

УДК 537.226.4

© 1991

ДИСЛОКАЦИОННЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЕГНЕТОЭЛАСТИКАХ

Н. А. Перцев, Г. Арльт

Предложен метод расчета внутренних напряжений в поликристаллических сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках, основанный на моделировании механических источников напряжений эффективными дислокациями, непрерывно распределенными на границах зерен и упругих доменов (двойников). Для тетрагональной и ромбической керамики со слоистой доменной структурой построены дислокационные модели межзеренных границ. Найдена энергия сильно неоднородного поля напряжений, локализованного вблизи границ полидоменных зерен. Оценена энергия далекодействующих полей внутренних напряжений в части, зависящей от доменной структуры керамики. На основе полученных результатов вычислены равновесные геометрические параметры доменных структур в керамике BaTiO_3 (сегнетоэлектрик) и керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (сегнетоэластик).

Как известно, в керамических материалах, испытывающих структурный фазовый переход, связанный с изменением формы ячейки кристаллической решетки, в сегнетофазе возникают значительные внутренние механические напряжения. В случае сегнетоэлектрической керамики внутренние напряжения могут существенно влиять на электрофизические и прочностные характеристики материала [1-4].

Теоретические оценки внутренних напряжений проводились в ряде работ для керамики типа BaTiO_3 [4-7]. При этом использовалась модель сферического кристаллита, находящегося в изотропной упругой матрице. Поле напряжений внутри кристаллита принималось однородным. Это допущение позволяет сравнительно легко рассчитывать внутренние напряжения с помощью метода Марутакэ [5] или метода Эшелби [8].

В поликристаллических сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках при фазовом переходе кристаллиты обычно испытывают механическое двойникование [9]. Образование двойников (упругих доменов) обеспечивает существенное уменьшение квазиоднородных напряжений в объеме зерна. Однако одновременно возникают сильные неоднородные поля напряжений, локализованные вблизи межзеренных границ [9]. Для расчета этих полей методы [4-7] оказываются непригодными.

В настоящей работе предложен общий метод вычисления внутренних напряжений в сегнетокерамике, не использующий предположения об их однородности. Метод базируется на моделировании источников напряжений на границах полидоменных зерен непрерывно распределенными эффективными дислокациями. Применяемый формализм аналогичен дислокационному моделированию доменных стенок в монокристаллах сегнетоэластиков [10] и ферромагнетиков [11].

1. Дислокационный метод расчета внутренних напряжений в сегнетокерамике

Будем считать, что при некоторой температуре T^* выше температуры T_c фазового перехода керамика может рассматриваться как свободная от внутренних механических напряжений. Изменения размеров и формы

элементарных ячеек кристаллической решетки при переходе в сегнетофазу, определяемые по отношению к исходному состоянию при T^* , будем описывать тензором полных деформаций S'_{ij} ($i, j=1, 2, 3$). В случае монокристалла, не имеющего двойников, поле деформаций S'_{ij} является однородным. Значения S'_{ij} деформаций, относящиеся к механически свободному монокристаллу, будем называть спонтанными деформациями решетки. Ограничимся далее рассмотрением переходов из кубической фазы в тетрагональную (керамика типа BaTiO₃) и из тетрагональной фазы в ромбическую (керамика YBaCuO). Тогда спонтанные деформации в кристаллографической системе координат будут равны $S'_{ii} = (a_i - a_i^0)/a_i^0$ и $S'_{ij} = 0$ при $i \neq j$, где a_i и a_i^0 — основные периоды решетки вдоль трех взаимно перпендикулярных осей при температурах $T < T_c$ и T^* соответственно.

В керамике кристаллиты не могут свободно деформироваться в процессе охлаждения и фазового перехода из-за механического зажатия окружающими зернами [9]. Поэтому полные деформации $S'_{ij}(\mathbf{r})$ решетки оказываются неоднородными и в большинстве точек \mathbf{r} керамики не равными S'_{ij} . Поле $S'_{ij}(\mathbf{r})$ можно представить в виде суммы

$$S'_{ij}(\mathbf{r}) = S^0_{ij}(\mathbf{r}) + S_{ij}(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где все тензоры задаются в системе координат керамики (x_1, x_2, x_3) . Введенное в (1) поле спонтанных деформаций керамики $S^0_{ij}(\mathbf{r})$ в приближении бесконечно тонких границ зерен и двойников описывается следующим соотношением (здесь и далее подразумевается суммирование по повторяющимся индексам):

$$S^0_{ij}(\mathbf{r}) = \sum_n (m_{ik}^{(n)} m_{ik}^{(n)} S^0_{kk}) \delta(V_n), \quad (2)$$

где V_n ($n=1, 2, 3, 4, \dots$) — объем n -го механического домена в керамике; $\delta(V_n)$ — дельта-функция Дирака для объема V_n ; $m_{ik}^{(n)}$ — трансформационная матрица [12] перехода от кристаллографической системы координат в области V_n к системе (x_1, x_2, x_3) керамики; S^0_{kk} — описанные выше спонтанные деформации монокристалла. Из (2) видно, что поле $S^0_{ij}(\mathbf{r})$ однородно в пределах каждого домена и скачкообразно изменяется на доменных и межзеренных границах из-за изменения ориентации кристаллической решетки.

В свою очередь дополнительные деформации $S_{ij}(\mathbf{r})$, присутствующие в формуле (1), ответственны за появление в керамике внутренних напряжений. Они должны рассматриваться как упругие деформации, подставляемые в закон Гука при вычислении этих напряжений в линейной теории. Данный вывод следует из принятого нами определения спонтанных деформаций S^0_{ij} как деформаций кристаллической решетки, свободной от механических напряжений.

Полные деформации $S'_{ij}(\mathbf{r})$ всюду в керамике должны удовлетворять условию совместности

$$\varepsilon_{mki} \varepsilon_{nlj} S^{\dagger}_{ij, kl} = 0, \quad (3)$$

где ε_{mki} — тензор Леви—Чивиты, а индексы после запятой указывают на дифференцирование по соответствующим координатам. Из (1) и (3) вытекает следующее уравнение для упругой деформации $S_{ij}(\mathbf{r})$:

$$\varepsilon_{mki} \varepsilon_{nlj} S_{ij, kl} = -\eta_{lmn}, \quad (4)$$

где мы ввели по аналогии с теорией пластичности [13] симметричный тензор несовместности поля спонтанных деформаций $\eta_{lmn}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{mki} \varepsilon_{nlj} \times \times S^0_{ij, kl}(\mathbf{r})$. Уравнение (4) показывает, что упругие деформации в керамике возникают главным образом из-за несовместности поля $S^0_{ij}(\mathbf{r})$. Следовательно, именно несовместность η_{lmn} является механическим источником внутренних напряжений T_{ij} . Подчеркнем, что тензорная функция $\eta_{lmn}(\mathbf{r})$ полностью определяется микроструктурой керамики.

Наиболее удобным способом описания механических источников напряжений является введение плотности α_{ni} эффективных дислокаций в керамике. Поскольку спонтанная деформация $S'_{ij}(\mathbf{r})$ играет здесь роль, аналогичную роли пластической деформации в металлах, тензор α_{ni} можно определить так, как это делается в теории пластичности [14] в случае отсутствия пластических поворотов

$$\alpha_{ni}(\mathbf{r}) = -\varepsilon_{nlj} S'_{ij, l}(\mathbf{r}). \quad (5)$$

Из (5) следует, что тензор несовместности однозначно задается введенной плотностью эффективных дислокаций: $\eta_{mn} = -\varepsilon_{mki} \alpha_{ni, k}$. Оперировав плотностью α_{ni} вместо тензора η_{mn} , мы получаем возможность непосредственно использовать в дальнейшем многочисленные результаты, полученные ранее в теории дислокаций.

В керамике плотность эффективных дислокаций будет отлична от нуля только на границах зерен и деформационных доменов. Из формул (2) и (5) вытекает, что на внутренней границе Σ , разделяющей две области материала V_1 и V_2 с разной ориентацией кристаллической решетки, плотность дислокаций определяется выражением

$$\alpha_{ni}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{nlj} (m_{ik}^{(1)} m_{jk}^{(1)} - m_{ik}^{(2)} m_{jk}^{(2)}) S'_{kk} \delta_l(\Sigma), \quad (6)$$

где $m_{ik}^{(1)}$ и $m_{ik}^{(2)}$ — матрицы перехода от кристаллографических систем координат в областях V_1 и V_2 к системе (x_1, x_2, x_3) , в которой задается α_{ni} ; $\delta_l(\Sigma)$ — дельта-функция Дирака для поверхности Σ с нормалью, направленной в область V_2 [14]. Отметим, что ввиду малости деформаций в керамике ($S'_{ij} \ll 1$) можно не учитывать их влияние на ориентацию решетки в доменах и определять матрицы m_{ik} в (6) на основе данных об ориентации решетки в зернах при температурах выше T_r .

По известной плотности дислокаций $\alpha_{ni}(\mathbf{r})$ можно в принципе рассчитать упругие деформации $S_{ij}(\mathbf{r})$ и внутренние напряжения $T_{ij}(\mathbf{r})$ в керамике. При точном решении такой задачи необходимо учитывать анизотропию упругих свойств кристаллитов, а также влияние пьезоэлектрического эффекта (в случае сегнетоэлектрической керамики). Однако эти факторы делают керамическую среду неоднородной, так что проблема чрезвычайно усложняется и не может быть решена без существенных упрощающих предположений. Поэтому мы предпочитаем пренебречь анизотропией и пьезоэффектом и будем рассматривать керамику как однородную изотропную упругую среду. В этом приближении расчет внутренних напряжений T_{ij} сводится к интегрированию по формуле

$$T_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{G}{4\pi} \left\{ \frac{1}{2} R_{, kmm} [\varepsilon_{ikl} \alpha_{jl}(\mathbf{r}') + \varepsilon_{jkl} \alpha_{il}(\mathbf{r}')] + \frac{1}{(1+\nu)} (R_{, ij k} - \delta_{ij} R_{, kmm}) \varepsilon_{klm} \alpha_{ml}(\mathbf{r}') \right\} dV', \quad (7)$$

где $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$; δ_{ij} — символ Кронекера; G и ν — эффективный модуль сдвига и коэффициент Пуассона керамики. В формуле (7), взятой из теории дислокаций [14], напряжения записаны в виде интеграла по объему среды. После подстановки выражений типа (6) для плотностей α_{ni} , интегрирование в (7) фактически необходимо проводить только по поверхности внутренних границ.

2. Дислокационные модели границ полидоменных зерен и вычисление их упругих энергий

В этом разделе мы рассмотрим типичные границы между зернами, имеющими слоистую двойниковую структуру, которая наблюдается в мелкозернистой керамике BaTiO_3 и керамике YBaCuO [9].

Введем модель керамики в виде ансамбля одинаковых зерен в форме параллелепипеда, регулярно расположенных в пространстве (рис. 1). Возможные ориентации доменной структуры ограничим условием параллельности доменных стенок одной из граней параллелепипеда и условием параллельности двойниковой оси одному из его ребер. Эти условия задают 6 различных вариантов пространственной ориентации доменной структуры и 12 типов строения межзеренных границ в модельной керамике. Плотность дислокаций (δ) на любой такой границе состоит из двух частей, каждая из которых зависит только от взаимной ориентации границы и доменной структуры одного из прилегающих кристаллитов. Соответствующая часть тензора α_{ni} , определяемая полем спонтанной деформации $S_{ij}^0(\mathbf{r})$

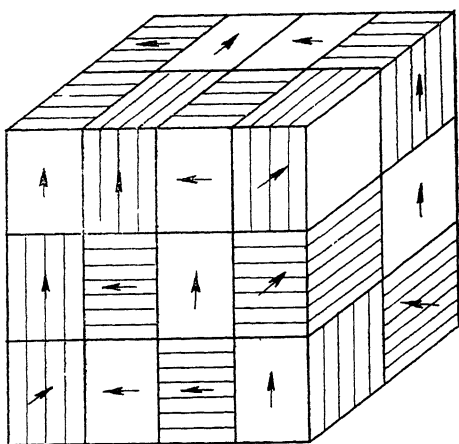


Рис. 1. Модель керамики в виде ансамбля полидоменных кристаллитов одинаковых размеров, имеющих форму прямоугольного параллелепипеда.

Тонкие линии обозначают расположение доменных стенок, стрелки указывают направление двойниковой оси в кристаллитах (оси a в BaTiO_3 , оси c в YBaCuO).

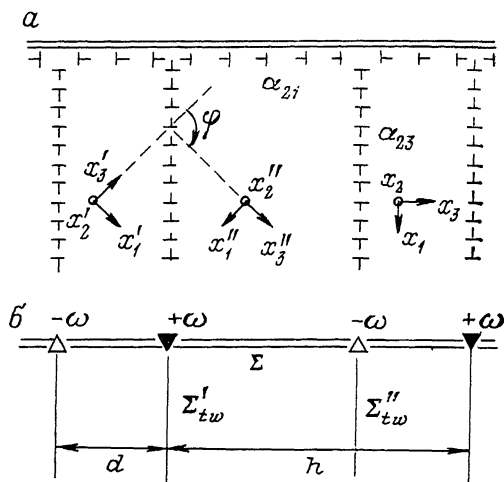


Рис. 2. Моделирование источников напряжений на грани кристаллита, ориентированной перпендикулярно доменным стенкам и параллельно двойниковой оси.

a — распределение плотностей эффективных краевых дислокаций α_{2i} и α_{23} на поверхности кристаллита Σ и доменных стенках Σ'_{tw} ; b — эквивалентная система клиновидных дисклиниаций с векторами Франка $\pm\omega$, расположенных на стыках стенок и поверхности Σ . h — период регулярной доменной структуры, d — ширина одного из доменов.

этого кристаллита, может быть названа дислокационной моделью его поверхности. Таким образом, описание всех 12 типов межзеренных границ можно получить на основе трех вариантов дислокационной модели поверхности кристаллита, возможных в данной керамике.

При построении этих моделей будем вычислять α_{ni} в системе координат зерна (x_1, x_2, x_3) с осью x_3 , перпендикулярной доменным стенкам, и осью x_2 , параллельной двойниковой оси. Поскольку двойниковая конфигурация кристаллической решетки симметрична относительно когерентной междвойниковой границы Σ'_{tw} , матрицы m_{ik} перехода к системе координат зерна для доменов обоих типов однозначно задаются углом разориентации φ между кристаллографическими осями x'_3 и x''_3 в соседних доменах (рис. 2, a). Поэтому можно выразить через φ плотность дислокаций на любом участке поверхности зерна Σ . На той части Σ , которая параллельна доменным стенкам, тензор α_{ni} имеет следующие ненулевые компоненты:

$$\begin{aligned} \alpha_{12}(\mathbf{r}) &= -S_{22}^0 \delta_3(\Sigma), \\ \alpha_{21}(\mathbf{r}) &= \left(S_{11}^0 \cos^2 \frac{\varphi}{2} + S_{33}^0 \sin^2 \frac{\varphi}{2} \right) \delta_3(\Sigma), \\ \alpha_{23}(\mathbf{r}) &= \pm \frac{1}{2} (S_{11}^0 - S_{33}^0) \sin \varphi \delta_3(\Sigma). \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь и далее α_{ni} выписываются для поверхности Σ с внешней нормалью. Наличие двух знаков перед правой частью формулы для α_{23} означает, что данная компонента будет иметь противоположный знак в случае выхода на Σ доменов первого и второго типа.

В свою очередь плотность дислокаций на гранях кристаллита, ориентированных перпендикулярно доменным стенкам и параллельно двойниковой оси x_2 , определяется выражениями

$$\begin{aligned}\alpha_{21}(\mathbf{r}) &= \mp \frac{1}{2}(S_{11}^0 - S_{33}^0) \sin \varphi \delta_1(\Sigma), \\ \alpha_{23}(\mathbf{r}) &= -\left(S_{11}^0 \sin^2 \frac{\varphi}{2} + S_{33}^0 \cos^2 \frac{\varphi}{2}\right) \delta_1(\Sigma), \\ \alpha_{32}(\mathbf{r}) &= S_{22}^0 \delta_1(\Sigma).\end{aligned}\quad (9)$$

Из (9) видно, что доменная структура зерна влияет только на компоненту α_{21} (рис. 2, а). Для получения полной модели рассматриваемой грани кристаллита необходимо добавить к (9) плотности дислокаций, существующие на доменных стенках, опирающихся на эту грань. В приближении бесконечно тонкой стенки (двойниковой границы) Σ_{tw} тензор α_{ni} имеет на Σ_{tw} только одну ненулевую компоненту

$$\alpha_{23}(\mathbf{r}) = (S_{11}^0 - S_{33}^0) \sin \varphi \delta_3(\Sigma_{tw}). \quad (10)$$

При этом на соседних стенках плотность α_{23} одинакова по величине и противоположна по знаку (рис. 2, а).

Из теории дефектов [14] следует, что распределение дислокационных плотностей $\alpha_{21}(\mathbf{r})$ и $\alpha_{23}(\mathbf{r})$ (рис. 2, а) представляет собой источник напряжений, эквивалентный ансамблю прямолинейных клиновых дисклинаций, чередующихся по знаку (рис. 2, б). Линии дисклинаций и их векторы Франка $\pm \omega$ расположены на стыках доменных стенок и поверхности зерна. Мощность дисклинаций в соответствии с (9)–(10) равна $\omega = 2 | (S_{11}^0 - S_{33}^0) \sin \varphi |$.

На гранях кристаллита, перпендикулярных доменным стенкам и двойниковой оси x_2 , тензор α_{ni} имеет ненулевые компоненты

$$\begin{aligned}\alpha_{11}(\mathbf{r}) &= \pm \frac{1}{2}(S_{11}^0 - S_{33}^0) \sin \varphi \delta_2(\Sigma), \\ \alpha_{13}(\mathbf{r}) &= \left(S_{11}^0 \sin^2 \frac{\varphi}{2} + S_{33}^0 \cos^2 \frac{\varphi}{2}\right) \delta_2(\Sigma), \\ \alpha_{31}(\mathbf{r}) &= -\left(S_{11}^0 \cos^2 \frac{\varphi}{2} + S_{33}^0 \sin^2 \frac{\varphi}{2}\right) \delta_2(\Sigma), \\ \alpha_{33}(\mathbf{r}) &= \mp \frac{1}{2}(S_{11}^0 - S_{33}^0) \sin \varphi \delta_2(\Sigma).\end{aligned}\quad (11)$$

Здесь от доменной структуры зерна зависят только распределения плотностей α_{11} и α_{33} . Используя результаты [14], можно показать, что совокупность α_{11} , α_{33} и плотностей α_{23} , моделирующих двойниковые границы (рис. 3, а), по создаваемым напряжениям эквивалентна распределению винтовых дислокаций с плотностью $\alpha_{11}^* = 2\alpha_{11}$ (рис. 3, б).

Дислокационное описание межзеренной границы нетрудно получить теперь путем суммирования плотностей дислокаций, моделирующих соприкасающиеся грани двух соседних зерен. При этом можно найти все 12 типов границ, существующих в рассматриваемой керамике, если перебрать сочетания моделей этих границ из числа приведенных выше трех вариантов и их различные взаимные ориентации.

Выполненный анализ показывает, что механические источники дальнедействующих напряжений в керамике со слоистой доменной структурой сосредоточены на межзеренных границах и их стыках. В соответствии

с экспериментальными данными [9] доменную структуру можно считать регулярной с периодом h , много меньшим размера зерна g (рис. 2). Поэтому поле напряжений T_{ij} , создаваемое одной границей конечных размеров, можно разделить на «объемную» составляющую $T_{ij}^{(g)}$, распространяющуюся на весь объем $V \sim g^3$ окружающих зерен, и «приграничную» составляющую $T_{ij}^{(h)}$, которая сосредоточена вблизи границы в слое толщиной порядка h и очень быстро спадает вне этого слоя. Напряжения $T_{ij}^{(h)}$ в силу условия $h \ll g$ можно вычислить с достаточной точностью в приближении бесконечной границы. При этом компоненты тензора α_{ni} , имеющие на всей границе постоянную величину, не следует учитывать, так как они не дают вклада в $T_{ij}^{(h)}$. Энергию поля $T_{ij}^{(h)}$ естественно рассматривать как собственную упругую энергию границы, которую можно задать через плотность энергии w , приходящуюся на единицу ее площади [9].

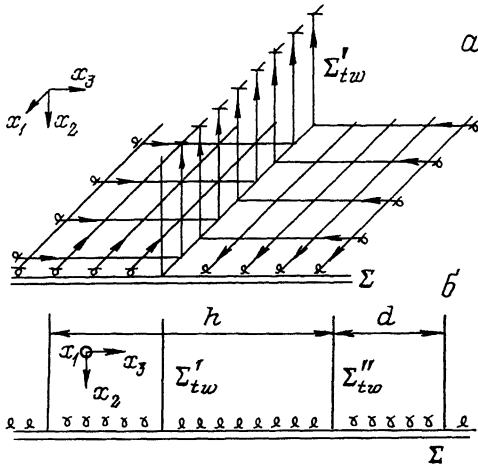


Рис. 3. Распределение эффективных дислокаций на грани кристаллита, перпендикулярной двойниковой оси.

a — система дислокационных плотностей α_{11} , α_{23} и α_{33} , зависящих от доменной структуры кристаллита; b — эквивалентное скопление винтовых дислокаций с плотностью $\alpha_{11}^* = 2\alpha_{11}$, создающее такое же поле напряжений.

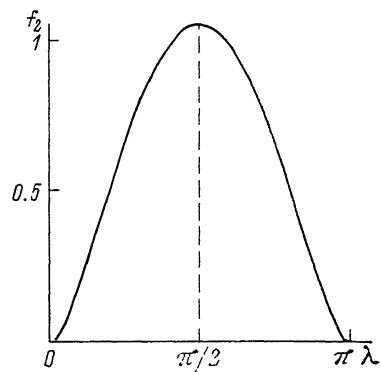


Рис. 4. График функции $f_2(\lambda)$, характеризующей зависимость упругой энергии w_2 грани кристаллита, перпендикулярной двойниковой оси, от геометрического параметра $\lambda = \pi d/h$ доменной структуры.

Рассчитаем энергии различных межзеренных границ в модельной керамике, необходимые для определения равновесных параметров доменной структуры. Энергию границы представим в виде суммы двух собственных энергий дислокационных ансамблей, моделирующих поверхности прилегающих к границе зерен, и энергии взаимодействия между ними. При вычислениях будем учитывать только входящие в эти ансамбли системы дефектов (рис. 2, б; 3, б), ответственные за появление неоднородных полей $T_{ij}^{(h)}$, поскольку упругое взаимодействие между ними и остальными плотностями дислокаций, постоянными на всей границе, отсутствует. Этот результат вытекает из анализа известных напряжений прямолинейных дислокаций в изотропной среде [15].

Расчеты показывают, что в модельной керамике для большинства типов границ введенная выше энергия взаимодействия между ансамблями дефектов равна нулю. Исключением являются границы двух типов, образующиеся при контакте зерен, в которых доменные структуры имеют одинаковую пространственную ориентацию, причем доменные стенки перпендикулярны межзеренной границе. В этом случае упругое взаимодействие между двумя ансамблями одноименных дефектов создает тенденцию к их взаимной аннигиляции. Будем считать, что в модельной керамике происходит полная аннигиляция этих ансамблей, соответствующая образованию общей доменной структуры в паре соседних зерен. Тогда

для границ двух типов собственных упругие энергии можно положить равными нулю.

Для нахождения энергий границ других типов достаточно определить собственные энергии систем дефектов, создающих поля $T_{ij}^{(h)}$. Свойства дисклинационной стенки типа изображенной на рис. 2, б уже исследовались в работе [16]. Ее удельная упругая энергия w_1 в изотропной однородной среде описывается выражением

$$w_1 = \frac{G\omega^2}{32\pi^3(1-\nu)} hf_1(\lambda), \quad (12)$$

где $\lambda = \pi d/h$ — геометрический параметр моделируемой доменной структуры, состоящей из доменов шириной d и $h-d$,

$$f_1(\lambda) = 2 \int_0^{\lambda/2} \sin u du \int_0^{\infty} \frac{v dv}{\operatorname{ch} v - \cos u}$$

— функция, введенная и рассчитанная численно в [16]; $f_1(\lambda)$ достигает максимального значения $f_1^{\max} = 8.414$ при $\lambda = \pi/2$.

Напряжения $T_{ij}(\mathbf{r})$, создаваемые в однородной изотропной среде ансамблем винтовых дислокаций (рис. 3, б), были рассчитаны нами путем интегрирования полей бесконечного ряда прямолинейных винтовых дислокаций [15]. В системе координат зерна (рис. 3, б) только касательные напряжения $T_{12} = T_{21}$ и $T_{13} = T_{31}$ оказались отличными от нуля. На больших расстояниях от плоскости залегания дислокаций напряжения $T_{12}(\mathbf{r})$ стремятся к нулю, а напряжения $T_{13}(\mathbf{r})$ — к постоянному пределу

$$T_{13}^{(g)} = \pm \frac{G\omega}{2\pi} \left(\lambda - \frac{\pi}{2} \right).$$

Поэтому неоднородная часть $T_{13}(\mathbf{r})$ в общем случае будет равна $T_{13}^{(h)} = T_{13} - T_{13}^{(g)}$. Локальные напряжения T_{12} и $T_{13}^{(h)}$ задают величину удельной «поверхностной» упругой энергии w_2 дислокационного ансамбля, которую необходимо знать для нахождения собственных энергий межзеренных границ. Составляющая же $T_{13}^{(g)}$ относится к дальнедействующему полю напряжений, энергия которого будет рассчитана в следующем разделе. Отметим, что наличие энергии взаимодействия напряжений $T_{13}^{(g)}$ и $T_{13}^{(h)}$ можно не учитывать, поскольку среднее значение ее плотности в приграничном слое равно нулю.

Энергию w_2 можно вычислить исходя из определения работы, совершаемой против собственных напряжений $T_{13}^{(h)}$ дислокационного ансамбля при его образовании. Этот метод приводит к следующему интегральному соотношению для плотности w_2 :

$$w_2 = \frac{\omega}{2h} \int_0^{\infty} dx_2 \left| \int_0^d T_{13}^{(h)}(x_2, x_3) dx_3 - \int_d^h T_{13}^{(h)}(x_2, x_3) dx_3 \right|. \quad (13)$$

Подставляя в (13) $T_{13}^{(h)}$ в явном виде, после некоторых преобразований получим

$$w_2 = \frac{G\omega^2}{4\pi^3} hf_2(\lambda), \quad (14)$$

где функция $f_2(\lambda)$ обладает свойством симметрии $f_2(\pi - \lambda) = f_2(\lambda)$ и в интервале $0 \leq \lambda \leq \pi/2$ записывается как

$$f_2(\lambda) = \int_0^{\infty} dv \int_0^{\lambda} [2 \operatorname{arctg}(\operatorname{cth} v \operatorname{tg} u) - \lambda] du.$$

Результаты численных расчетов $f_2(\lambda)$, выполненных по этой формуле, представлены на рис. 4. Отметим, что при $\lambda = \pi/2$ функция $f_2(\lambda)$ достигает максимального значения $f_2^{\max} = 1.05$.

В заключение раздела следует отметить, что при расчете параметра ω , входящего в формулы (12) и (14), для угла φ между идентичными кристаллографическими осями в соседних доменах можно использовать приближенное значение, соответствующее геометрии решетки в высокотемпературной фазе. Поэтому для керамик BaTiO_3 и YBaCuO можно положить $\varphi = 90^\circ$ и $\omega = 2|S_{11}^0 - S_{33}^0| = 2S_0$, где S_0 — спонтанная деформация сдвига [9]. Точное же значение φ отличается от 90° на величину поворота атомных плоскостей на доменной стенке, возникающего при двойниковании. В нашей теории этот поворот автоматически появляется из-за наличия ненулевой плотности дислокаций (10) на стенке и оказывается равным $\pm S_0$. Полученный результат согласуется с данными предыдущих расчетов [17] в случае доменных стенок в тетрагональной фазе.

3. Упругая энергия полидоменного зерна в модельной керамике

В этом разделе мы оценим энергию поля внутренних дальнедействующих напряжений $T_{ij}^{(g)}(\mathbf{r})$ в керамике со слоистой двойниковой структурой. Нас будет интересовать только та часть упругой энергии, которая зависит от параметров этой структуры.

Поле напряжений, создаваемое в керамике системой межзеренных границ, можно представить в виде суперпозиции полей отдельных структурных элементов этой системы. В качестве элементарного источника напряжений при исследовании дальнедействующего поля удобно взять замкнутую поверхность отдельного кристаллита, а не межзеренную границу конечных размеров. Дислокационную модель источника напряжений, сосредоточенного на такой поверхности, нетрудно получить на основе моделей отдельных граней кристаллита, описанных в разделе 2. Простейшая самосогласованная модель поверхности кристаллита представляет собой непрерывное распределение прямоугольных скользящих дислокационных петель, охватывающих кристаллит (рис. 5, а). При построении этой модели учитывались только плотности дислокаций, распределение которых зависит от двойниковой структуры. Результирующие плотности оказались равны $\alpha_{11}^* = 2\alpha_{11}$ и $\alpha_{21}^* = 2\alpha_{21}$, где α_{11} и α_{21} заданы формулами (11) и (9) соответственно.

Поле напряжений T_{ij} , создаваемое таким ансамблем петель, в исследуемом случае малого периода доменной структуры ($h \ll g_1, g_2, g_3$) является суммой дальнедействующего поля $T_{ij}^{(g)}$ и сильно неоднородного поля $T_{ij}^{(h)}$, сосредоточенного вблизи поверхности залегания дислокаций. Нам же для оценки упругой энергии необходима модель кристаллита, имеющая только напряжения $T_{ij}^{(g)} = T_{ij} - T_{ij}^{(h)}$, причем $T_{ij}^{(g)}$ должны быть заданы в согласии с методом определения близкодействующего поля $T_{ij}^{(h)}$ в разделе 2. Анализ показывает, что для получения модели, удовлетворяющей этим требованиям, необходимо задать на соответствующих гранях кристаллита постоянные плотности дислокаций $\overline{\alpha}_{11}^*$ и $\overline{\alpha}_{21}^*$, равные по величине средним значениям α_{11}^* и α_{21}^*

$$\begin{aligned} \overline{\alpha}_{11}^*(\mathbf{r}) &= \frac{2}{\pi} \left(\lambda - \frac{\pi}{2} \right) (S_{11}^0 - S_{33}^0) \sin \varphi \delta_2(\Sigma), \\ \overline{\alpha}_{21}^*(\mathbf{r}) &= -\frac{2}{\pi} \left(\lambda - \frac{\pi}{2} \right) (S_{11}^0 - S_{33}^0) \sin \varphi \delta_1(\Sigma). \end{aligned} \quad (15)$$

Таким образом, дальнедействующее поле напряжений $T_{ij}^{(g)}$, создаваемое в модельной керамике одним спонтанно деформированным кристаллитом в части, зависящей от двойниковой структуры, эквивалентно полю ансамбля непрерывно распределенных одинаковых дислокационных петель (рис. 5, б). Свойства ансамбля этого типа уже исследовались в тео-

рии [18]. Его собственная упругая энергия W_g в изотропной однородной среде может быть вычислена по формуле [18]

$$W_g = \frac{2G(S_{11}^0 - S_{33}^0)}{\pi^3(1-\nu)} \left(\lambda - \frac{\pi}{2}\right)^2 f(g_1, g_2, g_3), \quad (16)$$

где для плотности петель использовано то конкретное значение, которое вытекает из (15) при $\varphi = 90^\circ$; g_1, g_2, g_3 — размеры ансамбля (кристаллита) (рис. 5), а функция формы f в явном виде приведена в [18].

Выражение (16) определяет суммарную энергию зависящей от доменной структуры части поля $T_i^{(g)}$, содержащуюся внутри кристаллита и

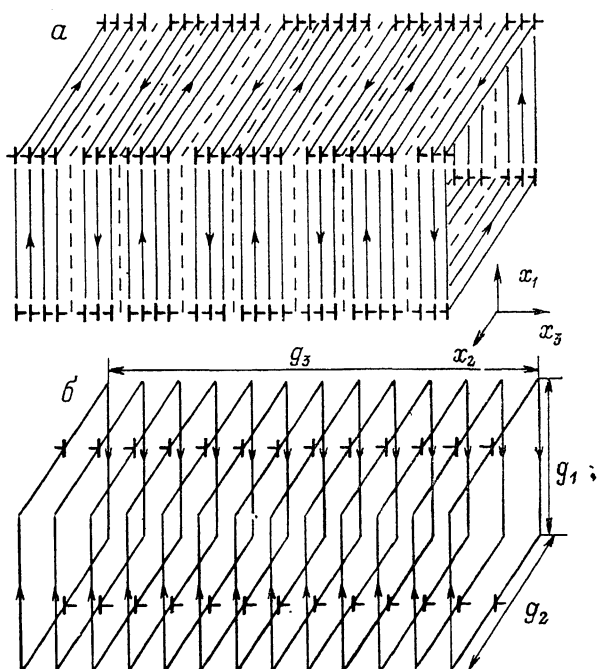


Рис. 5. Дислокационные модели источников внутренних напряжений, образующихся на поверхности спонтанно деформированного кристаллита.

a — полная модель в виде совокупности прямоугольных скользящих дислокационных петель, охватывающих кристаллит. Петли, относящиеся к доменам разного типа, имеют противоположные механические знаки, b — упрощенная модель, необходимая для расчета дальнедействующей части поля напряжений, зависящего от доменной структуры кристаллита. Все скользящие дислокационные петли одинаковы и распределены по поверхности кристаллита однородно. g_1, g_2, g_3 — размеры кристаллита.

в окружающей его среде. Одновременно энергия W_g является и всей той частью собственной упругой энергии кристаллита, которая зависит от параметров его структуры.¹ При вычислении W_g для равноосного зерна ($g_1 = g_2 = g_3$), как в керамике BaTiO_3 , функция f будет сводиться к $f(1, 1) = (1.4 - \nu)g^3$ [18]. В случае же керамики YBaCuO с пластинчатыми зернами, в которых двойниковая ось x_2 перпендикулярна большим граням [9], в первом приближении получим $f \approx \pi(1 - \nu)g_1g_2g_3$, поскольку здесь $g_2 \ll g_1, g_3$.

При используемом методе расчета упругая энергия керамики определяется как сумма собственных энергий W_g отдельных кристаллитов и энергий парного упругого взаимодействия между разными кристаллитами как элементарными источниками внутренних напряжений. Мы полагаем,

¹ Энергия взаимодействия между ансамблем петель (рис. 5, б) и остальными плотностями дислокаций α_{ni} на поверхности кристаллита, не изменяющимися при двойниковании, в модельной керамике равна нулю.

что вкладом упругих взаимодействий можно в первом приближении пренебречь, поскольку положительные и отрицательные энергии взаимодействия, имеющиеся в этой сумме, должны в значительной мере компенсировать друг друга. Соответственно в качестве оценки зависящей от доменной структуры части упругой энергии керамики, приходящейся на одно зерно, мы возьмем энергию W_φ .

4. Вычисление равновесных геометрических параметров доменной структуры зерна

Выражения для упругих энергий, найденные в разделах 2 и 3, позволяют провести корректный расчет равновесных геометрических параметров доменной структуры в мелкозернистой керамике BaTiO_3 и керамике YBaCuO . Геометрия слоистой структуры отдельного зерна полностью определяется двумя параметрами — периодом структуры h и отношением поперечных размеров d и $h-d$ соседних доменов. Последнее для удобства математического описания задается нами параметром $\lambda = \pi d/h$. Равновесные значения h и λ в зернах можно найти из условия минимальности части внутренней энергии керамики, зависящей от доменной структуры. Применительно к расчету равновесной ширины доменов указанный подход был описан в работах [9, 19]. Согласно [9], в случае сегнетоэлектрической керамики энергией внутренних электрических полей можно пренебречь по сравнению с упругой энергией. Соответственно процедура минимизации энергии будет одинаковой для обоих рассматриваемых видов керамики.

Строго говоря, процессы формирования равновесных доменных структур в различных зернах связаны между собой через поле внутренних напряжений. Однако в модельной керамике локальное упругое взаимодействие между соседними структурами, выходящими на общую межзеренную границу, можно считать равным нулю (см. раздел 2). Взаимодействием же между доменными структурами, обусловленным дальнедействующими полями, мы пренебрегаем (раздел 3). В этом приближении равновесные параметры h^* и λ^* можно вычислять независимо для каждого зерна в керамике.

Необходимая для расчетов часть W полной внутренней энергии, приходящейся на одно зерно в керамике, записывается как

$$W = \frac{2GS_0^2}{\pi^3(1-\nu)} \left(\lambda - \frac{\pi}{2} \right)^2 f(g_1, g_2, g_3) + \frac{GS_0^2}{4\pi^3(1-\nu)} h g_3 [g_2 f_1(\lambda) + 8(1-\nu) g_1 f_2(\lambda)] + 2\sigma \frac{g_1 g_2 g_3}{h}. \quad (17)$$

Здесь первое слагаемое учитывает вклад энергии дальнедействующего поля напряжений (16). Второе слагаемое представляет собой собственную упругую энергию поверхности зерна, рассчитанную на основе выражений (12) и (14). Наконец, последний член описывает собственную энергию всех доменных стенок в зерне, заданную через удельную поверхностную энергию σ 90°-ной стенки.

Вычисляя производные $\partial W/\partial \lambda$ и $\partial W/\partial h$ и приравняв их нулю, получим $\lambda^* = \pi/2$ и

$$h^* = \left\{ \frac{8\pi^3(1-\nu)\sigma g_1 g_2}{GS_0^2 [g_2 f_1(\lambda^*) + 8(1-\nu) g_1 f_2(\lambda^*)]} \right\}^{1/2}. \quad (18)$$

Отметим, что при равновесном значении $\lambda^* = \pi/2$, когда соседние домены одинаковы по ширине, дальнедействующие напряжения $T_{ij}^{(g)}$, зависящие от доменной структуры, в модельной керамике исчезают. Соответственно отсутствует и упругое взаимодействие между доменными структурами разных зерен.

В случае керамики BaTiO_3 с равноосными зёрнами ($g_1 = g_2 = g_3 = g$) теоретическая зависимость равновесной ширины $d^* = h^*/2$ от размера зерна g , согласно (18), имеет вид $d^* \sim g^{1/2}$. Такая корневая зависимость была ранее получена в [9, 20], причем она хорошо согласуется с экспериментальными данными для мелкозернистой керамики BaTiO_3 в интервале $g = 1 \div 10$ мкм [9].

Из (17)–(18) следует, что равновесный размер домена d^* формально задается равенством собственной энергии доменных стенок в зерне и энергии неоднородного упругого поля, сосредоточенного вблизи его поверхности. Корректное вычисление упругой энергии поверхности зерна является основным преимуществом развитой теории по сравнению с предыдущими работами по данной проблеме [9, 20]. Действительно, в [9, 20] игнорировалось наличие упругой энергии w_2 у границ зерна, перпендикулярных двойниковой оси. Для энергии же w_1 границ, параллельных этой оси, использовалась грубая оценка. Тем не менее для керамики BaTiO_3 порядок величины упругой энергии поверхности зерна в [9] найден правильно.

Обсудим зависимость величины равновесного периода h^* доменной структуры в керамике BaTiO_3 от температуры. Согласно теоретическим расчетам [21], энергия 90° -ной доменной стенки σ связана со спонтанной поляризацией P_0 кристалла зависимостью $\sigma \sim P_0^3$. С другой стороны, спонтанная деформация S_0 пропорциональна P_0^2 [22]. С учетом этих соотношений формула (18) дает $h^* \sim P_0^{-1/2} \sim S_0^{-1/4}$. Используя данные [22] о температурных зависимостях S_0 и материальных констант, входящих в (18), можно заключить, что h^* с понижением температуры от точки Кюри T_c уменьшается, но сравнительно слабо. Уменьшение периода структуры требует образования новых доменных стенок в зерне. Судя по экспериментальным данным [23], этот процесс в отсутствие внешних полей возможен только в интервале $\Delta T \sim 20$ К вблизи T_c . При дальнейшем охлаждении керамики период структуры h соответственно «замораживается», оставаясь равным равновесному значению h^* ($T_c - \Delta T$).

Теперь мы можем сравнить теоретические результаты с экспериментальными данными о ширине доменов в керамике BaTiO_3 . Ввиду слабой температурной зависимости h^* при расчете ширины домена $d^* = h^*/2$ можно подставлять в (18) значения материальных параметров, относящиеся к комнатной температуре. Поэтому мы возьмем $S_0 = 10^{-2}$, $\sigma = 3 \times 10^{-3}$ Дж/м² [21], $G = 2 \cdot 10^{10}$ Н/м², $\nu = 0.434$ (эффективный модуль сдвига и коэффициент Пуассона рассчитаны путем усреднения по Ройссу упругих податливостей монокристалла с неподвижной слоистой двойниковой структурой [24]). Используя значения f_1 ($\lambda^* = \pi/2$) = 8.414 и f_2 ($\lambda^* = \pi/2$) = 1.05, по формуле (18) получим, например, $d^* = 0.2$ мкм при $g = 10$ мкм, что по порядку величины согласуется с экспериментом [9].

В случае керамики YBaCuO необходимо учитывать влияние формы зерна, ранее не анализировавшееся [9]. Полагая в (18) $g_2 \ll g_1$, для равновесного периода структуры пластинчатых зерен в этой керамике получим следующее приближенное выражение:

$$h^* \approx \left[\frac{\pi^3 \sigma g_2}{GS_0^2 f_2 (\lambda^*)} \right]^{1/2}. \quad (19)$$

Из (19) видно, что зависимость периода h^* от размера зерна в YBaCuO , как и в керамике BaTiO_3 , подчиняется закону квадратного корня. Однако роль размера зерна здесь играет толщина пластины g_2 , а не ее диаметр $g_1 = g_3$, как это предполагалось в [9].

По данным электронной микроскопии в [25] была построена экспериментальная зависимость ширины доменов d в керамике YBaCuO от эффективного размера зерна $\langle g \rangle$, представляющего собой результат усреднения реальных размеров g_1, g_2, g_3 пластинчатых кристаллитов. Согласно [25], зависимость $d \propto \langle g \rangle^{1/2}$ удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными, но наилучшее их описание дает степенная функция $d \propto \langle g \rangle^{0.7}$. Отклонение от закона квадратного корня является, по-види-

мому, следствием использования в качестве переменной эффективного размера $\langle g \rangle$ вместо толщины g_2 зерен, как этого требует теория. Действительно, параметр формы зерна g_1/g_2 при изменении его размеров сохраняется только грубо [25], так что зависимость $\langle g \rangle$ от g_2 может быть нелинейной.

Сопоставление теоретических значений равновесной ширины доменов с экспериментальными данными [25] позволяет оценить удельную энергию σ доменной стенки в YBaCuO . При вычислении $d^* = h^*/2$ по формуле (19) примем $G = 4.1 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2$ [26] и $S_0 \approx |a-b|/a = 1.8 \cdot 10^{-2}$ [27]. Полагая $g_2 \sim \langle g \rangle / 3$ и $\langle g \rangle = 10 \text{ мкм}$, получим значение $d^* = 0.12 \text{ мкм}$, согласующееся с экспериментом для зерен данного размера $\langle g \rangle$ [25], в случае $\sigma \sim 10^{-2} \text{ Дж/м}^2$. Такая величина энергии σ представляется разумной, поскольку имеет тот же порядок, что и энергия стенки в BaTiO_3 [21].

Авторы выражают свою благодарность А. Г. Зембильготову за численный расчет функции $f_2(\lambda)$ и А. Е. Романову за обсуждение настоящей работы.

Список литературы

- [1] Buessem W. R., Cross L. E., Goswami A. K. // J. Amer. Ceram. Soc. 1966. V. 49. N 1. P. 33—36.
- [2] Bell A. J., Moulson A. J., Cross L. E. // Ferroelectrics. 1984. V. 54. P. 147—150.
- [3] Kroupa F., Nejezchleb K., Rataj J., Saxl I. // Ferroelectrics. 1989. V. 100. P. 281—290.
- [4] Алешин В. И., Пикалев Э. М. // ЖТФ. 1990. Т. 60. № 3. С. 129—134.
- [5] Marutake M. // J. Phys. Soc. Japan. 1956. V. 11. N 8. P. 807—814.
- [6] Турик А. В., Чернобабов А. И. // ЖТФ. 1979. Т. 49. № 8. С. 1732—1736.
- [7] Bondarenko E. I., Topolov V. Yu., Turik A. V. // Ferroelectrics. 1990. V. 110. P. 53—56.
- [8] Эшелби Дж. Континуальная теория дислокаций. М.: ИЛ, 1963. 247 с.
- [9] Arlt G. // J. Materials Sci. 1990. V. 25. P. 2655—2666.
- [10] Инденбом В. Л., Чамров В. А. // Кристаллография. 1980. Т. 25. № 2. С. 213—217.
- [11] Kleman M. Points, lines and walls in liquid crystals, magnetic systems and various ordered media. N. Y.: Wiley, 1983. 322 p.
- [12] Най Дж. Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц. М.: Мир, 1967. 385 с.
- [13] Кренер Э. Общая континуальная теория дислокаций и собственных напряжений. М.: Мир, 1965.
- [14] Де Вит Р. Континуальная теория дисклинаций. М.: Мир, 1977. 208 с.
- [15] Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 599 с.
- [16] Li J. C. M. // Surf. Sci. 1972. V. 31. P. 12—26.
- [17] Dudnik E. F., Shuvalov L. A. // Ferroelectrics. 1989. V. 98. P. 207—233.
- [18] Владимиров В. И., Перцев Н. А. // МКМ. 1984. № 4. С. 598—605.
- [19] Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
- [20] Arlt G., Hennings D., de With G. // J. Appl. Phys. 1985. V. 58. N 4. P. 1619—1625.
- [21] Жирнов В. А. // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. № 5. С. 1175—1180.
- [22] Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. 555 с.
- [23] Distelhorst M., Hofmann R., Beige H. // Jap. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. Suppl. 24—2. P. 1019—1023.
- [24] Турик А. В. // ФТТ. 1970. Т. 12. № 3. С. 892—899.
- [25] Shaw T. M., Shinde S. L., Dimos D., Cook R. F., Duncombe P. R., Kroll C. // J. Mater. Rev. 1989. V. 4. N 2. P. 248—255.
- [26] Lang M., Lechner T., Riegel S., Steglich F., Weber G., Kim T. J., Lüthi B., Wolf B., Rietschel H., Wilhelm M. // Z. Phys. B — Cond. Matt. 1988. V. 69. P. 459—463.
- [27] Smith J. F., Wohlleben D. // Z. Phys. B — Cond. Matt. 1988. V. 72. P. 323—334.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
13 июня 1991 г.