

УДК 537.226.4+548.0

ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ И ГЕТЕРОФАЗНЫЕ СТРУКТУРЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ТИПА ПЕРОВСКИТА

© 2020 г. В. Ю. Тополов*

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Южный федеральный университет”, Физический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: vutopolov@sfedu.ru

Поступила в редакцию 10.04.2020 г.

После доработки 29.04.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Рассмотрены примеры релаксации внутренних механических напряжений при формировании гетерофазных структур в сегнетоэлектрических твердых растворах $0.86\text{BaTiO}_3-(0.14-x)\text{BaZrO}_3-x\text{CaTiO}_3$ и $((\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06})_{1-y}(\text{K}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_y\text{TiO}_3$ типа перовскита. Проанализированы условия упругого согласования моно- и полидоменных сегнетоэлектрических фаз при $x = \text{const}$ или $y = \text{const}$, а также определены объемные концентрации этих фаз в условиях полной релаксации напряжений.

DOI: 10.31857/S0367676520090379

В последние десятилетия сегнетоэлектрические (СЭ) твердые растворы со структурой типа перовскита являются важными объектами исследований в области физики конденсированного состояния, физического материаловедения, кристаллографии и т.д. [1–3]. При этом большой интерес представляют бессвинцовые СЭ твердые растворы [3–5], пьезо-, диэлектрические и другие свойства которых в известной мере конкурируют со свойствами распространенных СЭ материалов на основе $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ [1, 2]. СЭ твердые растворы можно охарактеризовать как активные диэлектрики со сложными связями внутри фундаментального треугольника “состав–структура–свойства”, а также как функциональные материалы, свойства которых зависят [3] от доменных, двойниковых и гетерофазных структур в областях структурных фазовых переходов и вблизи морфотропной фазовой границы. При анализе сложных доменных и гетерофазных структур важно понимать физическую сущность процессов и явлений, связывающих микро- и макроскопический отклики СЭ материалов. В качестве одного из важнейших звеньев в интерпретации гетерофазных структур и связанных с ними физических явлений выступают характеристики границ раздела, т.е. межфазных границ и границ между доменами (двойниковыми компонентами) или доменными (двойниковыми) областями [3, 6]. Межфазные границы являются важным атрибутом гетерофазных структур, формирующихся при фазовых переходах I рода в раз-

личных СЭ [6], и влияют на их физические свойства. Вследствие скачков параметров элементарной ячейки СЭ кристалла при фазовом переходе I рода могут формироваться либо плоские недеформированные границы раздела фаз [3, 6], либо механически напряженные границы [3, 7]. В первом случае при упругом согласовании фаз достигается полная релаксация внутренних механических напряжений, энергия упругого взаимодействия фаз становится равной нулю, а межфазная граница ориентируется параллельно плоскости нулевых средних деформаций (ПНСД) [3, 6]. Во втором случае ненулевая энергия упругого взаимодействия фаз ассоциируется с механически напряженными межфазными границами [3, 7].

Цель настоящего сообщения – рассмотреть гетерофазные структуры в условиях полной релаксации напряжений в бессвинцовых СЭ твердых растворах типа перовскита. К таковым относятся $0.86\text{BaTiO}_3-(0.14-x)\text{BaZrO}_3-x\text{CaTiO}_3$ (BT–BZ–xCT) [8] и $((\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06})_{1-y}(\text{K}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_y\text{TiO}_3$ (BNBT–yKN) [9], которые исследовались вблизи морфотропных фазовых границ в недавних экспериментальных работах. Согласно результатам [8], в BT–BZ–xCT при комнатной температуре и $x = 0.03–0.05$ сосуществуют СЭ ромбоэдрическая (P_э) и ромбическая (P, орторомбическая) фазы с симметрией $R3m$ и $Amm2$ соответственно, при $x = 0.07–0.10$ сосуществуют СЭ P и тетрагональная (T, симметрия $P4mm$) фазы, а при $x = 0.11$ объемная концентрация P фазы в гетерофазных (P + T)

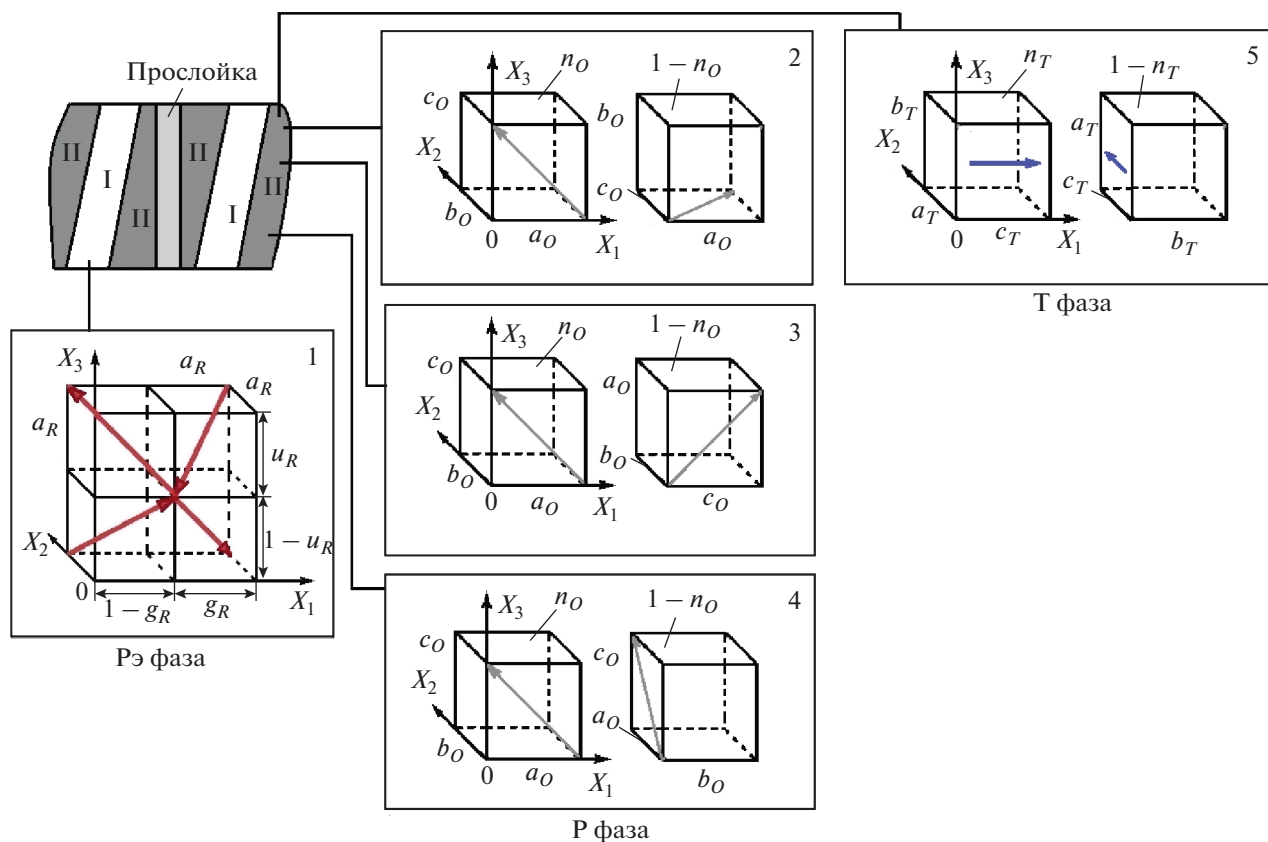


Рис. 1. Схематическое изображение гетерофазной области “I–II–прослойка” и доменов – механических двойников в СЭ Рэ (вставка 1), Р (вставки 2–4) и Т (вставка 5) фазах. Векторы спонтанной поляризации доменов показаны стрелками, оси прямоугольной системы координат $(X_1X_2X_3)$ параллельны осям перовскитовой ячейки в кубической параэлектрической фазе.

образцах составляет всего 0.01. По данным [9], в BNBT–уKN при комнатной температуре и $u = 0–0.06$ сосуществуют СЭ Рэ и Т фазы с симметрией $R3c$ и $P4bt$ соответственно.

Анализ гетерофазных структур и условий релаксации напряжений в них проводится в рамках модели (рис. 1), в которой учитываются возможные ориентации не 180° -ных доменов – механических двойников в сосуществующих СЭ фазах. Предполагается, что в каждой СЭ фазе домены разделены плоскими стенками, ориентации которых удовлетворяют условиям релаксации напряжений и электрически нейтрального состояния [10]. Объемная концентрация прослоек считается малой по сравнению с v_I и v_{II} , являющимися объемными концентрациями фаз I и II соответственно. Плоские границы, разделяющие фазы I и II или прослойку и гетерофазную (I + II) область, ориентированы вдоль ПНСД и удовлетворяют условиям полной релаксации напряжений [3, 5]

$$DI = 0; J < 0. \tag{1}$$

В формулах (1)

$$I = D_{11} + D_{22} + D_{33}; \quad D = \det \|D_{ab}\|; \tag{2}$$

$$J = \begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} D_{22} & D_{23} \\ D_{32} & D_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} D_{33} & D_{31} \\ D_{13} & D_{11} \end{vmatrix}$$

являются инвариантами поверхностей второго порядка, которые разделяют области с различными спонтанными деформациями. В формулах (2)

$$D_{ab} = \sum_{k=1}^3 (N_{ak}N_{bk} - M_{ak}M_{bk}), \tag{3}$$

где N_{ak} и M_{ak} – элементы матриц дисторсий сосуществующих фаз или гетерофазных областей, $a = 1; 2; 3$ и $b = 1; 2; 3$. Входящие в (3) N_{ak} и M_{ak} зависят от ориентаций и объемных концентраций различных типов доменов в сосуществующих фазах.

Проверка выполнения условий (1) для ПНСД на различных межфазных границах проводится при выборе определенных типов не 180° -ных доменов (вставки 1–5 рис. 1) и при варьировании объемных концентраций каждого из этих типов доменов в интервале от 0 до 1. В Рэ фазе объемные

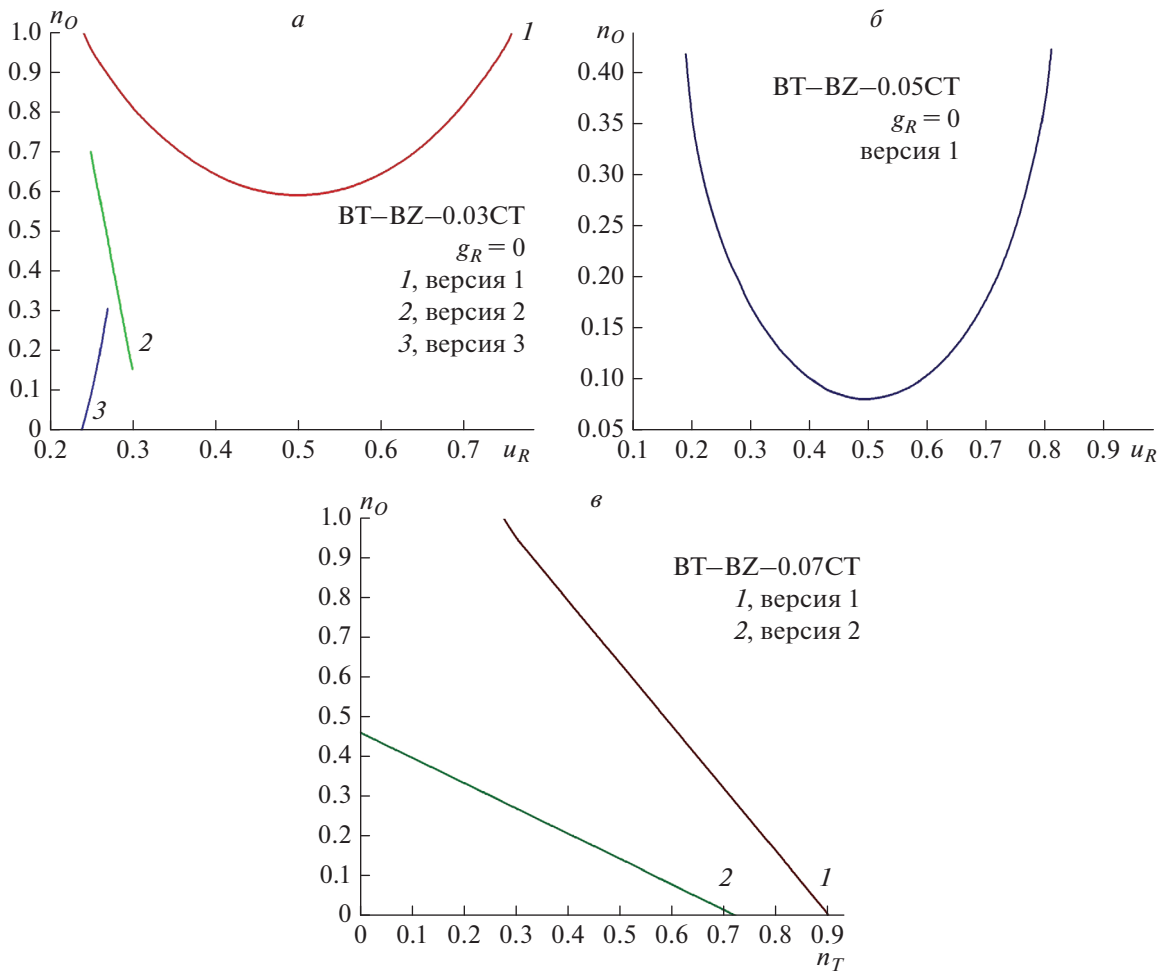


Рис. 2. Диаграммы, связывающие объемные концентрации отдельных типов доменов VT-BZ- x CT в условиях полной релаксации напряжений при $x = 0.03$ (а, P α и P фазы), $x = 0.05$ (б, P α и P фазы) и $x = 0.07$ (в, T и P фазы). Ориентации доменов и их объемные концентрации приведены на вставках 1–5 рис. 1, для P α фазы предполагается $g_R = 0$.

концентрации доменов задаются с помощью параметров концентрации u_R и g_R (см. вставку 1 рис. 1), каждый из которых может изменяться от 0 до 1. Ориентации доменов P фазы показаны на вставках 2–4 рис. 1, а объемные концентрации этих доменов равны n_O и $1 - n_O$. Мы рассматриваем версии 1, 2 и 3 полидоменной P фазы, см. соответственно вставки 2, 3 и 4 рис. 1. В T фазе рассматриваются два типа доменов с объемными концентрациями n_T и $1 - n_T$, см. вставку 5 рис. 1. Добавим, что элементы матриц дисторсий N_{ak} и M_{ak} из (3) для различных типов доменов определяются по формулам [3] с учетом экспериментальных значений параметров перовскитовой ячейки VT-BZ- x CT [8] и VNBT- y KN [9].

Анализ гетерофазных состояний в VT-BZ- x CT для $x = \text{const}$ показывает, что условия (1) выполняются при упругом согласовании сосуществующих СЭ фаз. Связи между объемными концентрациями отдельных типов доменов, приведенных на рис. 1,

описываются расчетными диаграммами на рис. 2. Для сосуществующих P α и P фаз полная релаксация напряжений достигается при формировании двух типов доменов P α фазы (например, при $g_R = 0$ или $g_R = 1$, см. вставку 1 на рис. 1) и двух типов доменов P фазы. По нашему мнению, наиболее значимой для релаксации напряжений представляется версия 1. Соответствующие ориентации доменов P фазы показаны на вставке 2 рис. 1. Ход кривых 1 на рис. 2а и 2б показывает, что полная релаксация напряжений на P α – P межфазных границах по версии 1 достигается при изменении параметра концентрации u_R в широких интервалах, а P фаза в отдельных случаях является монодоменной ($n_O = 1$ на концах кривой 1 на рис. 2а) или практически монодоменной ($n_O \ll 1$ при $u_R \approx 0.5$, см. кривую 1 на рис. 2б). Другой пример монодоменной P фазы связан с версией 3 на рис. 2а: в этом случае полная релаксация напряжений достигается при изменении u_R в узком интервале между

0.2 и 0.3. Как и в версии 3, присутствие доменов Р фазы по версии 2 приводит к полной релаксации напряжений при изменении u_R в узком интервале ($u_R \approx 0.25-0.30$, см. кривую 2 на рис. 2а). Однако такое малое изменение u_R предполагает быстрое убывание n_O (примерно от 0.70 до 0.16), что, вероятно, трудно реализовать в гетерофазных образцах.

При формировании гетерофазной структуры “полидоменная Рэ фаза—монодоменная Р фаза” по версиям 1 и 3 в ВТ–ВZ–0.03СТ монодоменная Р фаза выступает в роли прослойки. Ориентация домена Р фазы соответствует $n_O = 0$ (для версии 1) или $n_O = 1$ (для версии 3), см. вставки 2 и 4 рис. 2а. При формировании гетерофазной структуры “полидоменная Рэ фаза – практически монодоменная Р фаза” по версии 1 в ВТ–ВZ–0.05СТ в качестве прослойки выступает домен Р фазы с $n_O = 1$ (см. вставку 2 рис. 2а). Выбор монодоменной Р фазы для прослоек при $x = 0.03$; 0.05 обусловлен анизотропией спонтанных деформаций перовскитовой ячейки в этой фазе [8], что представляется важным при обеспечении релаксации напряжений в формируемых гетерофазных структурах. Как следует из фазовой диаграммы ВТ–ВZ– x СТ [8], в интервале $0.02 < x \leq 0.12$ Р фаза располагается между обширными областями термодинамической устойчивости Рэ и Т фаз.

Проводя усреднение объемных концентраций Рэ фазы в гетерофазных образцах ВТ–ВZ– x СТ с учетом данных рис. 2а, 2б для монодоменной или практически монодоменной Р фазы и пренебрегая объемной концентрацией Р фазы в прослойках, мы находим среднюю объемную концентрацию Рэ фазы $\langle v_R \rangle = 0.839$ ($x = 0.03$) и $\langle v_R \rangle = 0.241$ ($x = 0.05$). Значительные изменения $\langle v_R \rangle$ обусловлены не только количественными изменениями параметров ячейки ВТ–ВZ– x СТ [8] в интервале $0.03 \leq x \leq 0.05$, но и качественными изменениями диаграмм. Из рис. 2а и 2б видно, что объемная концентрация доменов Р фазы n_O по версии 1 изменяется в различных и достаточно широких интервалах и тем самым существенно влияет на релаксацию напряжений в гетерофазных областях. Усреднение объемных концентраций Рэ фазы с учетом всех допустимых объемных концентраций доменов согласно кривым на рис. 2а, 2б приводит к $\langle v_R \rangle = 0.811$ и 0.223 для $x = 0.03$ и 0.05 соответственно.

В областях “полидоменная Р фаза—монодоменная Т фаза, $n_T = 0$ ” и “монодоменная Р фаза, $n_O = 1$ – полидоменная Т фаза” в ВТ–ВZ–0.07СТ достигается полная релаксация напряжений в соответствии с данными рис. 2в. Прослойка представляет собой монодоменную Р фазу, ориентация кристаллографических осей в которой выбирается среди ориентаций, показанных для версии 1 или 3 (см. вставки 2, 4 рис. 1). При этом учитывается

анизотропия спонтанных деформаций перовскитовой ячейки Р фазы. Ориентации доменов соседствующей Т фазы показаны на вставке 5 рис. 1. В результате усреднения объемных концентраций Р фазы при $x = 0.07$ получаем среднюю объемную концентрацию Р фазы $\langle v_O \rangle = 0.812$. Приведенные нами расчетные значения $\langle v_R \rangle$ для $x = 0.03$; 0.05 и $\langle v_O \rangle$ для $x = 0.07$ согласуются с экспериментальными данными [8].

Весьма оригинальным представляется сосуществование Р и Т фаз в ВNBТ–уKN. При $y = 0.04$; 0.06 достигается полная релаксация напряжений в случае упругого согласования монодоменной Т фазы (объемная концентрация доменов $n_T = 0$ или 1, см. вставку 5 рис. 1) и полидоменной Рэ фазы с $g_R = 0$ или $g_R = 1$ (см. вставку 1 рис. 1). Прослойка представлена монодоменной Т фазой, а ориентация кристаллографических осей в ней выбирается по версии 1 (см. вставку 2 рис. 1) следующим образом: если $n_T = 0$ в Т фазе, то $n_T = 1$ в прослойке, а если $n_T = 1$ в Т фазе, то $n_T = 0$ в прослойке. Здесь важную роль играет анизотропия спонтанных деформаций перовскитовой ячейки Т фазы. Объемные концентрации доменов Рэ фазы, удовлетворяющие условиям (1), составляют $u_R = 0.260$ и 0.238 для $y = 0.04$ и 0.06 соответственно, причем приведенные значения u_R менее, чем на 1% изменяются при переходе от полидоменной Рэ фазы с $g_R = 0$ к полидоменной Рэ фазе с $g_R = 1$ (см. ориентации доменов на вставке 1 рис. 1).

В результате усреднения объемных концентраций Рэ фазы при выполнении условий (1) на межфазных границах и границах раздела между гетерофазными областями и прослойками получаем $\langle v_R \rangle = 0.234$ ($y = 0.04$) и $\langle v_R \rangle = 0.212$ ($y = 0.06$). Примечательно, что данные значения $\langle v_R \rangle$ близки к упомянутым выше значениям u_R , т.е. объемные концентрации доменов Рэ фазы, по сути, определяют объемное содержание этой фазы в присутствии монодоменной Т фазы вблизи морфотропной фазовой границы. Данная корреляция между объемными концентрациями отдельных типов доменов и сосуществующих фаз не имеет аналогов среди исследованных ранее СЭ твердых растворов. Приведенные выше расчетные значения $\langle v_R \rangle$ для $y = 0.04$; 0.06 согласуются с экспериментальными данными [9] по Рэ фазе. Ориентации межфазных границ, а также границ между гетерофазными областями и прослойками в ВТ–ВZ– x СТ и ВNBТ–уKN близки к $\{hk0\}$ перовскитовой ячейки. Соответствующие расчеты индексов Миллера h , k и l с учетом допустимых объемных концентраций доменов сосуществующих фаз (см. рис. 2) проведены по формулам [3].

Результаты, полученные в рамках модели гетерофазной структуры (см. рис. 1), относятся к СЭ фазам с различными типами доменов, которые

являются механическими двойниками и присутствуют в ВТ–ВZ–хСТ или VNBТ–уKN вблизи морфотропных фазовых границ. Из условий (1) для ПНСД на межфазных границах I–II и границах между гетерофазными областями I + II и прослойками (см. рис. 1) определены оптимальные объемные концентрации доменов в сосуществующих фазах I и II, а также исследованы связи между объемными концентрациями отдельных типов доменов (см. рис. 2) в этих фазах. При определенных молярных концентрациях x или y достигается полная релаксация механических напряжений в присутствии поли- и монодоменной фаз и монодоменной прослойки. Соответствующее минимальное число типов не 180° -ных доменов в гетерофазных структурах равно четырем. Представления о релаксации внутренних механических напряжений в СЭ твердых растворах играют важную роль при анализе упругого согласования фаз (моно- или полидоменных) и фазового состава, особенно вблизи морфотропных границ и при малых (0.01–0.02) изменениях молярных концентраций компонентов.

Автор выражает благодарность д. т. н., проф. Паничу А.Е., д. т. н., проф. Нестерову А.А. (ЮФУ, Ростов-на-Дону), д. ф.-м. н., проф. Короткову Л.Н. и д. ф.-м. н., проф. Гридневу С.А. (ВГТУ, Воронеж) за интерес к гетерофазным СЭ и родственным материалам. Научные исследования проведены при финансовой поддержке Минобрнауки

РФ в рамках комплексного проекта (договор № 03.G25.31.0276 от 29.05.2017) с использованием оборудования ЦКП “Высокие технологии” ЮФУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смоленский Г.А.* Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. С. 357.
2. *Xu Y.* Ferroelectric materials and their applications. Amsterdam: North-Holland, 1991. P. 109.
3. *Topolov V.Yu.* Heterogeneous ferroelectric solid solutions. Phases and domain states. 2nd ed. Cham: Springer International, 2018. P. 17.
4. *Priya S., Nahm S.* Lead-free piezoelectrics. New York, Dordrecht, Heidelberg, London: Springer, 2012. P. 89.
5. *Тополов В.Ю.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 9. С. 1154; *Topolov V.Yu.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. № 9. P. 1055.
6. *Фесенко Е.Г., Гавриляченко В.Г., Семенчев А.Ф.* Доменная структура многоосных сегнетоэлектрических кристаллов. Ростов н/Д: Изд-во Ростов. ун-та, 1990. С. 14.
7. *Тополов В.Ю., Турик А.В.* // Изв. вузов. Физ. 1990. Т. 33. № 3. С. 68.
8. *Sutapun M., Charoonsuk T., Kolodiaznyi T., Vittayakorn N.* // J. Am. Ceram. Soc. 2018. V. 101. № 5. P. 1957.
9. *Zhao N., Fan H., Ren X. et al.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 1. P. 571.
10. *Fousek J., Janovec V.* // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. № 1. P. 135.