}_i\bar{D}_{0k}/(4\pi) - 2\bar{\gamma}_{i,kl}\bar{E}_i\bar{\sigma}_{kl}. \quad (17)$$

За характерное числовое значение g принимается величина

$$[g] = 10^{-5} \text{ см}^{1/2} \cdot \text{с}/\Gamma^{1/2}, \quad (18)$$

точный выбор которой в известной степени произволен, поскольку от g требуется совпадение с компонентами $\gamma_{i,kl}$ (или d_{ik}) только по порядку величины. При таком задании масштабного множителя все числовые коэффициенты в (16) или (17) оказываются в интервале $[0.1 \div 10]$, что удобно при выполнении численных расчётов.

В рассматриваемой пьезокерамике ТБ тензор $\gamma_{i,kl}$ имеет достаточно простую структуру и определяется всего тремя независимыми величинами. Для записи его компонент воспользуемся тем обстоятельством, что после электризации частица ТБ приобретает одноосную анизотропию электрических свойств. Если совместить единичный вектор \mathbf{v} этого направления с осью Oz , то есть с нормалью к поверхности плёнки, то для тензора пьезоэлектрических коэффициентов будет справедливо разложение:

$$\gamma_{i,kl} = Qv_i\delta_{kl} + R(v_k\delta_{il} + v_l\delta_{ik}) + Sv_iv_kv_l. \quad (19)$$

Тогда компоненты пьезополяризационного слагаемого $\gamma_{i,kl}\sigma_{kl}$ принимают вид:

$$P_x = 2R\sigma_{xz}, \quad P_y = 2R\sigma_{yz}, \quad P_z = Q(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) + (Q + 2R + S)\sigma_{zz}, \quad (20)$$

откуда следуют выражения для коэффициентов формулы (19) через компоненты d_{ik} :

$$R = d_{15}/2, \quad Q = d_{31}, \quad S = d_{33} - d_{15} - d_{31}. \quad (21)$$

Учёт этих соотношений вместе с предположением, что диэлектрическая проницаемость поликристалла (пьезокерамики) ТБ изотропна, даёт следующее выражение для плотности свободной энергии (16):

$$\begin{aligned} \bar{F} = & \bar{F}_0 + \bar{G}_p(u_{ik})^2 + (\pi/2)(\bar{K}_p - 2\bar{G}_p/3)(u_{qq})^2 - \varepsilon^{(p)}\bar{E}^2/(8\pi) - \\ & - 2\bar{G}_p\bar{d}_{15}(u_{xz}\bar{E}_x + u_{yz}\bar{E}_y)/3 - 2\bar{G}_p\bar{d}_{31}(u_{xx} + u_{yy})\bar{E}_z - 2\bar{G}_p\bar{d}_{33}u_{zz}\bar{E}_z - \bar{K}_p\bar{d}_{33}u_{zz}\bar{E}_z. \end{aligned} \quad (22)$$

Как видно, выражение (22) включает все пьезоэлектрические коэффициенты. Применительно к случаю пьезокерамического ТБ сегнетоэлектрический параметр $\mathbf{D}_0 = 4\pi\mathbf{P}_0$, пропорциональный спонтанной поляризации, в (22) положен равным нулю ввиду его относительной малости [3], и поэтому соответствующее слагаемое исключено. Аналогичным образом можно преобразовать формулу для плотности термодинамического потенциала (17).

Следует отметить, что допущение об изотропии диэлектрической проницаемости не универсально. Здесь оно использовано в предположении, что порошок ТБ после синтеза подвергается электризации прежде, чем его диспергируют в полимере. В противном случае — после электризации готового композита — проницаемость будет описываться одноосным тензором, что приведёт к появлению продольных и поперечных компонент $\varepsilon_{ik}^{(p)}$ в формуле (22) и в её аналоге для $\bar{\Phi}$.

Предполагая, что нагружение плёнки производится квазиравновесно, задачу определения связанных между собой электрического поля и поля механических деформаций (а через них — механических напряжений) удобно решать путём построения, а затем минимизации энергетического функционала. Наилучшим образом для этого подходит метод конечных элементов, реализацию которого опишем ниже, в разделе 5.

Прежде, чем записать функционал, подлежащий минимизации, отметим следующее. Адекватное понимание макроскопических свойств полимерных композитов с наполнителем микронного размера достижимо только на основе мезоскопического подхода [9]. Именно этот путь позволяет понять, как на макроскопическом уровне взаимодействуют частицы с матрицей и между собой, какова форма частиц, имеются ли особенности их пространственного распределения и другое. Действительно, атомно-молекулярный масштаб и самого пьезоэлектрического материала, и полимера много меньше, чем размер частиц или толщина изучаемой плёнки. Задаваясь микронным диапазоном, и частицы, и матрицу можно считать бесструктурными объектами, состоящими из существенно разнящихся между собой по свойствам, но сплошных сред, и использовать для характеристики каждой из них свой хорошо известный набор материальных параметров. Макроскопические же свойства композита, как единой сплошной среды, получаются затем усреднением по набору мезоскопических решений.

В духе описанного выше подхода призматический RVE-элемент (см. Рис. 3) представляется как тело, состоящее из пяти областей: Ω_m , Ω_{p1-p4} . Область Ω_m — вся призма (матрица), за исключением четырёх вложенных в неё одинаковых по объёму сферических областей, в которых находятся частицы, пронумерованные в порядке возрастания их координаты z . Внутри каждой области материальные параметры однородны, а на границах они испытывают скачок, это относится, например, к модулю Юнга и диэлектрической проницаемости. Таким образом, RVE-элемент полагается сплошным телом с кусочно-непрерывными свойствами.

В рассматриваемом случае энергетический функционал, подлежащий минимизации — это свободная энергия RVE-элемента (он встроен в бесконечный слой своих копий). Объём элемента равен $V = \Omega_m \cup \Omega_{p1} \cup \Omega_{p2} \cup \Omega_{p3} \cup \Omega_{p4}$ и ограничен торцами призмы: нижним Γ_1 и верхним Γ_2 . Таким образом, рассматриваемый функционал принимает вид суммы двух интегралов

$$\mathcal{F} = \int_V \bar{F} d\bar{V} - \int_{\Gamma_2} \bar{p} \bar{u}_z d\bar{S}, \quad (23)$$

записанных в безразмерных переменных: $d\bar{V} = dV/R^3$ — элемент объёма, $d\bar{S} = dS/R^2$ — элемент площади, $\bar{p} = g^2 p$ — давление, $\bar{u}_z = u_z/R$ — z -компонента вектора перемещений. Подынтегральная функция в (23) даётся выражением (22) с учётом того, что к области Ω_m тензор d_{ik} отсутствует, а коэффициенты $\varepsilon^{(p)}$, \bar{G}_p и \bar{K}_p , характеризующие пьезоэлектрик, заменяются величинами $\varepsilon^{(m)}$, \bar{G}_m и \bar{K}_m — материальными параметрами матрицы. В формуле (23) интеграл по границе Γ_1 не учитывается, поскольку она закреплена.

Уравнения электростатики диэлектриков в представлении потенциала

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}, \quad \text{div } \mathbf{D} = 0, \quad \text{rot } \mathbf{E} = 0, \quad \mathbf{E} = -\nabla\varphi \quad (24)$$

вместе с уравнением пьезоэффекта [5]

$$D_i = \varepsilon_{ik} E_k + 4\pi\gamma_{i,kl} \sigma_{kl}, \quad (25)$$

уравнением механического равновесия

$$\text{Div } \sigma_{ik} = \partial \sigma_{ik} / \partial x_k = 0 \quad (26)$$

и законами Гука для матрицы и материала частиц (см. (11)) образуют замкнутую систему соотношений, позволяющую провести минимизацию энергетического функционала (23).

5. Расчёт периодической структуры RVE-методом конечных элементов

Периодическая структура строится из призматических ячеек (Рис. 3) с плоскими торцевыми поверхностями Γ_1 (нижняя) и Γ_2 (верхняя), которые нормальны к координатной оси Oz . К верхней плоскости вдоль отрицательного направления Oz прикладывается сила, создающая однородное давление $p = 10^5 \text{ Па} = 10^6 \text{ дин/см}^2$ (1 атм).

Условия на нижней границе задаются соотношениями:

$$u_z|_{\Gamma_1} = 0, \quad \varphi|_{\Gamma_1} = 0, \quad (27)$$

то есть эта плоскость, механически закреплённая и покрытая слоем проводника, представляет собой эквипотенциальную поверхность, её потенциал принимается за начало отсчёта.

Числовые значения материальных параметров, при которых решалась задача, соответствуют ситуации, описанной в разделе 2: в плёнку ПЭНП заключён слой керамических частиц ТБ, пьезокоэффициенты которых даются соотношениями (5).

Минимум функционала (23) находился методом конечных элементов. Программный код, реализующий решение, написанный на языке Python, использует библиотеки FEniCS [10]. При расчёте распределений компонент вектора смещений $\bar{\mathbf{u}}$ и электростатического потенциала $\bar{\varphi}$ внутри конечного элемента применяется линейная интерполяция. На рисунке 5 приведены результаты расчёта некоторой типичной реализации с RVE-ячейкой, содержащей четыре частицы. Центры частиц не лежат строго на одной прямой, то есть конфигурация не обладает осевой симметрией.

Как следует из качественного анализа (см. Рис. 4), в плоском слое пьезоэлектрика потенциал изменяется исключительно внутри указанного слоя. В случае, когда пьезофаза представлена группой близкорасположенных сферических частиц, распределение потенциала имеет более сложный характер; видно, однако, что в нём сохраняются все общие черты упрощённой схемы. На рисунке 6 показана

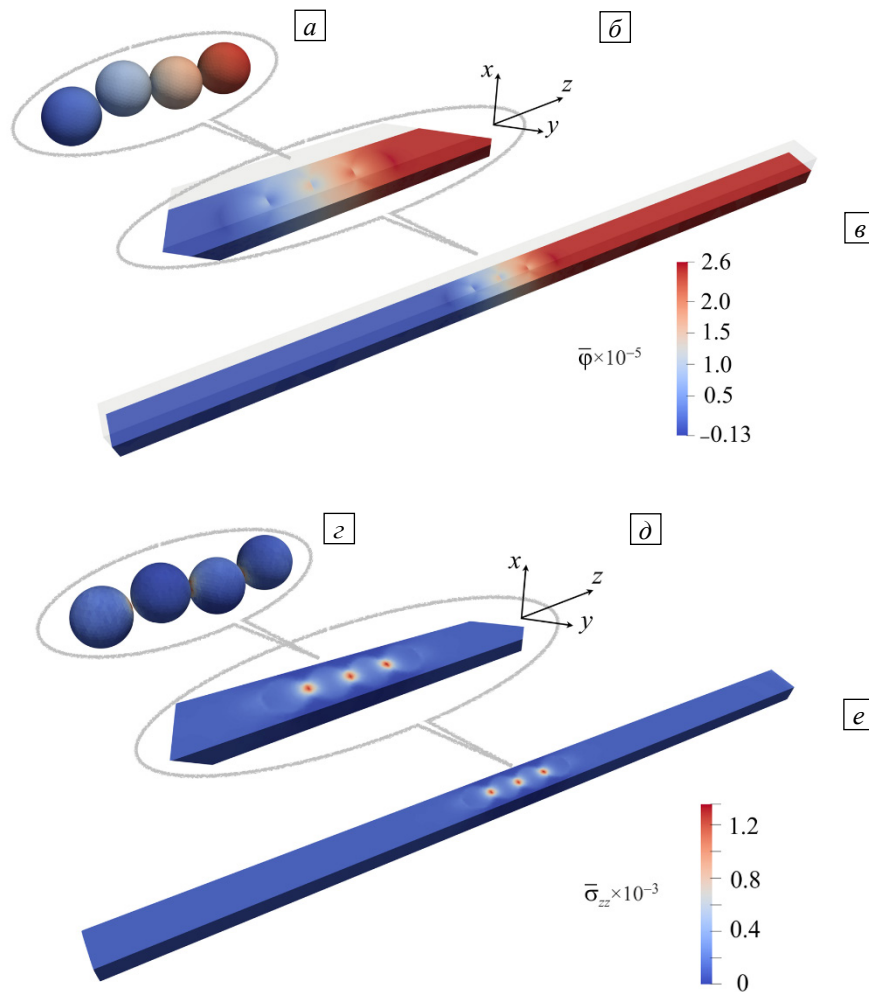


Рис. 5. Распределение электрического потенциала (а)–(б) и механических напряжений (с)–(д) в модельной периодической структуре: RVE-ячейка с четырьмя частицами ТБ (показана цепочка сфер, матрица сделана невидимой) (а), (с); центральная часть ячейки (б), (д); вся ячейка (её верхний – нагружаемый торец – находится справа) (б), (д)

зависимость $\varphi(z)$ вдоль центральной линии элемента для конфигурации из четырёх частиц, приведённой на рисунке 5.

В слоистой структуре (Рис. 4) давление, приложенное к наружной поверхности слоя, внутри плёнки однородно, и электрический потенциал возрастает монотонно (Рис. 4б). В ситуации, приведённой на рисунках 5, 6, внешнее давление, действующее через наружную поверхность, создаёт внутри плёнки неоднородное поле механических напряжений, в том числе сдвиговых, именно это поле воспринимается

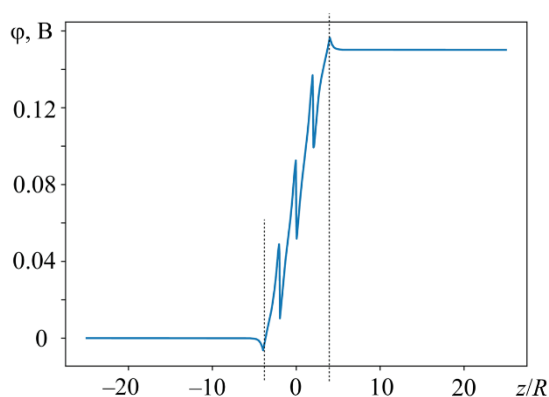


Рис. 6. Распределение электрического потенциала вдоль оси Oz в RVE-ячейке модельной периодической структуры; ячейка содержит четыре частицы ТБ

пьезочастицами. В результате они поляризуются и становятся источниками электрического поля. Поле каждой частицы убывает по мере удаления от неё, и поэтому потенциал в межчастичных промежутках снижается. Этим и обусловлен зигзагообразный характер функции $\varphi(z)$ на рисунке 6. На графике проекция на ось Oz любого из четырёх восходящих участков фактически совпадает с диаметром частицы ($2R$), а проекция падающего участка — с величиной межчастичного зазора ($\sim 0.1R$).

Очевидно, что при сближении частиц амплитуда падающего участка будет уменьшаться, и функция $\varphi(z)$ устремится к простому контуру (Рис. 4б). Правильность представленных результатов подтверждается и превращением потенциала в константу

конфигураций, однозначного вывода сделать нельзя. Тем не менее с учётом того, что, согласно рисунку 7, для $N = 3$ возрастание ϕ_w в 1.5 раза приводит к увеличению разности потенциалов примерно в 3.6 раза представляется очень вероятным: зависимость $\varphi(\phi_w)$ и должна описываться формулами эффективной среды типа Бруггемана (см., например, [11, 12]).

7. Обсуждение результатов

Выполненные расчёты показали, что пьезоэлектрический отклик — разность потенциалов между сторонами плёнки — значительно изменяется при не слишком больших вариациях пространственного распределения частиц. Именно поэтому вычисления производились многократно и обеспечивали возможность усреднения по достаточно объёмной выборке. Такое усреднение в некоторой степени имитирует разброс конфигураций в реальной плёнке, представляет её как суперпозицию вариантов, где цепочки из одинакового числа частиц имеют различные конформации. Для реальных образцов подход к усреднению может быть уточнён, если с помощью оптической микроскопии прояснить морфологию получаемых плёнок.

Значительную долю неопределённости в получаемые количественные результаты способны внести материальные параметры ТБ и ПЭНП. Они многочисленны: компоненты пьезотензора d_{ik} , тензора ε_{ik} , упругие коэффициенты частиц ТБ и матрицы. Числовые значения всех этих величин для модельного расчёта брались из справочников. Между тем хорошо известно, что материальные коэффициенты пьезокерамик сильно изменяются в зависимости от способа синтеза, а реологические параметры плёнок ПЭНП — от способов синтеза и переработки полимера. Строго говоря, эти параметры должны находиться из набора независимых экспериментов.

Хотя в настоящей работе модель конкретизирована для частного случая ПЭНП@ТБ, её достоинство в том, что она позволяет получать решение практически при любых значениях основных материальных параметров задачи и даёт удобный способ фитирования экспериментальных результатов с целью определения реальных значений этих параметров. Предположение о том, что частицы ТБ собраны внутри плёнки в виде тонкого слоя введено исключительно для того, чтобы сблизить результаты расчёта и наиболее простого варианта эксперимента.

Использованная технология компьютерного моделирования допускает любое пространственное распределение частиц наполнителя и, при небольшом техническом изменении, допускает рассмотрение частиц несферической формы. Равным образом RVE-элемент может быть построен так, что в нём будут содержаться частицы разной природы, в частности, наряду с пьезоэлектрическими, ещё могут присутствовать и частицы ферромагнетика. Модель с расширением такого типа подходит для теоретического изучения полимерных мультиферроиков, когда композит поляризуется посредством приложения к нему внешнего магнитного поля, которое, воздействуя на ферромагнитные частицы, создаёт в матрице мезомасштабные поля механических напряжений, воспринимаемые пьезочастицами и вызывающие электрическую поляризацию последних.

8. Выводы

В духе концепции RVE (Representative Volume Element — представительный элемент объёма) построена вычислительная модель, позволяющая проводить мезоскопические расчёты с целью оценки макроскопической разности потенциалов между сторонами плёнки композита, составленного из электронейтрального полимера (матрицы) и пьезоэлектрических частиц (наполнителя), в качестве примера взята система ПЭНП@ТБ при внешнем давлении на одну из сторон плёнки. Приведены результаты решения указанной задачи при умеренных весовых концентрациях (20 и 30 об.%) ТБ в композите. Показано, что в таких плёнках пьезоэффект весьма чувствителен к деталям ближнего порядка в системе диспергированных частиц. Для имитации реальной плёнки выполнены расчёты (а затем осуществлено усреднение) по допустимому набору конфигураций в предположении, что композитная плёнка содержит в себе дисперсную фазу в виде тонкого внутреннего слоя, где локальная концентрация пьезочастиц высока.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 21-72-30032.

Литература

1. Майгельдинов И.А., Цюр К.И. Термомеханические свойства кристаллических полимеров. I. Полиэтилен // Высокомолекулярные соединения. 1963. Т. 5, № 2. С. 243-251.
2. Dong L., Stone D.S., Lakes R.S. Softening of bulk modulus and negative Poisson ratio in barium titanate ceramic near the Curie point // Phil. Mag. Lett. 2010. Vol. 90. P. 23-33. <https://doi.org/10.1080/09500830903344907>
3. Желудев И.С. Электрические кристаллы. М.: Наука, 1979. 200 с.

4. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 620 с.
6. Lin C.-H., Muliana A. Micromechanics models for the effective nonlinear electro-mechanical responses of piezoelectric composites // *Acta Mech.* 2013. Vol. 224. P. 1471-1492. <https://doi.org/10.1007/s00707-013-0823-4>
7. Omelyanchik A., Antipova V., Gritsenko C., Kolesnikova V., Murzin D., Han Y., Turutin A.V., Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Ilina T.S., Kiselev D.A., Voronova M.I., Malinkovich M.D., Parkhomenko Yu.N., Silibin M., Kozlova E.N., Peddis D., Levada K., Makarova L., Amirov A., Rodionova V. Boosting magnetoelectric effect in polymer-based nanocomposites // *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11. 1154. <https://doi.org/10.3390/nano11051154>
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 216 с.
9. Ji Y.-Z., Wang Z., Wang B., Chen Y., Zhang T., Chen L.-Q., Song X., Chen L. Effect of meso-scale geometry on piezoelectric performances of additively manufactured flexible polymer-Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ composites // *Adv. Eng. Mater.* 2017. Vol. 19. 1600803. <https://doi.org/10.1002/adem.201600803>
10. FEniCS Project. <http://www.fenicsproject.org>
11. Гладков С.О. Физика композитов. Термодинамические и диссипативные свойства. М.: Наука, 1999. 330 с.
12. Pant H.C., Patra M.K., Verma A., Vadera S.R., Kumar N. Study of the dielectric properties of barium titanate-polymer composites // *Acta Mater.* 2006. Vol. 54. P. 3163-3169. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.02.031>

References

1. Maygel'dinov I.A., Tsyur K.I. Termomekhanicheskiye svoystva kristallicheskiykh polimerov. I. Polietilen [Thermo-mechanical properties of crystalline polymers. I. Polyethylene]. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya – Polymer Science*, 1963, vol. 5, no. 2, pp. 243-251.
2. Dong L., Stone D.S., Lakes R.S. Softening of bulk modulus and negative Poisson ratio in barium titanate ceramic near the Curie point. *Phil. Mag. Lett.*, 2010, vol. 90, pp. 23-33. <https://doi.org/10.1080/09500830903344907>
3. Zheludev I.S. *Elektricheskiye kristally* [Electric crystals]. Moscow, Nauka, 1979. 200 p.
4. Lines M.E., Glass A.M. *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Oxford, Clarendon Press, 1977. 680 p.
5. Landau L.D., Lifshitz E.M., Pitaevskii L.P. *Electrodynamics of continuous media*. New York, Pergamon Press, 1984. 578 p.
6. Lin C.-H., Muliana A. Micromechanics models for the effective nonlinear electro-mechanical responses of piezoelectric composites. *Acta Mech.*, 2013, vol. 224, pp. 1471-1492. <https://doi.org/10.1007/s00707-013-0823-4>
7. Omelyanchik A., Antipova V., Gritsenko C., Kolesnikova V., Murzin D., Han Y., Turutin A.V., Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Ilina T.S., Kiselev D.A., Voronova M.I., Malinkovich M.D., Parkhomenko Yu.N., Silibin M., Kozlova E.N., Peddis D., Levada K., Makarova L., Amirov A., Rodionova V. Boosting magnetoelectric effect in polymer-based nanocomposites. *Nanomaterials*, 2021, vol. 11, 1154. <https://doi.org/10.3390/nano11051154>
8. Landau L.D., Lifshitz E.M. *Theory of elasticity*. Oxford, Pergamon Press, 1970. 231 p.
9. Ji Y.-Z., Wang Z., Wang B., Chen Y., Zhang T., Chen L.-Q., Song X., Chen L. Effect of meso-scale geometry on piezoelectric performances of additively manufactured flexible polymer-Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ composites. *Adv. Eng. Mater.*, 2017, vol. 19, 1600803. <https://doi.org/10.1002/adem.201600803>
10. FEniCS Project. <http://www.fenicsproject.org>
11. Gladkov S.O. *Fizika kompozitov. Termodinamicheskiye i dissipativnyye svoystva* [Physics of composites. Thermodynamic and dissipative properties]. Moscow, Nauka, 1999. 330 p.
12. Pant H.C., Patra M.K., Verma A., Vadera S.R., Kumar N. Study of the dielectric properties of barium titanate-polymer composites. *Acta Mater.*, 2006, vol. 54, pp. 3163-3169. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.02.031>

Поступила в редакцию 15.09.2023; после доработки 15.10.2023; принята к опубликованию 27.10.2023

Сведения об авторах

Столбов Олег Валерьевич, кфмн, снс, Институт механики сплошных сред УрО РАН (ИМСС УрО РАН), 614018, г. Пермь, ул. Академика Королёва, д. 1; e-mail: sov@icmm.ru

Райхер Юрий Львович, дфмн, проф., гнс, ИМСС УрО РАН; e-mail: raikher@icmm.ru