

01; 05

Журнал технической физики, т. 60, в. 1, 1990

© 1990 г.

ДОМЕННО-ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ВКЛАД В КОНСТАНТЫ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛИДОМЕННОГО КРИСТАЛЛА И ПЬЕЗОКЕРАМИКИ

В. И. Алешин

Методика расчета констант сегнетоэлектрического полидоменного кристалла (при неподвижных доменных стенках) была развита в [1]. В [2] эта методика использовалась при вычислении констант поляризованной керамики. Существенное расхождение полученных в [2] результатов с экспериментальными данными принято связывать с ориентационным вкладом (обусловленным упругим смещением доменных границ), который в подобных расчетах не учитывается. В настоящей работе рассмотрена модель полидоменного кристалла, аналогичная [1], с подвижными 90-градусными доменными стенками. Сделана оценка ориентационного вклада в константы кристалла. Далее на основе развитой модели проводится расчет констант керамики BaTiO₃.

1. Ориентационный вклад в константы полидоменного кристалла

Рассмотрим кристалл, обладающий 90-градусной доменной структурой (рис. 1), с доменами тетрагональной симметрии. Введем следующие обозначения: V — объем кристалла, H — средняя ширина домена, A — площадь доменной стенки, n — число доменов в кристалле. Изменение поляризованности ΔP_i и деформацию Δu_i кристалла, обусловленную смещением каждой доменной стенки на величину x (в случае больших n), можно представить в виде

$$\Delta P_1 = \sqrt{2} \frac{x}{H} P_0, \quad \Delta P_2 = \Delta P_3 = 0,$$

$$\Delta u_5 = 2 \frac{x}{H} S_0, \quad \Delta u_i = 0 \text{ при } i \neq 5. \quad (1)$$

Здесь P_0 — спонтанная поляризованность домена, $S_0 = (u_{03} - u_{01})$ — разность спонтанных деформаций.

Величину x рассчитаем, исходя из уравнения равновесия для доменной стенки

$$cx = f, \quad (2)$$

где f — термодинамическое давление, действующее на стенку.

Величина $1/c$ является в данном случае характеристикой подвижности доменной стенки. Будем полагать, что все стенки в рассматриваемом кристалле обладают одинаковой подвижностью.

Обозначим компоненты среднего по объему V электрического поля (механического напряжения), приложенного к кристаллу, через E_i^* (T_i^*), а компоненты полей (напряжений), действующих в доменах, через E'_i , E''_i (T'_i , T''_i) (в системе координат xuz). Вычислим величину термодинамического давления f , действующего на стенку, пренебрегая при этом ее толщиной и полагая, что поля и напряжения, действующие в доменах, однородны. Энергия кристалла, связанная с действием электрических полей, при неподвижных стенках будет равна

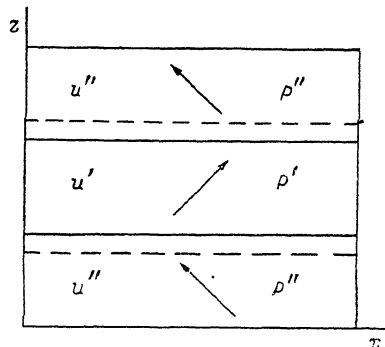


Рис. 1. Модель полидоменного кристалла с подвижными 90-градусными доменными границами.

$$w_0 = \int_V F dV = V_1 F_1 + V_2 F_2, \quad (3)$$

где V_1, V_2 — объемы доменов; $F_1 = -(P'_1 E'_1 + P'_3 E'_3)$, $F_2 = -(P''_1 E''_1 + P''_3 E''_3)$.

Выражая P'_i и P''_i через P_0 и учитывая, что для полей в доменах имеют место соотношения [1] $E'_1 = E''_1 = E^*_1$, $E'_3 = m_1 E^*_3 + m_2 E^*_3$, находим

$$w_0 = -\frac{1}{\sqrt{2}} P_0 [(m_1 - m_2) E^*_1 + E^*_3] V, \quad (4)$$

где m_1 и m_2 — концентрации доменов.

Для кристалла, в котором произошло смещение стенок, имеем

$$w_E = V_1 \tilde{F}_1 + V_2 \tilde{F}_2 + \Delta V (\tilde{F}_1 - \tilde{F}_2), \quad (5)$$

где $\Delta V = (n - 1) xA$ — переполаризовавшийся объем; $\tilde{F}_1 = -(P'_1 \tilde{E}'_1 + P'_3 \tilde{E}'_3)$, $\tilde{F}_2 = -(P''_1 \tilde{E}''_1 + P''_3 \tilde{E}''_3)$; \tilde{E}'_i и \tilde{E}''_i — поля в доменах при новом положении стенок.

Полагая, что среднее поле E^*_i и полный объем кристалла V не изменились, и выражая P'_i и P''_i через P_0 , а \tilde{E}'_i и \tilde{E}''_i через E^*_i , находим

$$w_E = w_0 - \sqrt{2} P_0 E^*_1 \Delta V. \quad (6)$$

Аналогичным путем можно рассчитать упругую энергию кристалла, связанную с действием механических напряжений. Для случая, когда произошло смещение стенок, она имеет вид

$$w_T = w_0 - 2S_0 T^*_5 \Delta V, \quad (7)$$

где $w_0 = -[1/2 (u_{01} + u_{03}) (T^*_1 + T^*_3) + u_{02} T^*_2 + (m_1 - m_2) S_0 T^*_5] V$ — энергия кристалла при неподвижных стенках.

Из (6) и (7) можно рассчитать величины термодинамических давлений f_E, f_T , действующих на стенку,

$$f_E = -\frac{1}{A} \frac{\partial w_E}{\partial x} = \sqrt{2} P_0 E^*_1, \quad f_T = -\frac{1}{A} \frac{\partial w_T}{\partial x} = 2S_0 T^*_5, \quad (8)$$

где производные берутся по смещению выбранной стенки (аналогичный результат для f_E и f_T получен в [3] без учета анизотропии кристалла).

Заметим, что индуцированные механические напряжения (электрические поля), возникающие в доменах при действии на кристалл электрического поля (механического напряжения), не дают вклада в термодинамическое давление, так как их средние по объему значения равны нулю.

Полагая, что ориентационный вклад в диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие константы определяется соотношениями $\varepsilon_0 \Delta \tilde{\varepsilon}^T_{ij} = \Delta P_i / E^*_j$, $\Delta \tilde{d}_{ij} = \Delta P_i / T^*_j = \Delta u_j / E^*_i$, $\Delta \tilde{s}^E_{ij} = \Delta u_i / T^*_j$, находим из (1), (2) и (8)

$$\Delta \tilde{\varepsilon}^T_{11} = \frac{2P^2_0}{\varepsilon_0 Hc}, \quad \Delta \tilde{d}_{15} = \frac{4P_0 S_0}{\sqrt{2} Hc}, \quad \Delta \tilde{s}^E_{55} = \frac{4S^2_0}{Hc}. \quad (9)$$

В остальные константы кристалла вклад, обусловленный смещением доменных стенок, отсутствует.

2. Ориентационный вклад в константы сегнетокерамики

Свойства керамики (особенно пьезоэлектрические) существенно зависят от распределения кристаллитов по ориентациям. Поэтому важным представляется вопрос о том, к каким распределениям могут привести те или иные процессы. Будем исходить из модели процесса поляризации, предложенной в [4]. Согласно этой модели керамика до приложенного поля состоит из полидоменных кристаллитов со структурой типа «паркет» с равной концентрацией 180- и 90-градусных доменов. Доменная структура такого типа наблюдалась в керамике BaTiO_3 , например, в [5]. Процесс поляризации начинается со 180-градусных переориентаций, которые осуществляются путем согласованного смещения 180-градусных доменных стенок в соседних 90-градусных доменах (их движение не должно приводить к появлению заряженных 90-градусных стенок). Очевидно, после завершения 180-градусных переориен-

тации керамика будет состоять из полидоменных кристаллитов, обладающих 90-градусной доменной структурой (рис. 1).

Рассмотрим, как распределяются по ориентациям полярные оси доменов. Условие 180-градусных поворотов для произвольного кристаллита имеет вид [4]

$$|E' + E''| \geq E_c, \quad (10)$$

где E' и E'' — поля, действующие вдоль полярных осей соседних 90-градусных доменов; E_c — некоторое критическое поле, выше которого начинается необратимое движение 180-градусных доменных стенок.

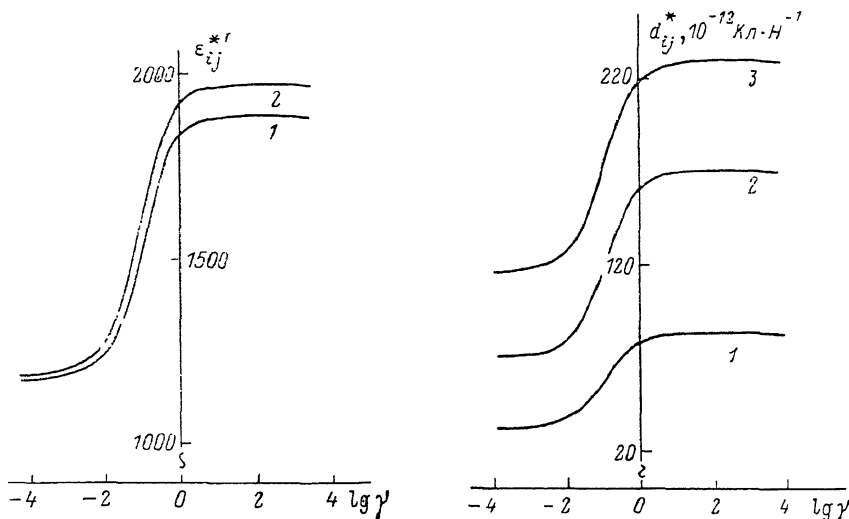


Рис. 2. Зависимости компонент диэлектрической проницаемости ϵ_{ij}^* керамики BaTiO_3 от величины $\lg \gamma$, характеризующей подвижность доменных границ.

$$1 - \epsilon_{11}^*, 2 - \epsilon_{33}^*.$$

Рис. 3. Зависимости компонент пьезомодулей d_{ij}^* керамики BaTiO_3 от величины $\lg \gamma$, характеризующей подвижность доменных границ.

$$1 - d_{31}^*, 2 - d_{33}^*, 3 - d_{15}^*.$$

Выражая E' и E'' через компоненты поля E_z^* среднего по объему кристалла (в системе координат xuz) и переходя обычным способом к системе координат керамики, находим

$$|\cos \theta| \geq \frac{E_c}{\sqrt{2} E}, \quad (11)$$

где E — поляризующее поле, θ — угол между осью z кристаллита и направлением действия поля.

После поляризации кристаллита его средняя поляризованность будет равна $P_0/\sqrt{2}$ и направлена вдоль оси z . Из условия (11) следует, что в результате 180-градусных поворотов средние дипольные моменты кристаллитов равномерно распределятся в верхней полусфере (при этом для кристаллитов с $\pi/4 < \theta < \pi/2$ дипольные моменты части доменов оказываются ориентированными в нижней полусфере). Остаточная поляризованность керамики будет равна $P_0/\sqrt{2} \approx 0.35P_0$.

Полученный результат противоречит выводу [4] о том, что в результате 180-градусных поворотов полярные оси всех доменов должны равномерно распределиться в верхней полусфере (при этом $P=0.5P_0$). Такое распределение может быть получено только при снятии предположения о согласованном движении 180-градусных доменных границ и должно приводить к появлению в керамике большого числа заряженных 90-градусных стенок.

Известно, что процесс поляризации керамики BaTiO_3 обусловлен главным образом 180-градусными переориентациями доменов (доля 90-градусных поворотов составляет около 12%). При этом достигается значение остаточной поляризованности $P=0.08$ Кл/м², что составляет $0.31P_0$, где $P_0=0.26$ Кл/м² — спонтанная поляризованность монокристалла. Та-

ким образом, модель керамики, учитывающая взаимодействие между доменами в процессе поляризации, приводит к значению остаточной поляризованности, которое удовлетворительно согласуется с экспериментальным.

Посмотрим теперь, как ведут себя при наличии ориентационного вклада диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие константы керамики. Вычисление их проводилось на основе метода эффективной среды, в рамках которого учтена анизотропия керамики и пьезовзаимодействие между кристаллитами [6]. Для расчетов использовались те же значения констант монокристалла BaTiO₃, что и в [1].

Рассмотрим предельный случай, когда в керамике прошли все 180-градусные повороты. Так как положение 90-градусных доменных стенок не изменилось, то будем полагать, что их подвижность в среднем одинакова для всех кристаллитов. Свойства кристаллитов при неподвижных стенках рассчитывались в соответствии с [1], дополнительный ориентационный вклад определялся из соотношений (9).

На рис. 2—4 представлены результаты численного расчета компонент диэлектрической проницаемости ϵ_{ij}^{*T} , пьезомодулей d_{ij}^{*E} и упругой податливости s_{ij}^{*E} керамики в зависимости от величины $\lg \gamma$.

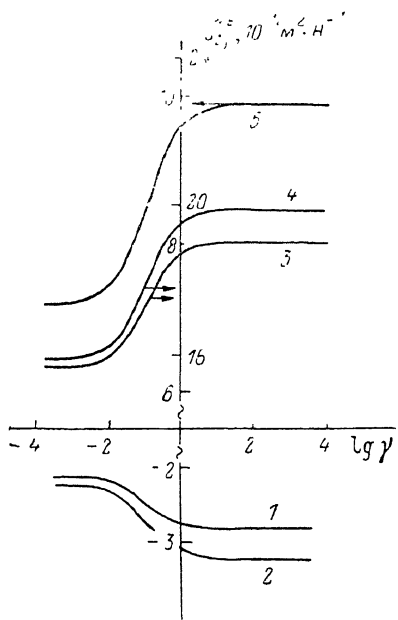


Рис. 4. Зависимости компонент упругой податливости s_{ij}^{*E} керамики BaTiO₃ от величины $\lg \gamma$, характеризующей подвижность доменных границ.

1 — s_{12}^{*E} , 2 — s_{13}^{*E} , 3 — s_{11}^{*E} , 4 — s_{33}^{*E} , 5 — s_{44}^{*E} .

чины $\lg \gamma$, характеризующей подвижность 90-градусных стенок ($\gamma = (Hc)^{-1} \times 10^6$ Н/м²). Область $\gamma < 0.01$ на рисунках соответствует малой подвижности, ориентационный вклад здесь очень мал и свойства керамики целиком определяются свойствами кристаллитов при неподвижных стенках. При $\gamma > 0.01$ ($\lg \gamma > -2$) поведение свойств керамики существенно зависит от соотношения между константами кристаллита $\bar{\epsilon}_{11}^T$, \bar{d}_{15}^E и \bar{s}_{55}^E , содержащими ориентационный вклад. Для характеристики этого поведения удобно ввести величину $K = \bar{d}_{15}^2 / \epsilon_0 \bar{\epsilon}_{11}^T \bar{s}_{55}^E$.

Пока выполняется условие $K < 1$ ($0.01 < \gamma < 10$) рост подвижности доменных стенок приводит к значительному росту всех компонент ϵ_{ij}^{*T} , d_{ij}^{*E} , s_{ij}^{*E} . При $\gamma > 10$ значения констант $\bar{\epsilon}_{11}^T$, \bar{d}_{15}^E , \bar{s}_{55}^E определяются главным образом ориентационным вкладом; выполняется соотношение $K \approx \Delta \bar{d}_{15}^2 / \epsilon_0 \Delta \bar{\epsilon}_{11}^T \Delta \bar{s}_{55}^E = 1$, и все кривые на рис. 2, 3, 4 выходят на насыщение. $\gamma \rightarrow \infty$ соответствует предельному случаю незакрепленных стенок; все константы керамики

Диэлектрические проницаемости ϵ_{ij}^{*T} , пьезомодули d_{ij}^{*E} (10^{-12} Кл/Н) и упругие податливости s_{ij}^{*E} (10^{-12} м²/Н) керамики BaTiO₃

Параметры	Эксперимент [6]	Расчет		Параметры	Эксперимент [6]	Расчет	
		$\gamma = 0.1$	$\gamma = 0.17$			$\gamma = 0.1$	$\gamma = 0.17$
ϵ_{11}^{*T}	1620	1631	1730	s_{33}^{*E}	8.93	8.09	8.45
ϵ_{33}^{*T}	1900	1728	1824	s_{44}^{*E}	23.3	20.4	21.1
s_{11}^{*E}	8.55	7.23	7.45	d_{31}^{*E}	-79	-79	-87
s_{12}^{*E}	-2.61	-2.36	-2.40	d_{33}^{*E}	191	164	180
s_{13}^{*E}	-2.85	-2.97	-3.15	d_{15}^{*E}	270	230	250

преобретают здесь экстремальные значения, которые (при выполнении условия $K=1$) перестают зависеть от конкретных значений ε_{11}^T , d_{15} , s_{55}^E .

Описанное поведение свойств сегнетокерамики обусловлено наличием пьезовзаимодействия между кристаллитами и качественно отличается от поведения свойств несегнетоэлектрических поликристаллических материалов. Так, в соответствии с [7] рост какой-либо компоненты диэлектрической проницаемости кристаллита всегда приводит к неограниченному росту эффективной проницаемости несегнетоэлектрического поликристалла. В связи с вышесказанным исследование свойств поликристаллов при наличии пьезовзаимодействия в рамках теории гетерогенных систем имеет особый интерес.

Сравним полученные результаты с известными экспериментальными данными. В таблице приводятся типичные значения констант поляризованной керамики BaTiO_3 при комнатной температуре [8]. Как видно из приведенных на рис. 3 графиков, даже при очень большой подвижности доменных стенок не удается достигнуть экспериментальных значений пьезомодулей керамики. В связи с этим встает вопрос о необходимости привлечения других моделей, учитывающих, в частности, также 90-градусные повороты доменов в процессе поляризации. Авторы [5] обратили внимание на одну интересную тенденцию этого процесса, которую можно сформулировать следующим образом: перестройка доменной структуры в керамике происходит так, что возникающие 90-градусные стенки стремятся занять положения, при которых нормаль к плоскости стенки составляет с направлением поля наименьший угол. Очевидно, телесный угол Ω , в котором будут ориентированы при этом средние дипольные моменты кристаллитов, становится меньше $2\pi^{1/4}$.

В таблице представлены результаты расчета для случая $\Omega=2.8\pi^2$ (оценка дана на основе микроструктурных данных для поляризованной керамики BaTiO_3 [5]) при $\gamma=0.1$ и 0.17 . Расчетные значения пьезомодулей хорошо согласуются с экспериментальными.

Список литературы

- [1] Турик А. В. // ФТТ. 1970. Т. 12. Вып. 3. С. 892—899.
- [2] Турик А. В., Чернобабов А. И. // ЖТФ. 1977. Т. 47. Вып. 9. С. 1944—1948.
- [3] Arlt G., Dederichs H. // Ferroelectrics. 1980. Vol. 29. P. 47—50.
- [4] Исупов В. А. // ФТТ. 1967. Т. 9. Вып. 5. С. 1417—1423.
- [5] Крамаров О. П., Экнадиосянц Е. И., Никулина В. П. // Электронная техника. Сер. 14. Материалы (Неорганические диэлектрики). 1969. № 4. (20). С. 89—94.
- [6] Алешин В. И. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 2. С. 422—426.
- [7] Оделевский В. И. // ЖТФ. 1951. Т. 21. Вып. 11. С. 1379—1382.
- [8] Яффе Б., Куь У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир, 1974. 288 с.

Ростовский-на-Дону
государственный университет
Научно-исследовательский
институт физики

Поступило в Редакцию
20 мая 1988 г.
В окончательной редакции
10 ноября 1988 г.

ОБРАЗОВАНИЕ ДОЛГОЖИВУЩИХ СВЕЯЩИХСЯ ОБЪЕКТОВ ПРИ РАСПАДЕ ПЛОТНОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВОДЯНОЙ ПЛАЗМЫ

П. И. Голубничий, В. М. Громенко, В. М. Крутов

Процессы, происходящие в результате мощного искрового энерговыделения в жидкости, представляют значительный интерес для специалистов в таких областях, как физика низкотемпературной плазмы, гидродинамика, акустика, физическая химия и т. д. Особое внимание исследователей привлекают плотная низкотемпературная разрядная плазма, динамика пульсирующей полости, образующейся в жидкости в результате энерговыделения, а также процессы, сопровождающие последнюю стадию схлопывания каверны, т. е. ее коллапс. Результаты таких работ приведены, например, в [1-4].