



# Simulation on the Electromechanical Properties of 1-3, 3-3 Type Composite Ferroelectric/Piezoelectric Materials

## 1-3, 3-3 型复合铁电/压电材料的力电性能仿真

顾书扬、慎庸仲、武逸飞、张锦程

清华大学材料学院

2021.05.29

Email: [jincheng18@mails.tsinghua.edu.cn](mailto:jincheng18@mails.tsinghua.edu.cn)

## 1.1 背景 —— 电子材料应用领域不断扩张

目前，压电材料多数为陶瓷材料，然而随着技术发展，电子材料所应用的领域也越来越广，如何协调压电性和机械性能，以满足不同服役条件下的性能要求，是一项值得研究的课题。

其中，由压电陶瓷和聚合物组成的压电复合材料具有出色的可定制性，因而是研究的热点。由于具有耦合系数高，声阻抗低，与人体组织匹配性好，柔韧等优点，这种复合材料在水下声纳、医学诊断超声换能器和柔性可穿戴设备等方面都有很大的应用前景。

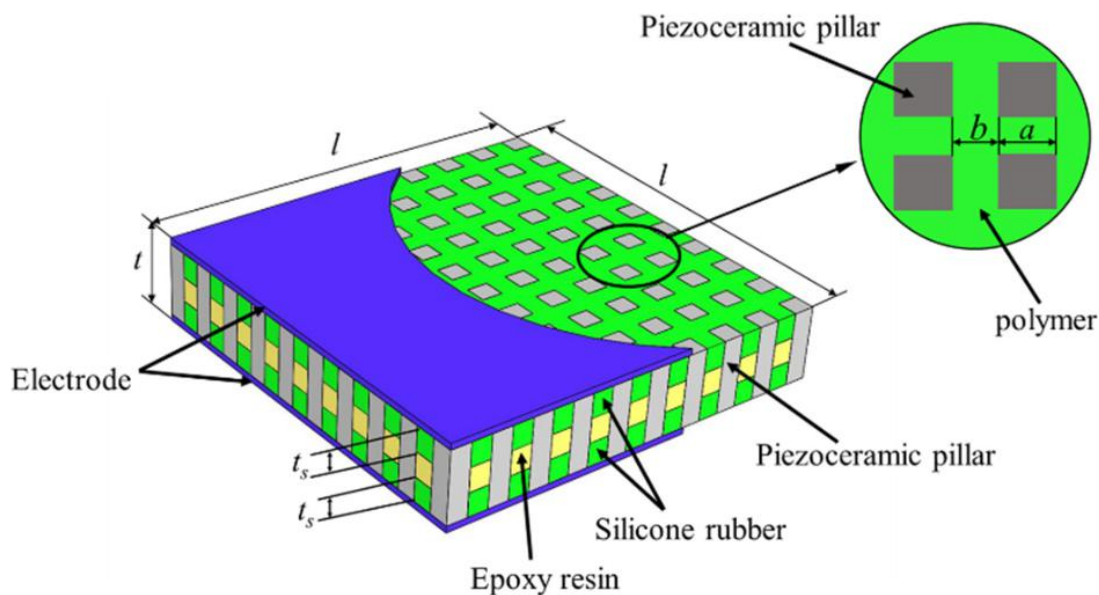


图1. 具有 3 层结构的 1-3 型压电复合材料。

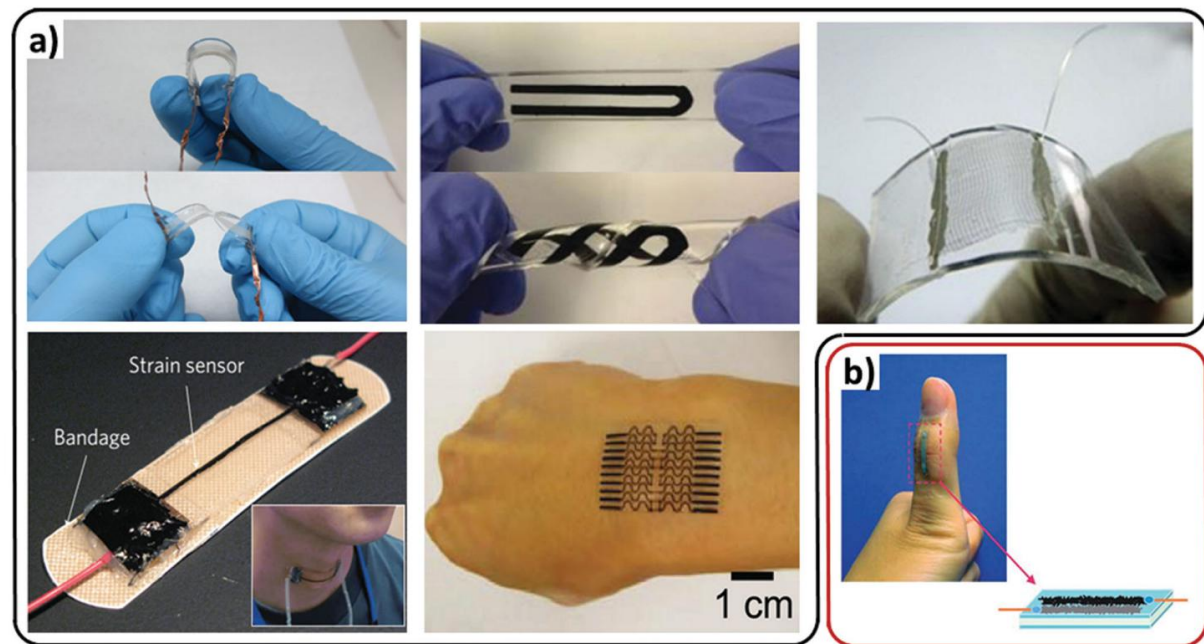
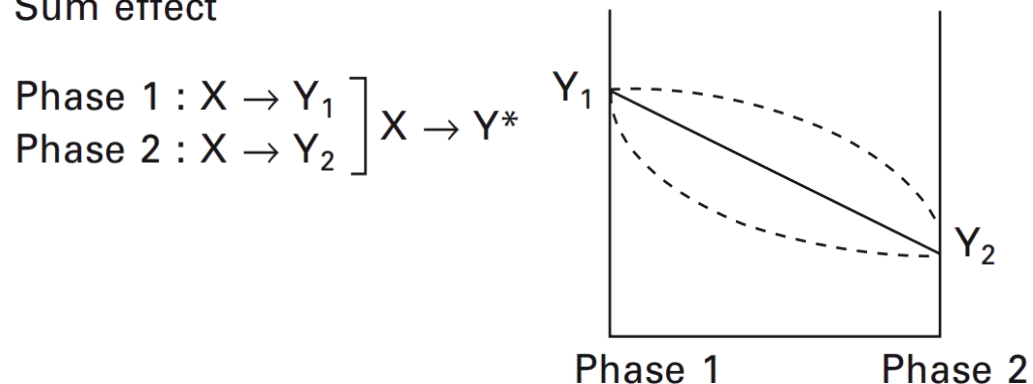


图2. 复合压电材料应用于柔性可穿戴设备。

## 1.2 背景——复合压电材料的协同效应

我们记复合材料中不同的两相分别为 P1、P2，对于功能材料而言，总存在这—个物理量  $X$ ，当它输入系统后，将会导致另一个物理量  $Y$  的变化。P1 和 P2 对  $X$  的单独响应记为  $Y_1, Y_2$ ，复合系统的总响应  $Y^*$  相对于  $Y_1, Y_2$  的关系可以有以下三种，即加和、协同和乘积效应。

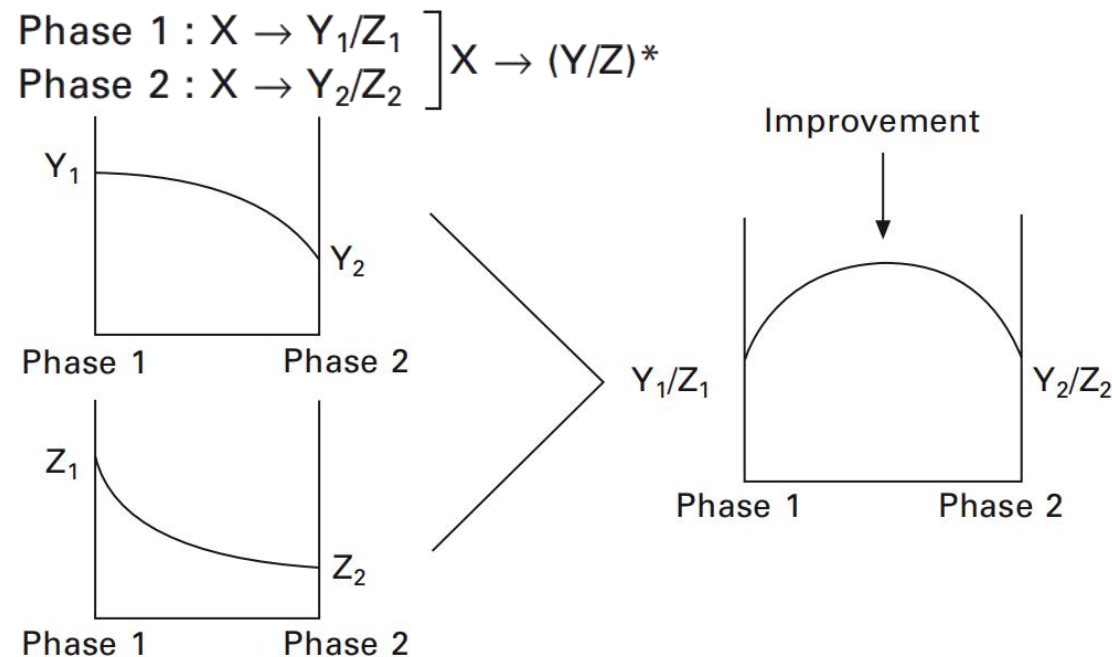
(a) Sum effect



(c) Product effect

Phase 1 :  $X \rightarrow Y$   
Phase 2 :  $Y \rightarrow Z$   $\left. \vphantom{\begin{matrix} \text{Phase 1} \\ \text{Phase 2} \end{matrix}} \right\} X \rightarrow Z$  New function

(b) Combination effect



也就是说，制备为复合材料后，压电材料的性能本身可能会有提升，即  $1+1>2$  的现象可能会发生。同时，我们也要警惕乘积效应所带来的性能下降现象。

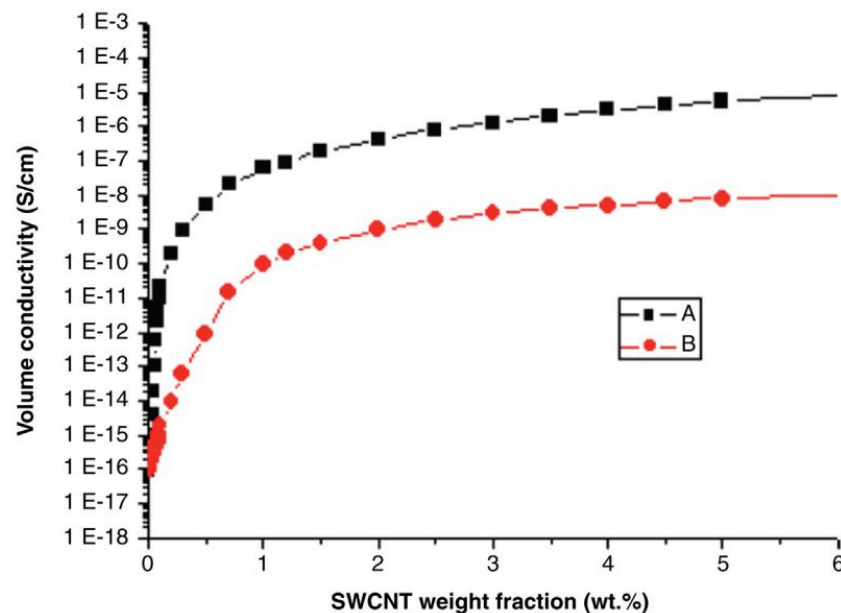
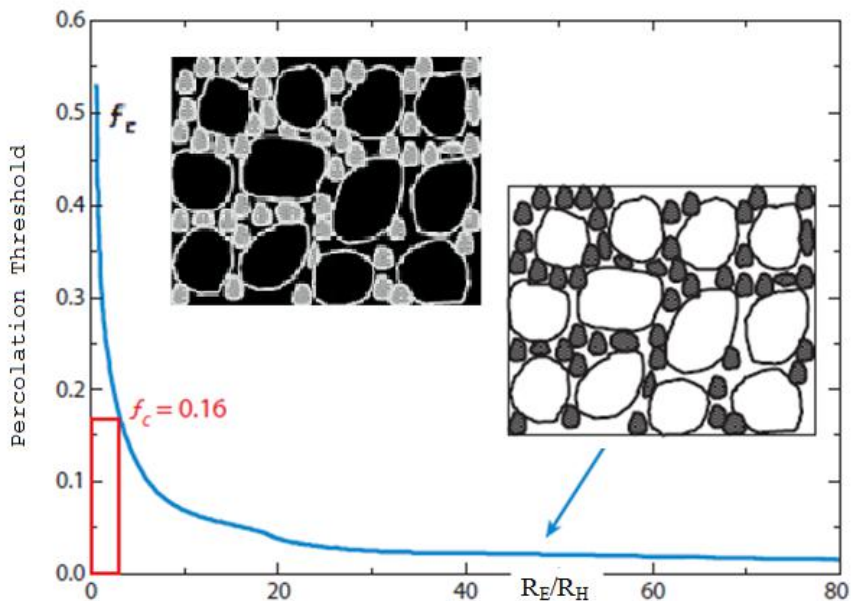
## 1.3 背景——复合压电材料的渗流效应

复合压电材料的性能并不是两相性能的简单加和，而是和两相间的连通性和相对取向息息相关。

常规复合压电材料通常等效于 1-3 型的单连通模型，然而该类型材料性能稳定性差，力学上容易失效，且具有各向异性，因此不能广泛应用。由于渗流效应，两相体积比不同的复合压电材料性能存在突变（渗流极限），由 Weber 等人的研究，复合物的电学性能随体积的变化有：

$$Y_c = Y_0(\varphi_f - \varphi_c)^t + Y_c(\varphi_c - \varphi_f)^t$$

其中的幂参数值  $t$  主要取决于功能相的晶格常数，功能填料的长宽比、形态、质量以及方向。





## 1.4 背景——渗流效应对于铁电性的影响

获得各向同性、性能稳定的材料复合结构，对提高复合压电材料的性能至关重要。同时，利用渗流效应改进复合相的制备方法，能够得到更小陶瓷-基体体积比的复合材料。目前复合材料的研究热点是各向同性的网络状结构。

下面，我们将以 PZT-PVDF 压电复合材料的铁电性为例，研究拓扑连通性的不同对复合材料保持原陶瓷电学性能能力的影响，及其背后的机理。

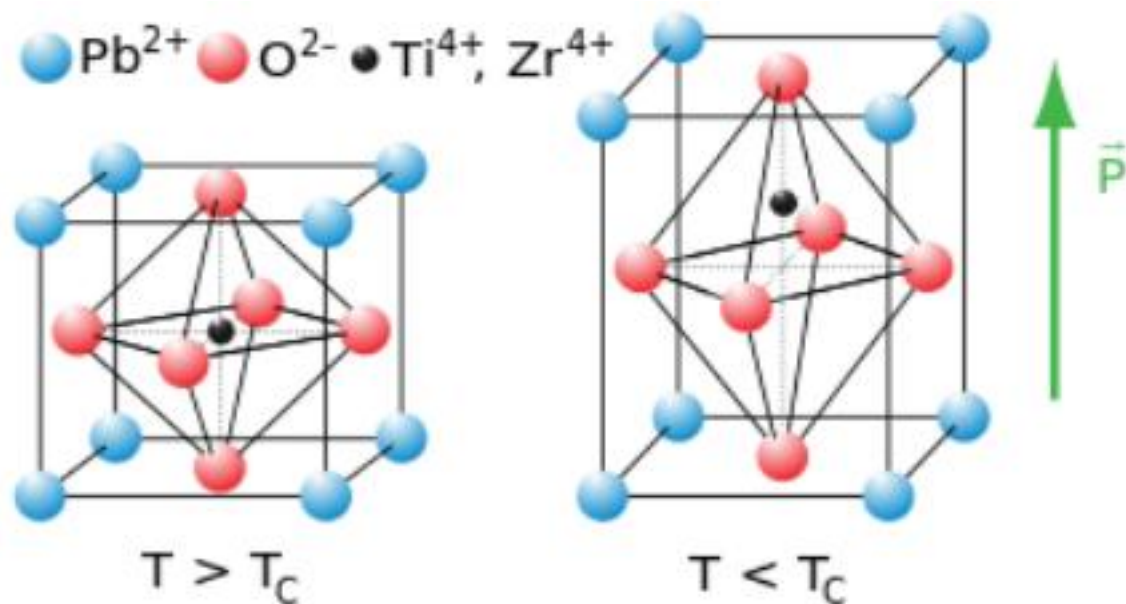


图6. 本实验所研究的锆钛酸铅 (PZT) 压电材料

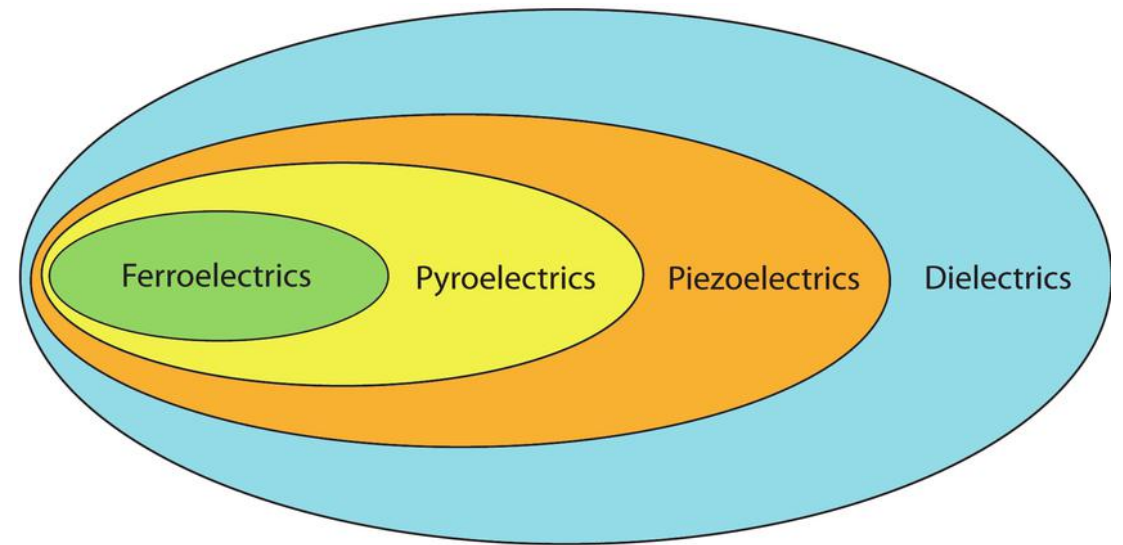


图7. 压电性、热电性、铁电性的关系

## 2 实验设计

### 2.1 仿真手段

有限元分析 (FEA) 是计算多物理连续场的有效方法, 在本研究中我们将利用 ANSYS/COMSOL Multiphysics 软件进行建模与计算。

### 2.2 模型构建

由于真实材料的微观结构比较复杂且难以进行具体的结构测定, 所以我们参考了 Newnham 等人的工作, 按照连通性 (1-3, 3-3) 的不同简化建模。具体而言, 我们制作了不同拓扑结构和材料体积比下的 **PZT-PVDF 二维薄片模型**, 在  $x, y$  方向上做周期性边界, 测出模型在  $z$  轴 (法向) 应力、电场条件下的压电、铁电特性。

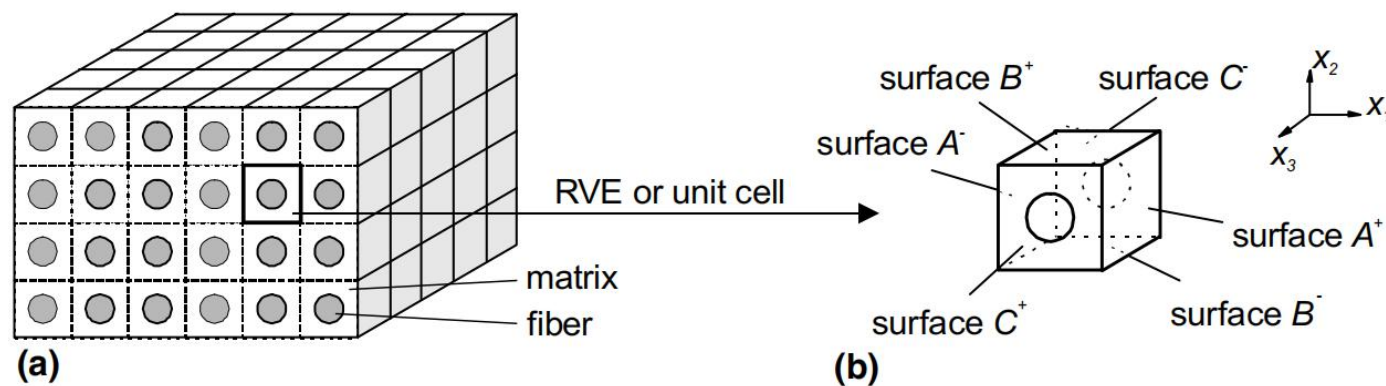


图8. 1-3 型复合物的示意图: (a) 周期性模拟体系, (b) 从原始复合材料中选取的中的元胞。



## 3 实验模型建立

### 3.1 简单周期性 PZT 模型

制作厚度为 0.015 英寸（约为 4 微米的）纯 PZT 模型，对模型  $z$  轴方向施加振幅分别为  $V_{\max} = 400\text{V}$ ,  $600\text{V}$ ,  $1200\text{V}$  的周期性电场（周期设为  $1\text{s}$ ）。或者固定电压振幅不变，在  $z$  轴方向上施加  $0\text{MPa}$ ,  $25\text{MPa}$ ,  $50\text{MPa}$  的压力。由图 9 可见 PZT 材料具有明显的压电性和铁电性。

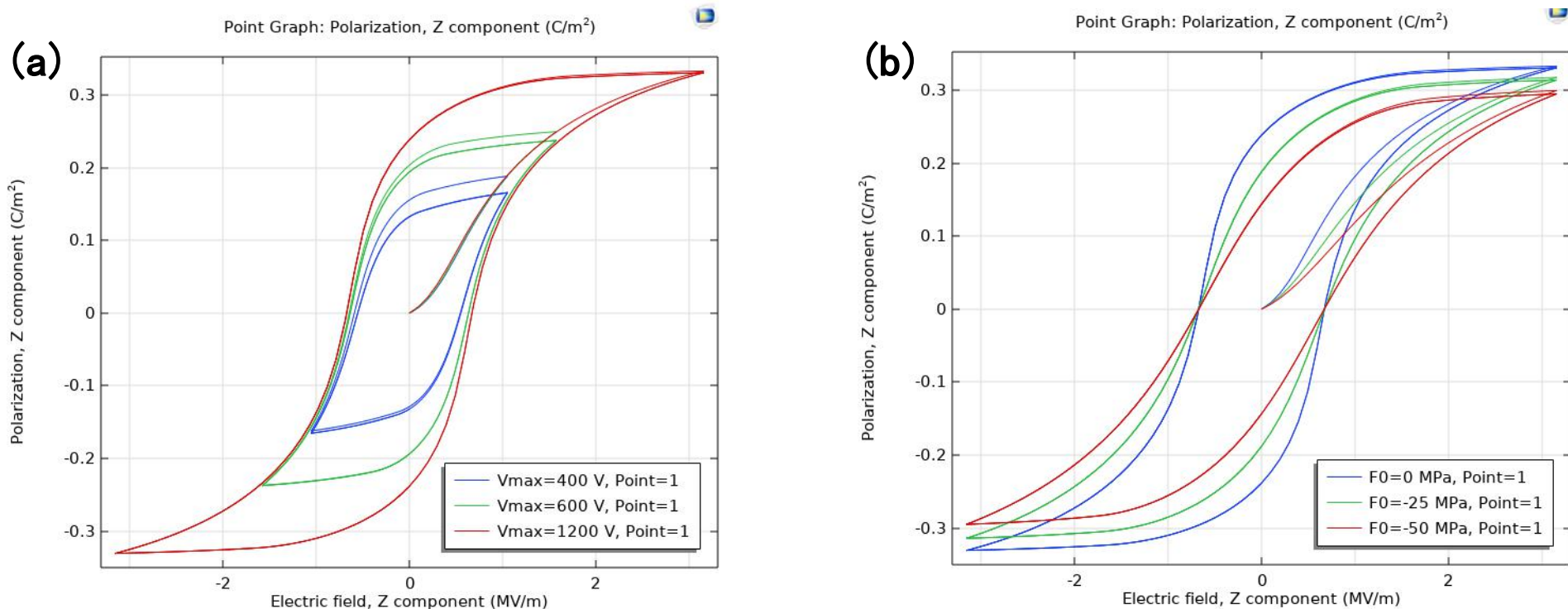


图9. PZT 模型的结果：(a) 不同电压下的电极化回滞曲线，(b) 不同压强下的电极化回滞曲线



## 3 实验模型建立

### 3.2 横向/竖向 1-3 型单向连通模型

我们从 1-3 模型出发，分别制作  $z$  轴方向（垂直薄片方向）和  $x$  轴方向（平行薄片表面）连通的 1-3 型复合模型，比较两种模型的铁电性和压电性，从而判断材料是否存在各向异性。

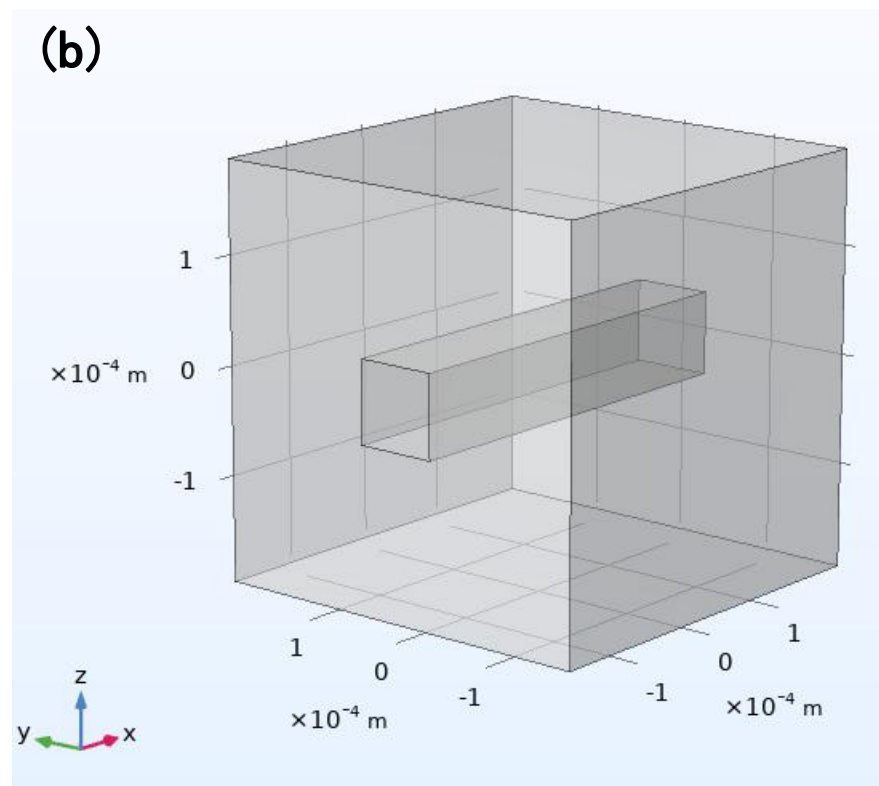
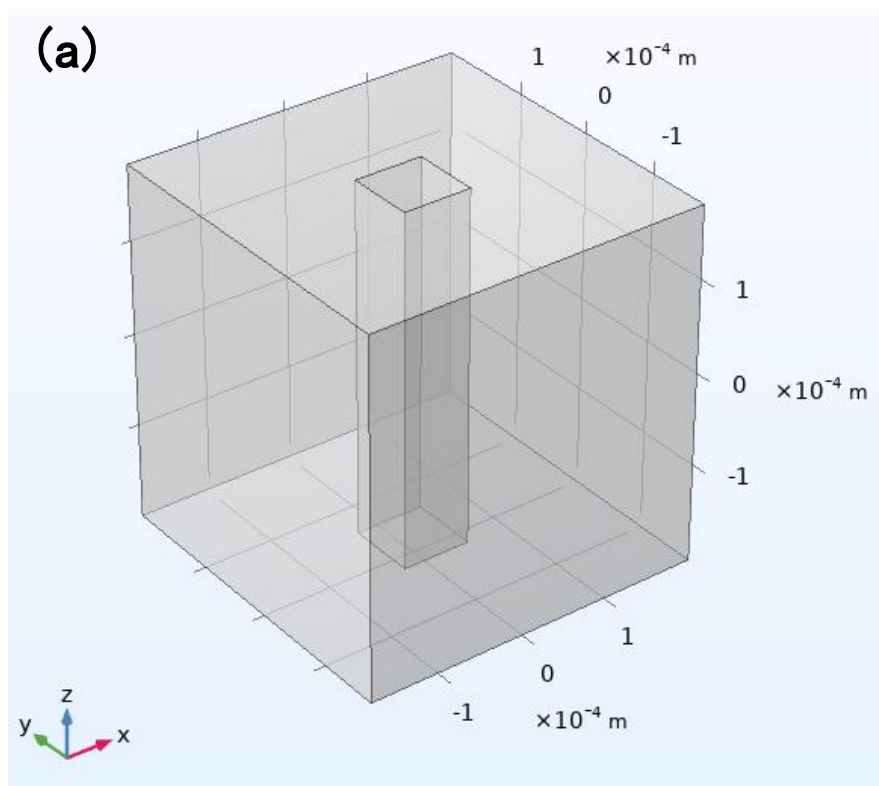


图10. 1-3 型复合物模拟体系示意图：(a)  $z$ 轴方向复合模型 (b)  $x$ 轴方向复合模型



## 3 实验模型建立

### 3.3 1-3 型缺陷模型与“阶梯型” zigzag 模型

为了研究材料中“微裂纹”缺陷的影响，我们在  $z$  方向 1-3 模型的基础上进行图11 (a) 所示的改良，与无缺陷 1-3 型模型比较，分析回滞曲线和势场。

另一方面，我们制作了如 (b) (c) 所示的 zigzag 模型，以验证拓扑连通/拓扑非连通所导致的渗流效应是复合材料铁电性各向异性的来源。

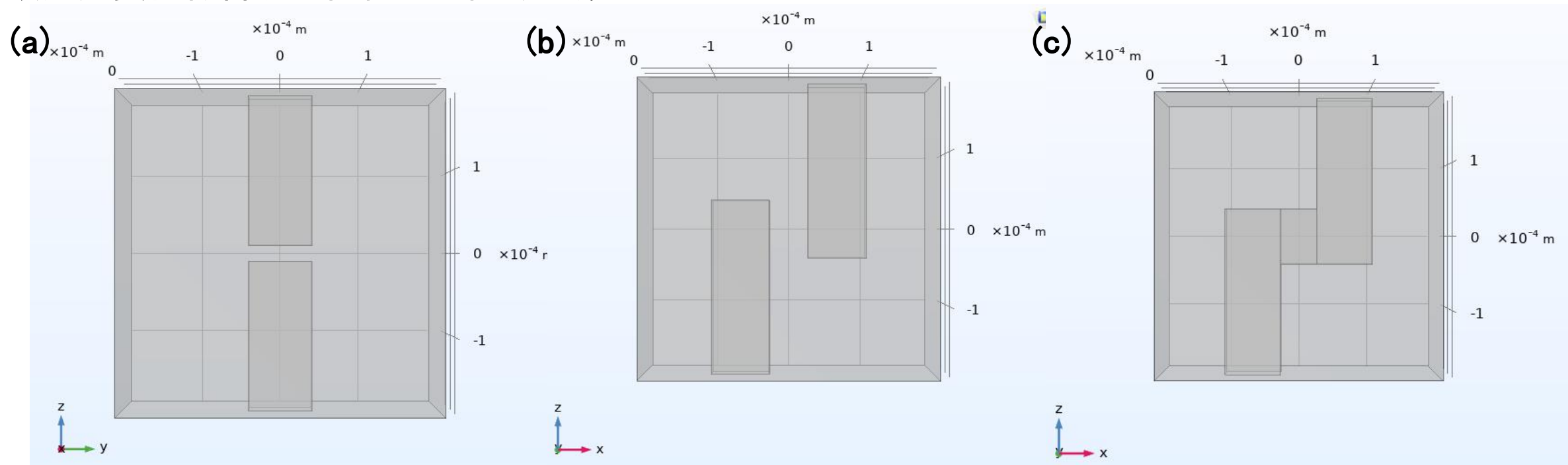


图11. (a) 引入缺陷的 1-3 型模拟体系, (b) 拓扑非连通 zigzag 模型, (c) 拓扑连通 zigzag 模型



## 3 实验模型建立

### 3.4 3-3 型空间网络模型

最后，在保持 PZT 相尺寸以及周期条件相同的条件下，我们制作了 3-3 型模型，如下图所示。接着采用和 1-3 型模型中类似的方法，引入缺陷。

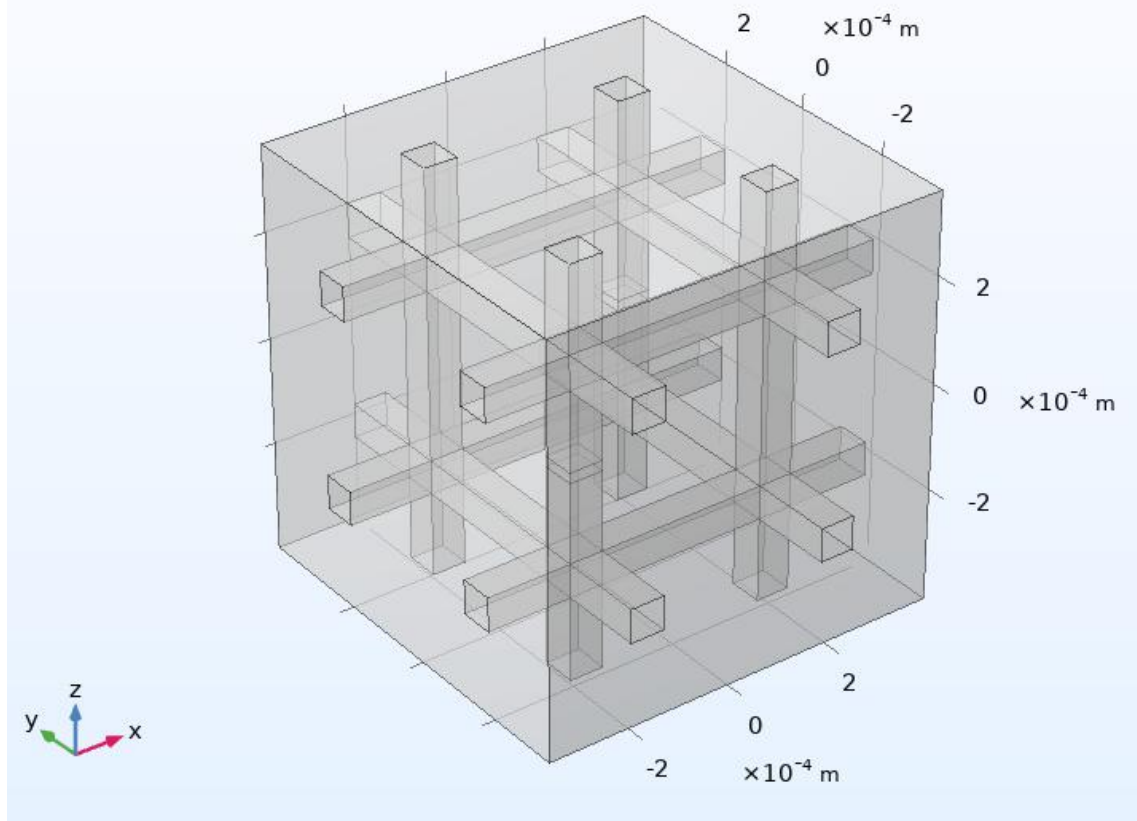


图12. 3-3 型模拟体系示意图

## 4 实验结果

### 4.1 1-3 型单向连通模型

通过比较  $z$  方向和  $x$  方向 1-3 型模型的电滞回线，我们发现，1-3 型复合方式具有明显的各向异性。

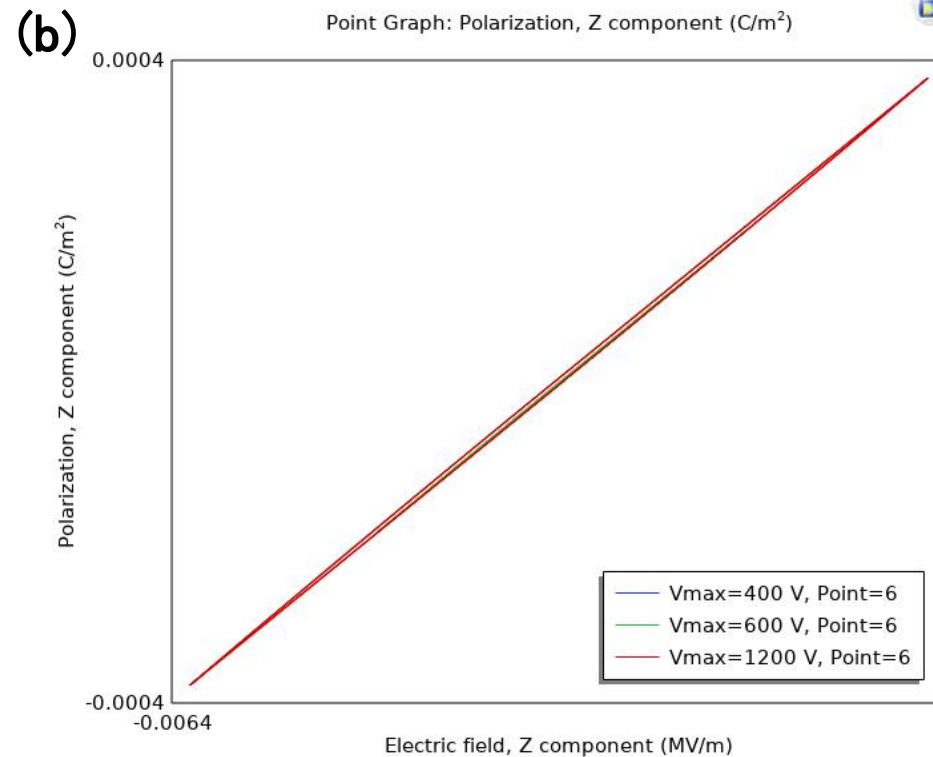
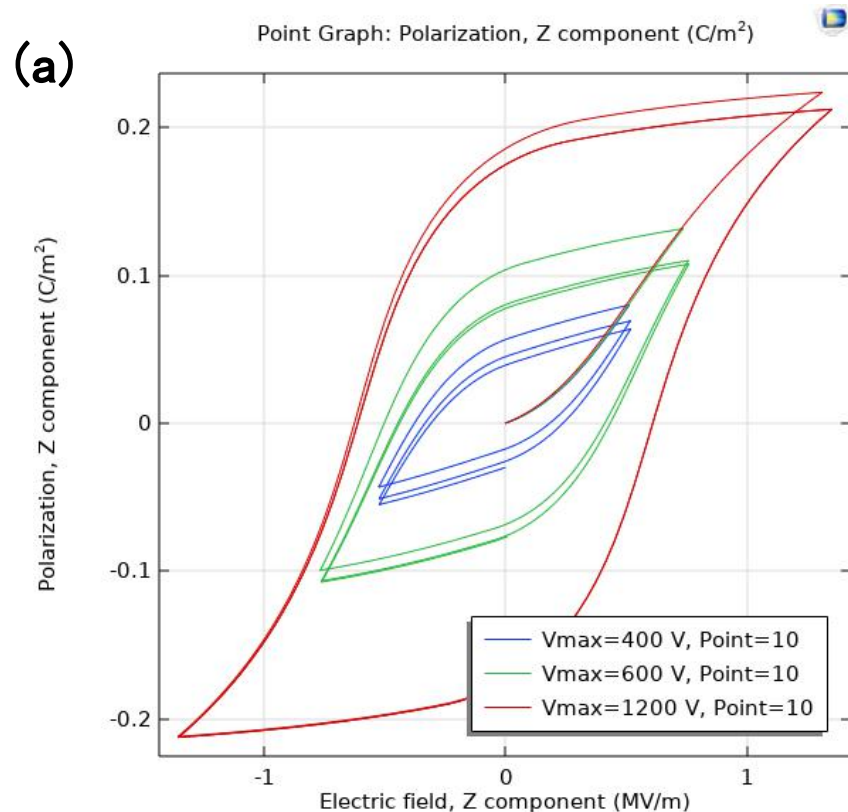
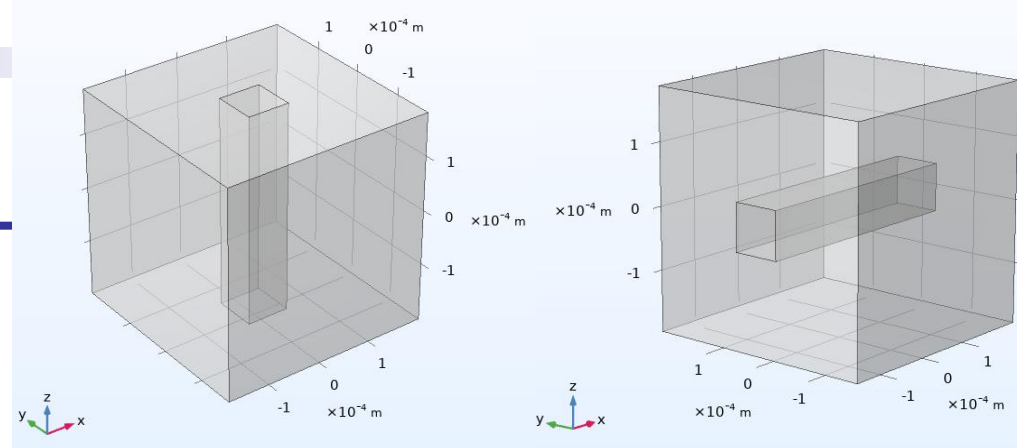


图13. 不同电压下模拟体系的电滞回线：(a)  $z$  轴方向 1-3 型，(b)  $x$  轴方向 1-3 型

## 4 实验结果

### 4.1 1-3 型单向连通模型

通过比较  $z$  方向和  $x$  方向 1-3 型模型的电滞回线，我们发现，1-3 型复合方式具有明显的各向异性。

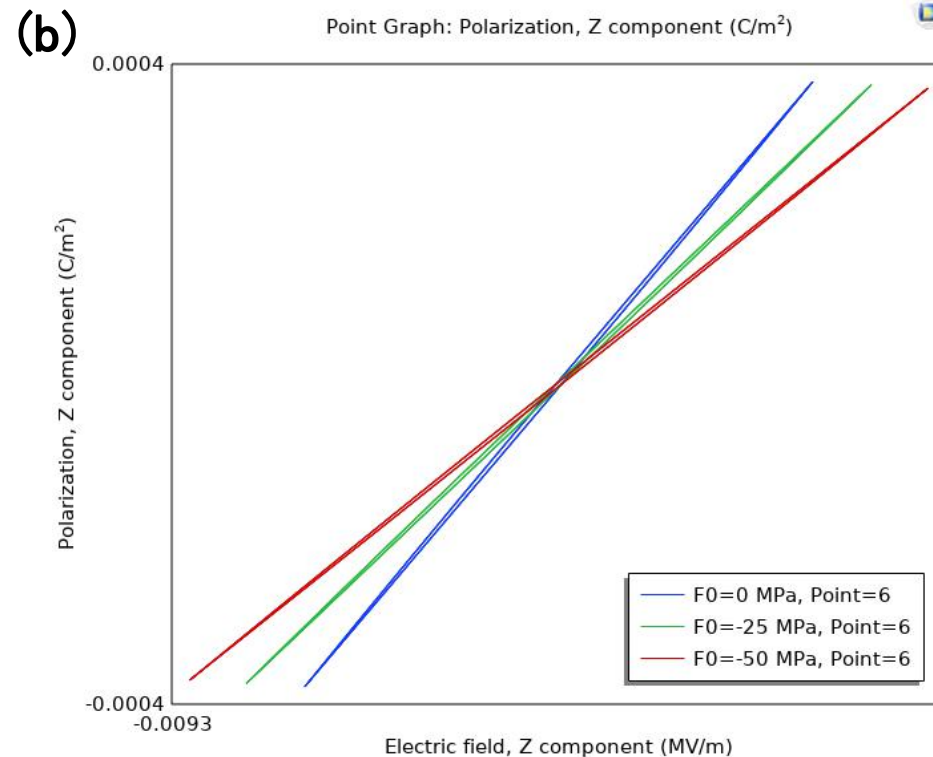
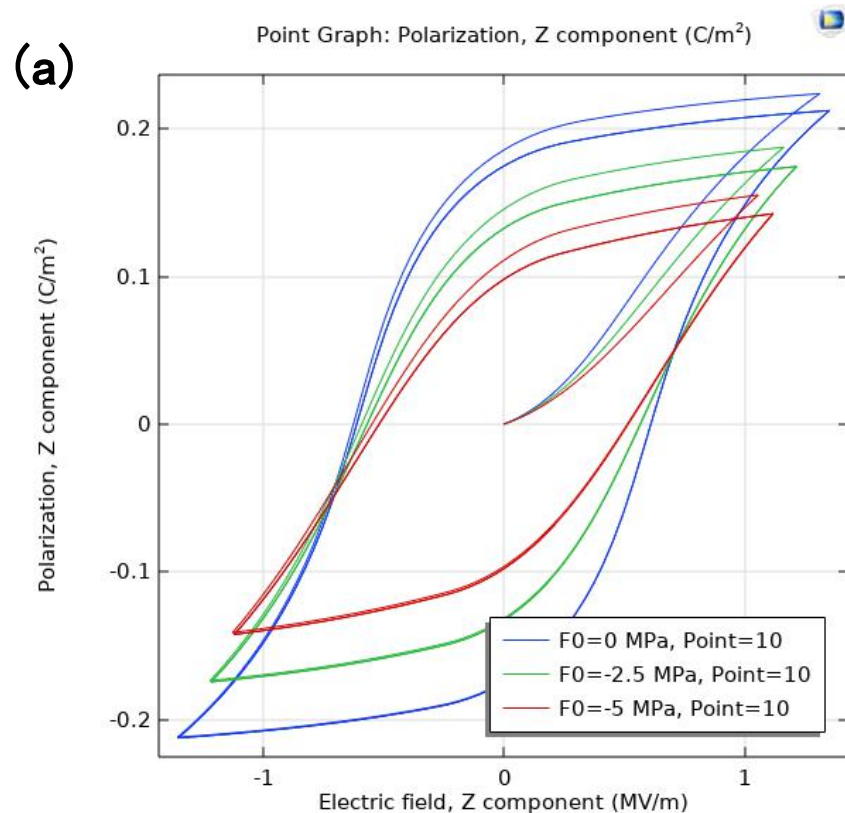
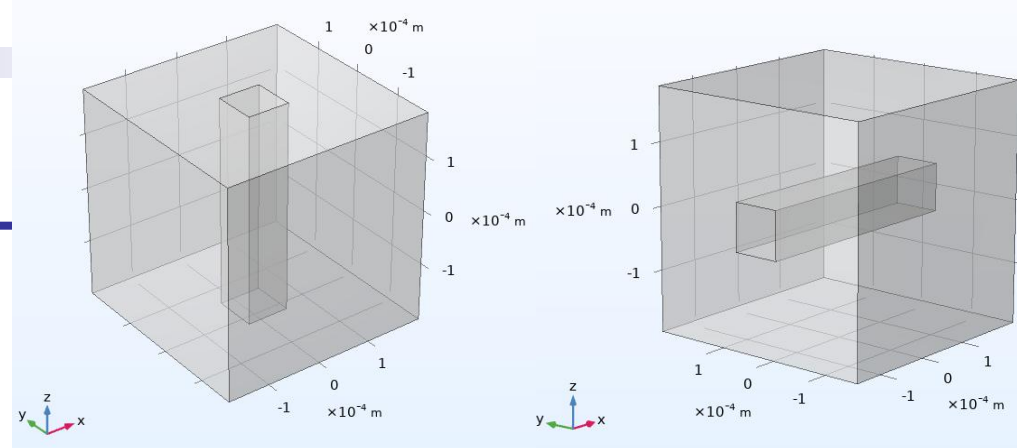


图14. 不同压强下模拟体系的电滞回线：(a)  $z$  轴方向 1-3 型，(b)  $x$  轴方向 1-3 型



## 4 实验结果

### 4.2 缺陷对材料铁电性的影响

在  $z$  方向 1-3 型模型上引入缺陷后，我们发现电回滞曲线明显改变。说明“微裂纹”的结构缺陷能够通过改变连通性，从而显著改变材料性能。

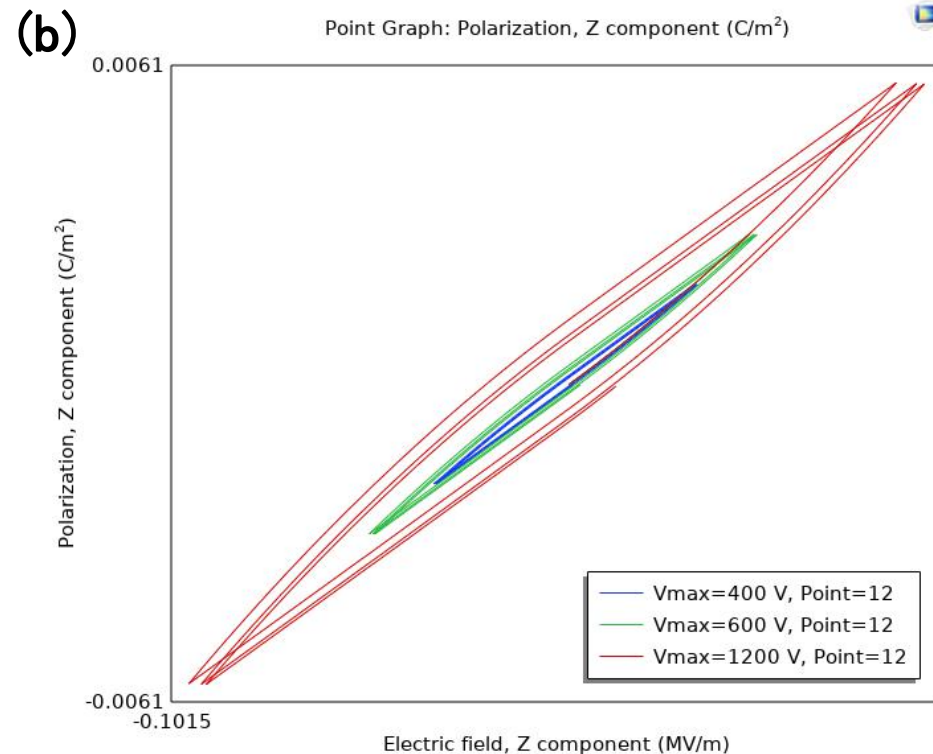
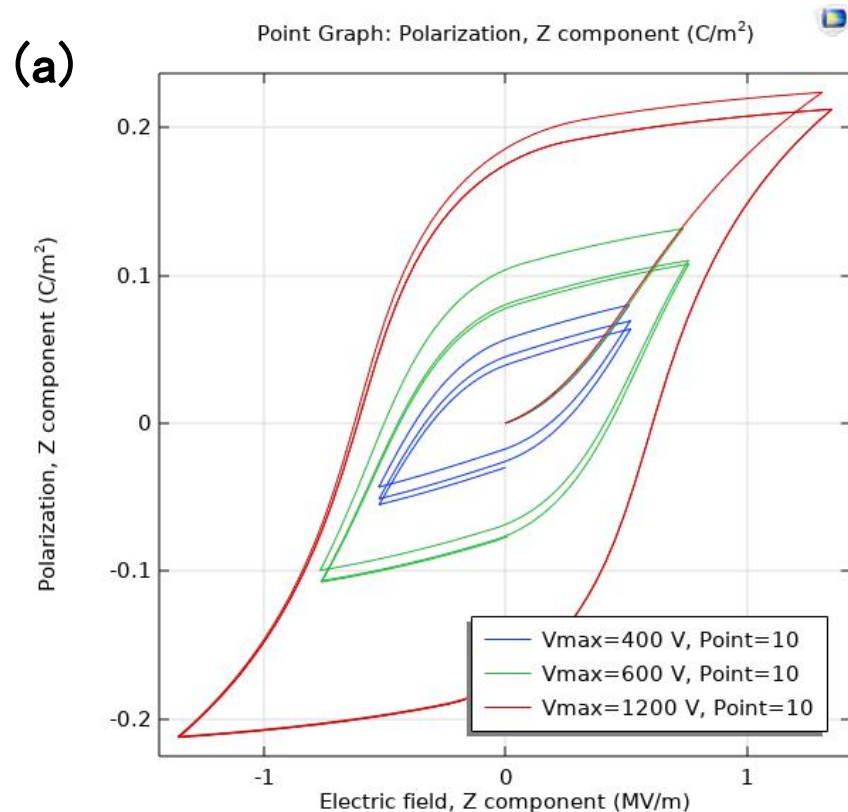
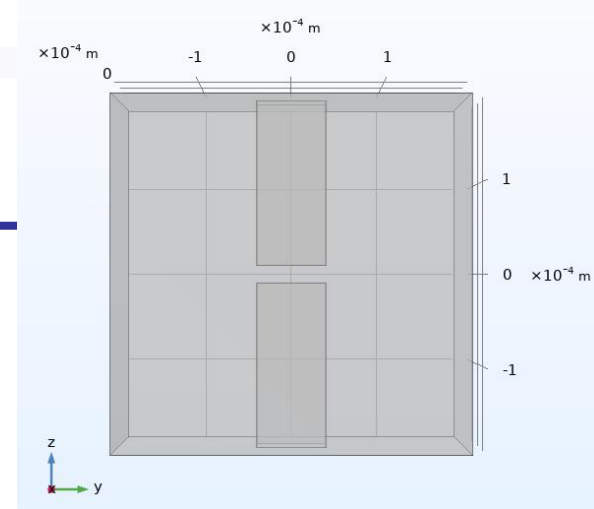


图15. 不同电压下模拟体系的电滞回线：(a) 无缺陷，(b) 有缺陷

## 4 实验结果

### 4.2 缺陷对材料铁电性的影响

在  $z$  方向 1-3 型模型上引入缺陷后，我们发现电回滞曲线明显改变。说明“微裂纹”的结构缺陷能够通过改变连通性，从而显著改变材料性能。

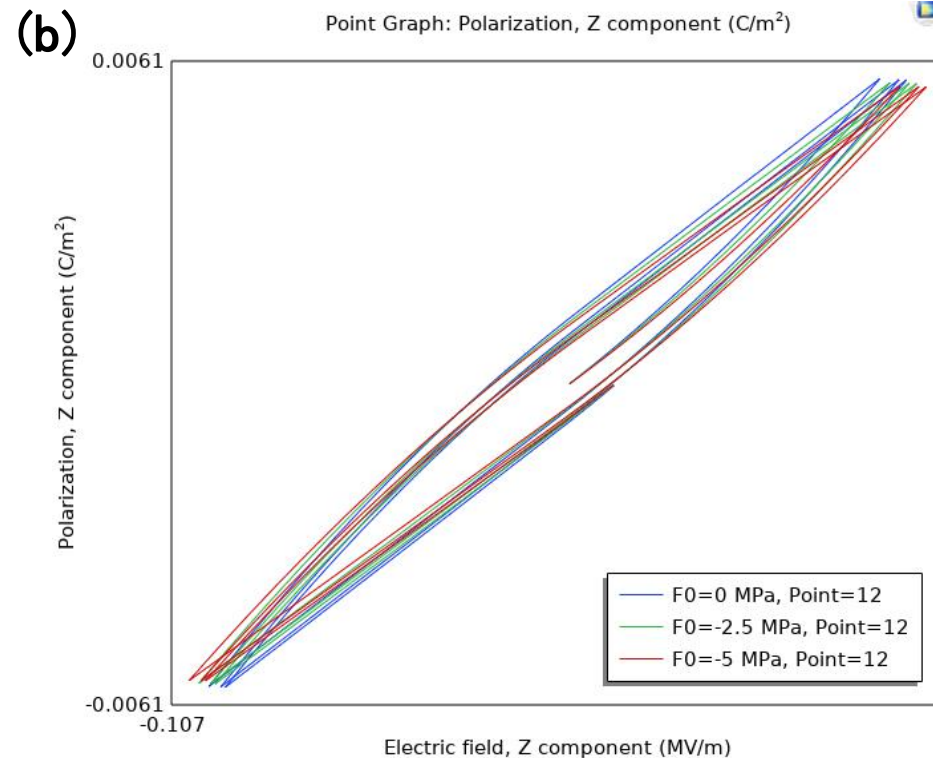
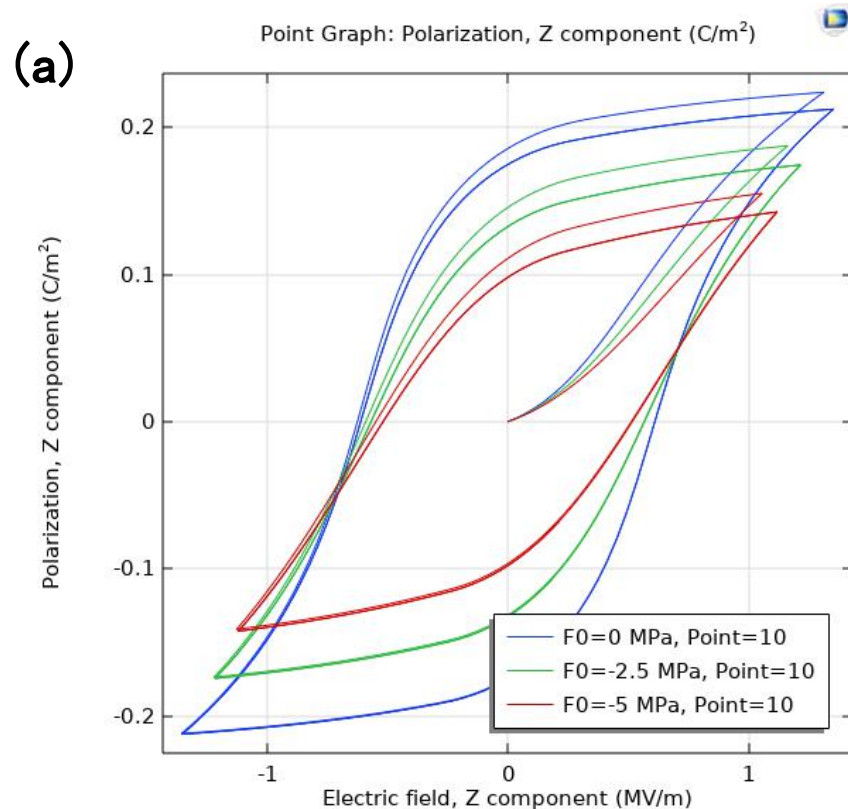
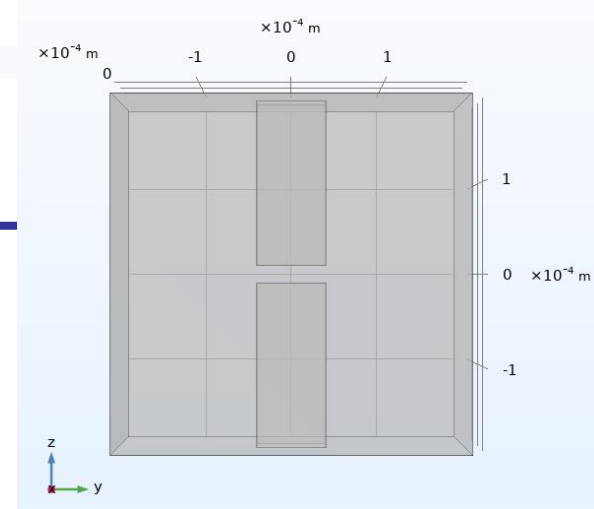


图16. 不同压强下模拟体系的电滞回线：(a) 无缺陷，(b) 有缺陷

## 4 实验结果

### 4.2 缺陷对材料铁电性的影响

通过观察电势场分布，可以看到当施加电场为 0 时刻，有缺陷的模型由于出现裂纹上下的反向极化，从而使材料不能被整体极化。

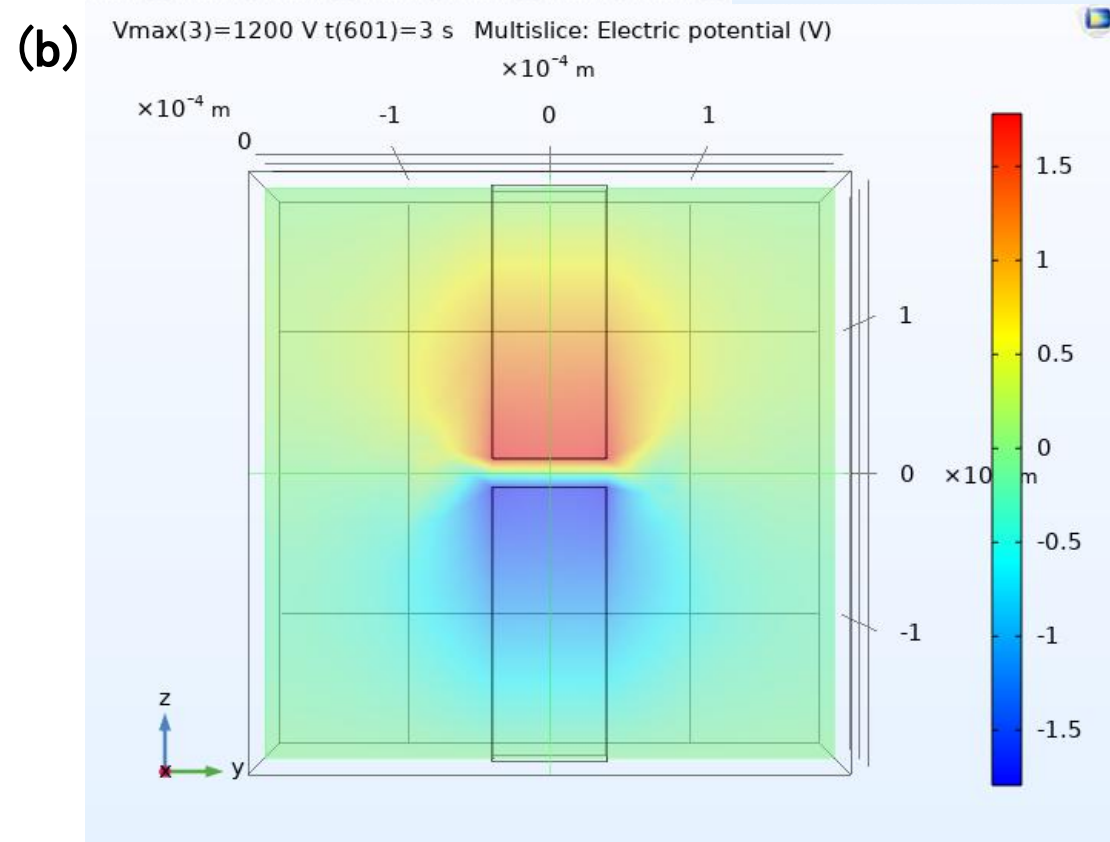
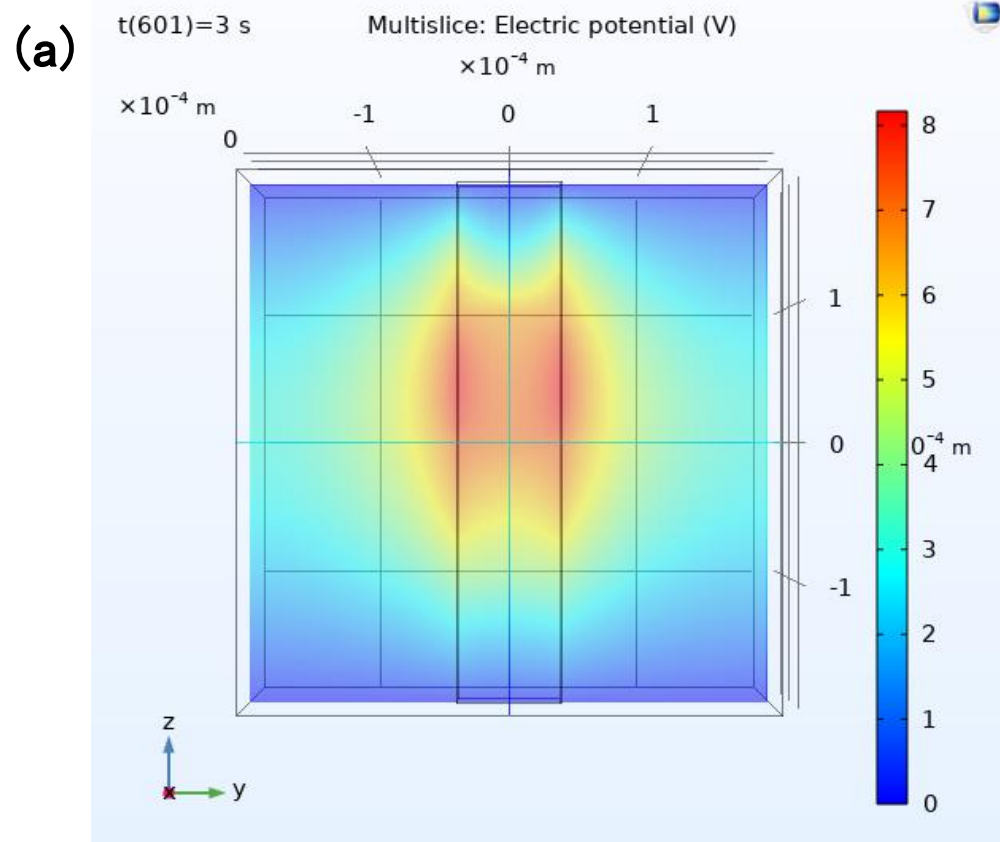
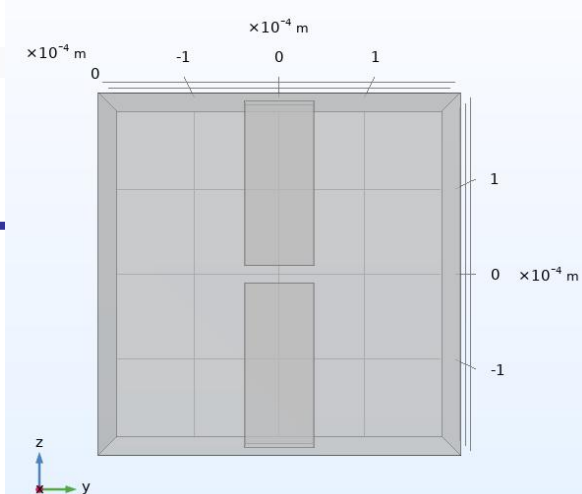


图17. 模拟体系的电势分布：(a) 无缺陷，(b) 有缺陷

## 4 实验结果

### 4.3 1-3 型连通/非连通的 zigzag 模型比较

为了找到复合材料电学性质各向异性的来源，我们制作了如下的 zigzag 模型。以验证拓扑连通性所导致的渗流效应是影响铁电性的主要因素。而不是特定方向上材料的长度。

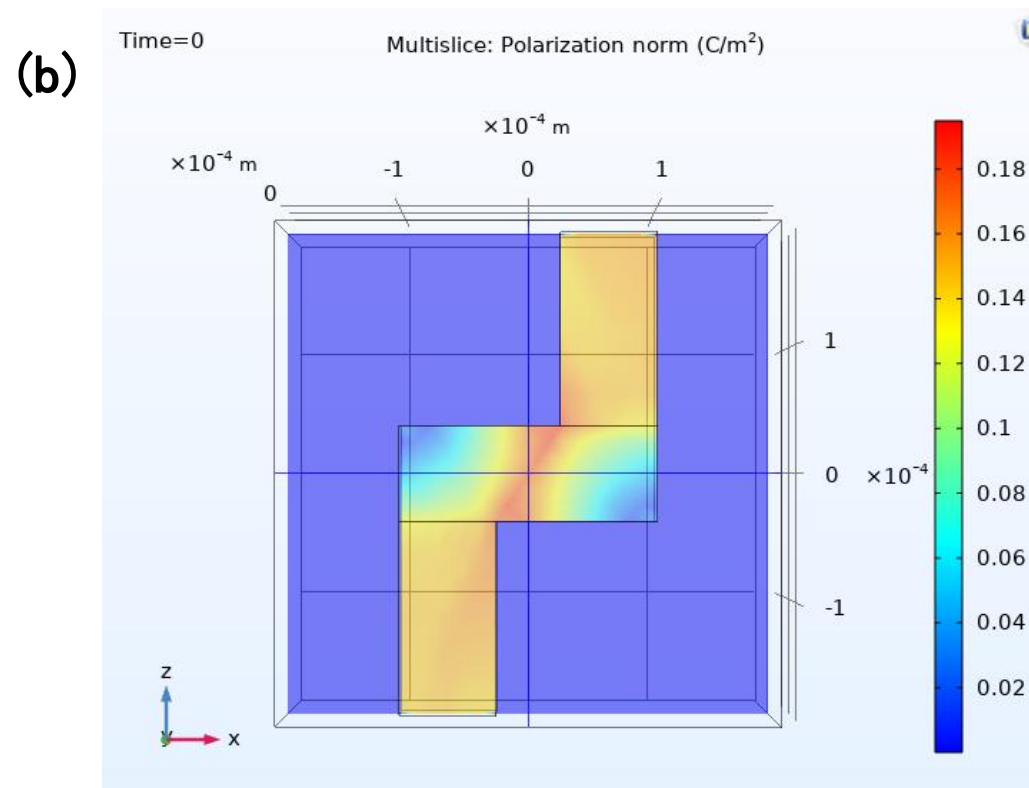
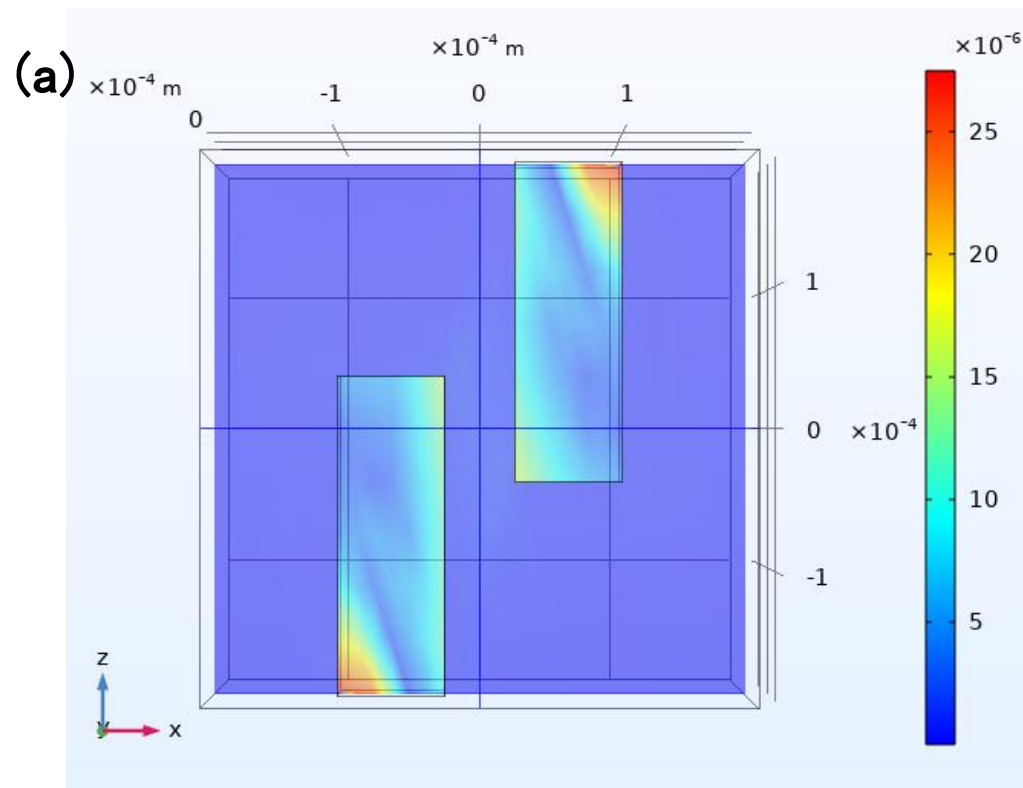
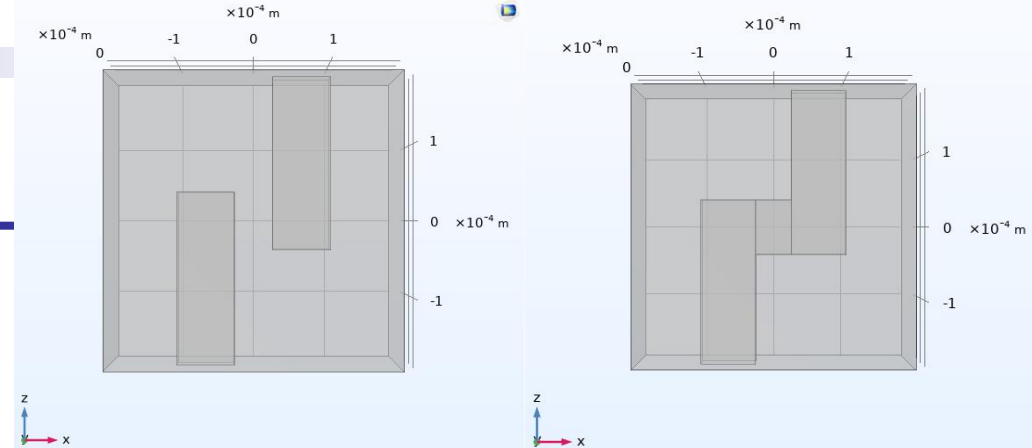


图18. 极化强度: (a) 拓扑非连通 zigzag 模型极化强度 (b) 拓扑连通 zigzag 模型极化强度



## 4 实验结果

### 4.3 1-3 型连通/非连通的 zigzag 模型比较

其电滞回线结果如下所示。

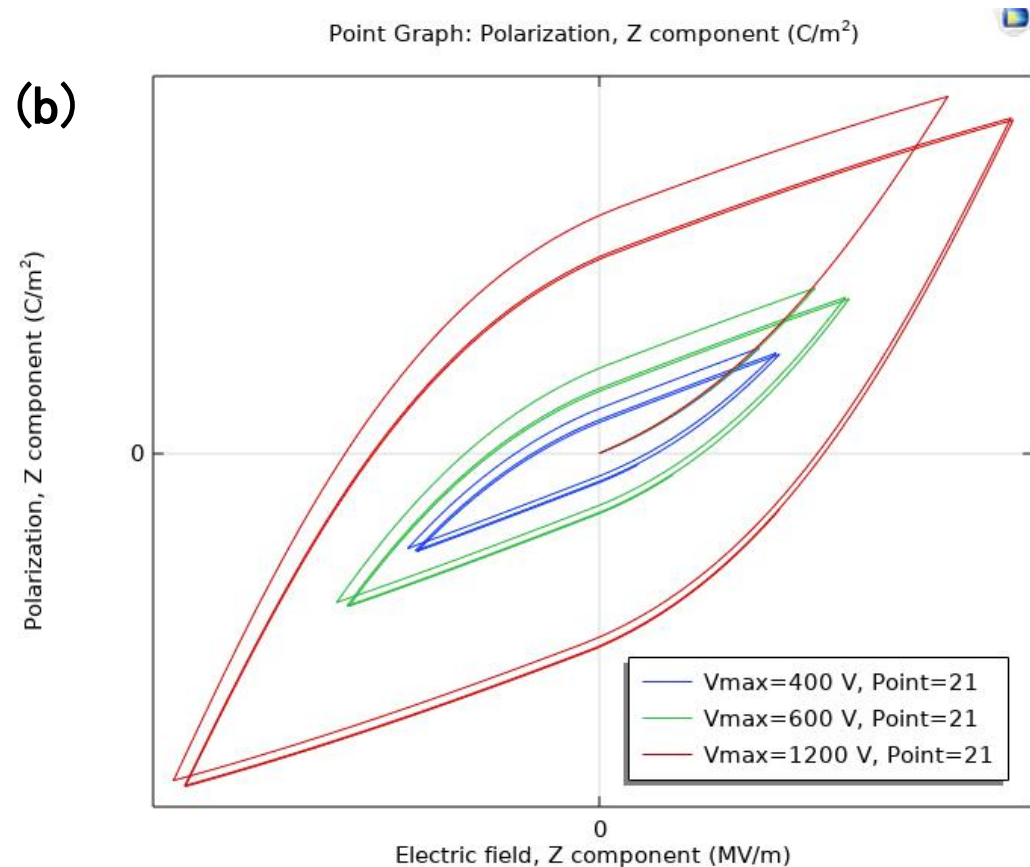
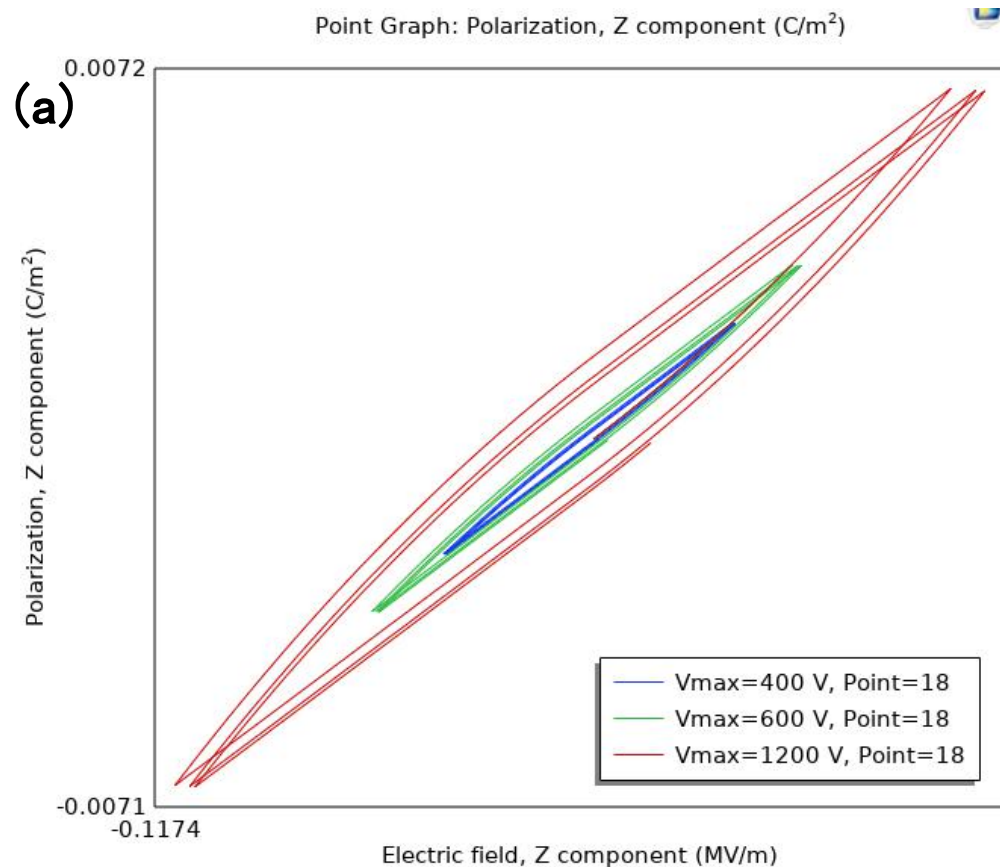
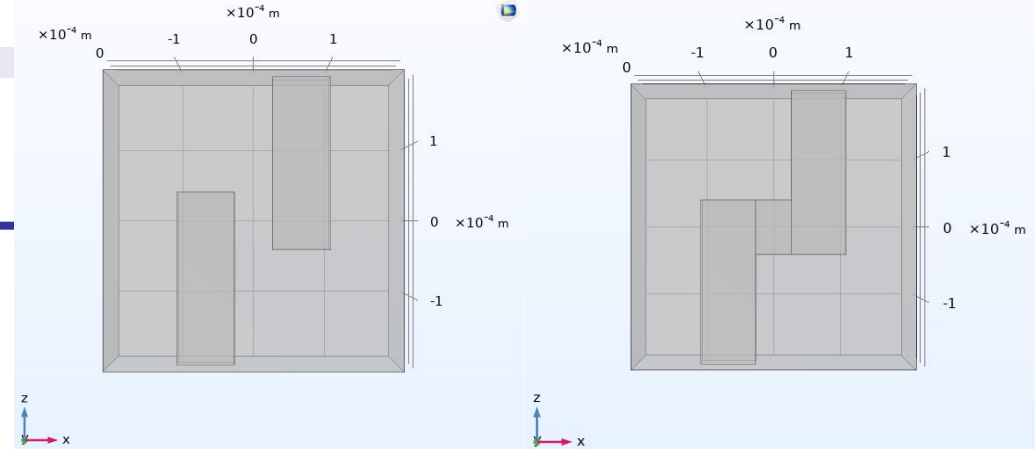


图19. 不同电压下模拟体系的电滞回线：(a) 拓扑非连通 zigzag 模型，(b) 拓扑连通 zigzag 模型

## 4 实验结果

### 4.4 3-3 型模型对缺陷的稳定性

在 3-3 型模型的回滞曲线与  $z$  方向 1-3 型复合模型接近。且在引入直接缺陷和临近缺陷后，依然能够保持一定的极化性质。而在临近点几乎无影响。

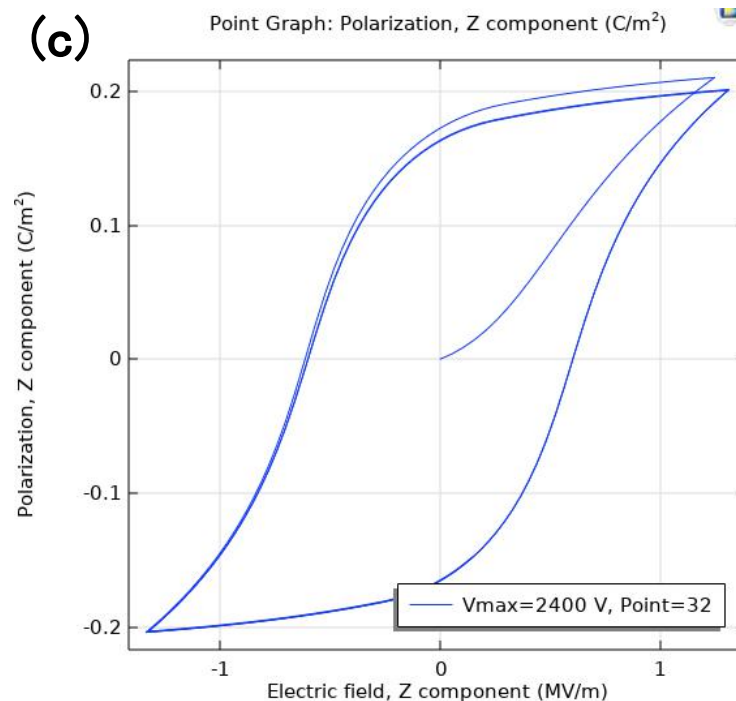
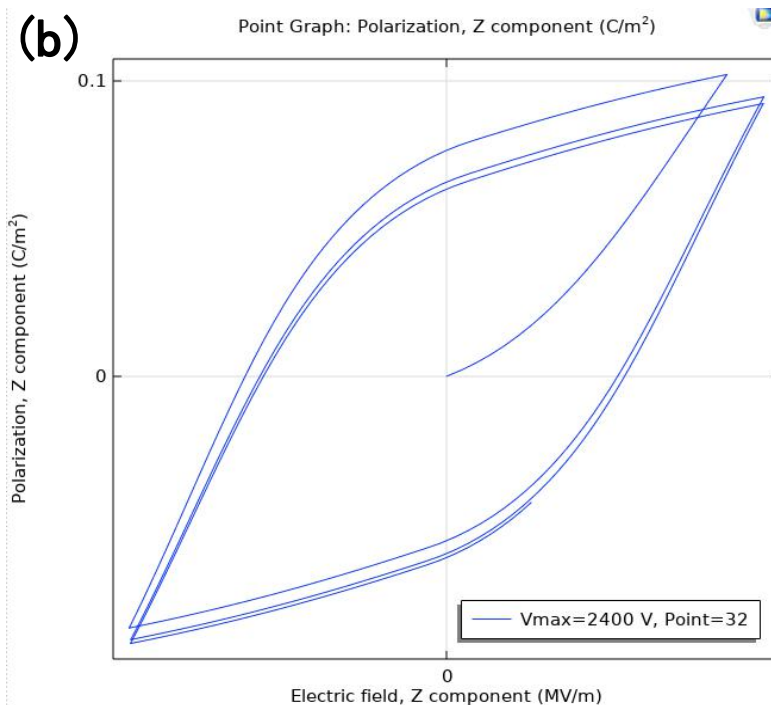
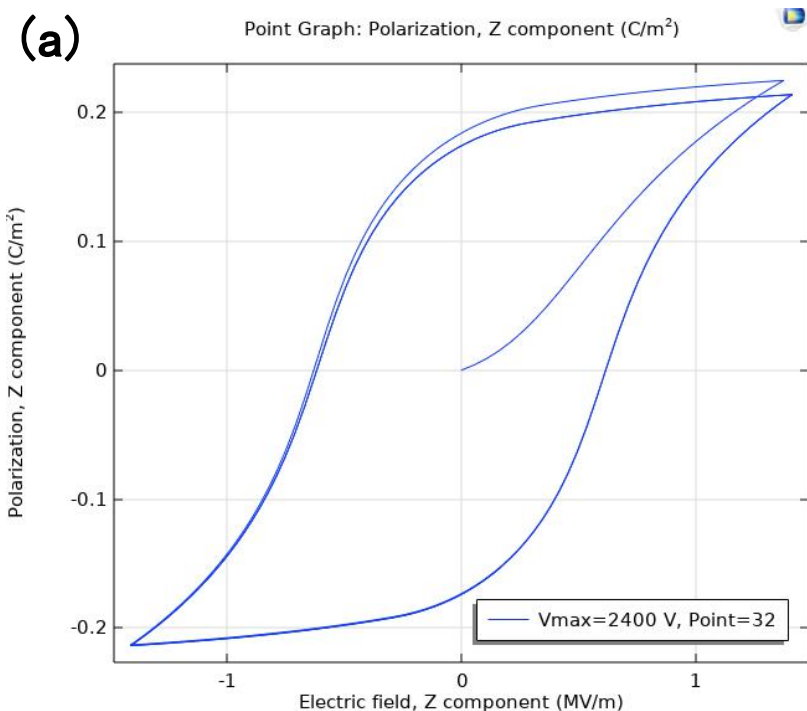
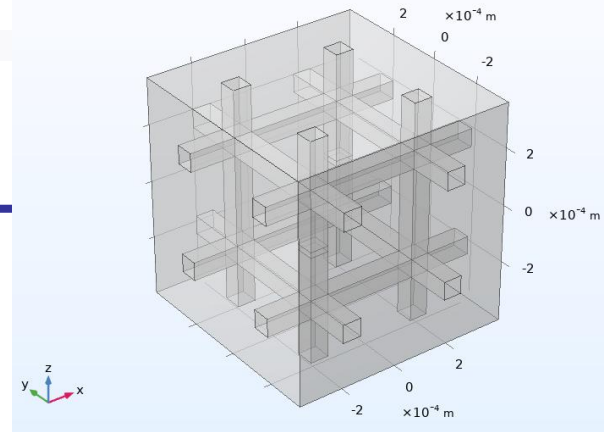


图20. 不同点位测得 zigzag 模型的电滞回线：(a) 3-3模型 (b) 缺陷正上方 (c) 缺陷点临近点



## 5 结论

### 实验结果综述

- 1) 1-3 型复合材料只能够在陶瓷相的方向上保持原有的材料性质。
- 2) 1-3 型复合结构中出现陶瓷相“微裂纹”，是导致材料整体结构铁电性失效的原因。
- 3) 阶梯型 zigzag 模型证明了拓扑连通的结构能够保持陶瓷相的铁电性。
- 4) 3-3 型网络状结构能够减缓缺陷所导致的铁电性失效。

通过上述实验，我们解释了网络状结构复合材料能够保留陶瓷相电学性质的机理，并验证了 3 维连通网络状复合材料对缺陷的稳定性。





欢迎大家批评指正！