

Плоская сложная фазовая граница в BaTiO_3

© В.А. Непочатенко, В.М. Дуда*, И.А. Непочатенко

Белоцерковский национальный аграрный университет,
Белая Церковь, Киевская обл., Украина

* Днепропетровский национальный университет,
Днепропетровск, Украина

E-mail: aaa@btsau.kiev.ua

Предложена модель сложной фазовой границы, разделяющей кубическую и тетрагональную фазы в титанате бария, которая состоит из прослойки индуцированной фазы, при наличии малых моноклинных искажений в районе границы раздела фаз. Показано, что индуцированная фаза может иметь две структуры, которые образуются соответственно при прямом и обратном фазовых переходах. Определены параметры этих структур, уравнения фазовых границ, относительные ориентации фаз при фазовом переходе и количество возможных ориентационных состояний.

PACS: 77.80.Dj, 77.80.Bh, 77.84.Dy

1. Введение

При фазовом переходе первого рода механизм образования новой фазы определяет относительную ориентацию двух фаз и габитус фазовой границы [1,2]. В большинстве теоретических моделей фазовая граница считается когерентной, т. е. соответствует непрерывному переходу одной кристаллической решетки в другую при фазовом переходе, а следовательно, должно выполняться условие согласования деформаций на границе раздела фаз (фазовая граница как плоскость нулевых деформаций) [3–6]. В [7–10] предложены феноменологические модели определения ориентации плоскости нулевых средних деформаций при наличии двойникования на межфазной границе. Для некоторых фазовых переходов вычисленные ориентации таких фазовых границ хорошо согласуются с экспериментальными результатами, однако они не определяют ее структуру и ориентацию для конкретного ориентационного состояния.

В работе [11] предложена модель плоской тонкой фазовой границы (ТФГ) (непосредственный контакт двух фаз), согласующей две моноклинные фазы, а в [12,13] проведен анализ условий ее формирования для фаз с другими симметриями. ТФГ образуется в монокристалле при определенных соотношениях между изменениями кристаллографических параметров решетки при фазовом переходе и небольшом повороте кристаллографических осей одной фазы относительно другой.

В работе [14] предложена модель сложной фазовой границы (СФГ), разделяющей две моноклинные фазы, для случая, когда условия формирования ТФГ не выполняются. Эта модель была апробирована для $\gamma \rightarrow \beta$ -фазового перехода в $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ и показала хорошее соответствие полученных значений с экспериментальными результатами [14].

Поскольку ТФГ невозможна при фазовых переходах первого рода, когда изменяются все параметры решетки, имеющей ортогональные кристаллографические оси в двух фазах [12], фазовая граница в BaTiO_3 должна быть сложной. При анализе структуры фазовой границы

в титанате бария мы использовали модель СФГ как базовую, поскольку согласовать деформации на границе раздела фаз в этом кристалле невозможно без наличия малых моноклинных искажений.

2. Структура сложной фазовой границы в BaTiO_3

На рисунке изображена предлагаемая структура СФГ с моноклинными искажениями e_{13} смежных ячеек разделяемых фаз. СФГ состоит из прослойки индуцированной фазы (ИФ), которая согласуется с кубической и тетрагональной фазами с помощью двух параллельных ТФГ.

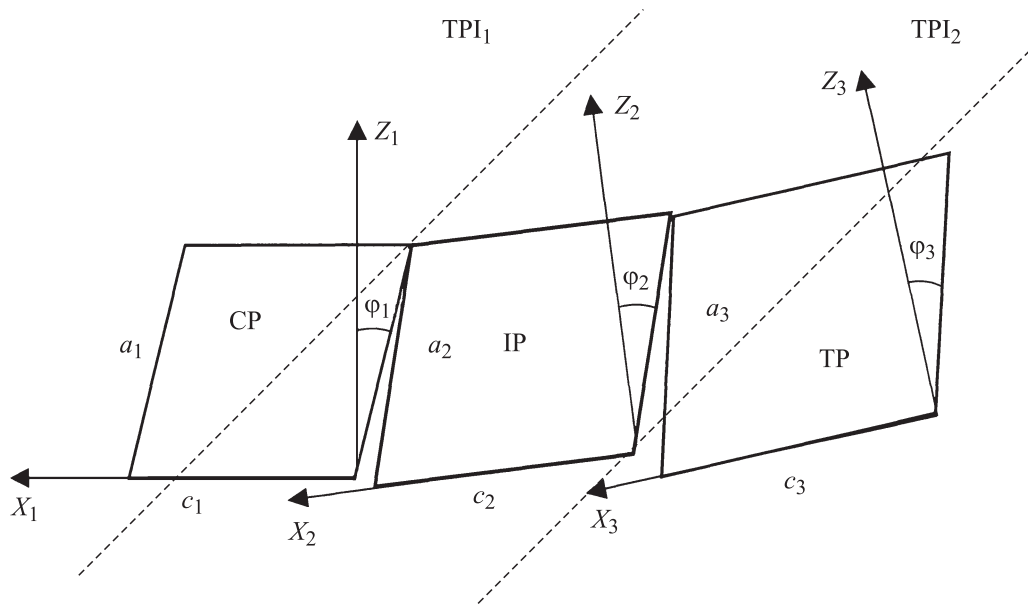
Обозначим кристаллографические параметры деформированных ячеек кубической фазы $a_1\beta_1$, $\varphi_1 = \beta_1 - 90^\circ$; параметры ИФ — a_2, b_2, c_2, β_2 , $\varphi_2 = \beta_2 - 90^\circ$; параметры деформированных ячеек тетрагональной фазы — a_3, c_3, β_3 , $\varphi = \beta_3 - 90^\circ$; системы координат (СК) соответственно $X_1, Y_1, Z_1; X_2, Y_2, Z_2; X_3, Y_3, Z_3$ (ось X_i параллельна оси c_i , Y_i — оси b_i , Z_i образует угол φ_i с осью a_i) (см. рисунок).

Поскольку ИФ согласуется с разделяемыми фазами посредством двух параллельных ТФГ, ее параметры должны соответствовать их уравнениям. Уравнение тонкой границы раздела (ТФГ₁) кубической и индуцированной фаз в СК второй фазы имеет вид

$$X_2^2 B_{11} + Y_2^2 B_{22} + Z_2^2 B_{33} + 2X_2 Z_2 B_{13} = 0, \quad (1)$$

где

$$\begin{aligned} B_{11} &= 1 - (c_1/c_2)^2, & B_{22} &= 1 - (b_1/b_2)^2, \\ B_{13} &= -\frac{c_1}{c_2 \cos \varphi_2} \left(\frac{c_1}{c_2} \sin \varphi_2 - \frac{a_1}{a_2} \sin \varphi_1 \right), \\ B_{33} &= 1 - \frac{1}{\cos^2 \varphi_2} \left(\left(\frac{a_1}{a_2} \right)^2 \cos^2 \varphi_1 \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{c_1}{c_2} \sin \varphi_2 - \frac{a_1}{a_2} \sin \varphi_1 \right)^2 \right). \end{aligned}$$



Схематическое изображение структуры сложной фазовой границы. ТПГ — тонкая фазовая граница, СР — кубическая фаза, ИР — индуцированная фаза, ТР — тетрагональная фаза.

При выполнении условий

$$B_{11}B_{33} - B_{13}^2 = 0, \quad B_{22}B_{11} < 0, \quad (2)$$

уравнению (1) соответствуют уравнения двух ТФГ

$$X_2 + B_2 Y_2 + K_2 Z_2 = 0, \quad (3)$$

$$X_2 - B_2 Y_2 + K_2 Z_2 = 0, \quad (4)$$

где $B_2 = \sqrt{-B_{22}/B_{11}}$, $K_2 = B_{13}/B_{11}$.

В свою очередь уравнению тонкой границы раздела (ТФГ₂) тетрагональной фазы и ИФ в СК ИФ

$$X_2^2 C_{11} + Y_2^2 C_{22} + Z_2^2 C_{33} + 2X_2 Z_2 C_{13} = 0, \quad (5)$$

где

$$C_{11} = 1 - (c_3/c_2)^2, \quad C_{22} = 1 - (b_3/b_2)^2,$$

$$C_{13} = -\frac{c_3}{c_2 \cos \varphi_2} \left(\frac{c_3}{c_2} \sin \varphi_2 - \frac{a_3}{a_2} \sin \varphi_3 \right),$$

$$C_{33} = 1 - \frac{1}{\cos^2 \varphi_2} \left(\left(\frac{a_3}{a_2} \right)^2 \cos^2 \varphi_3 \right.$$

$$\left. + \left(\frac{c_3}{c_2} \sin \varphi_2 - \frac{a_3}{a_2} \sin \varphi_3 \right)^2 \right),$$

при выполнении условий

$$C_{11}C_{33} - C_{13}^2 = 0, \quad C_{22}C_{11} < 0 \quad (6)$$

также соответствуют уравнения двух ТФГ

$$X_2 + B_3 Y_2 + K_3 Z_2 = 0, \quad (7)$$

$$X_2 - B_3 Y_2 + K_3 Z_2 = 0, \quad (8)$$

где $B_3 = \sqrt{-C_{22}/C_{11}}$, $K_3 = C_{13}/C_{11}$. Следовательно, возможны две ориентации СФГ (СФГ₁ и СФГ₂), которым соответствуют уравнения (3), (7) и (4), (8).

Рассмотрим структуру СФГ₁. Поскольку ТФГ₁ и ТФГ₂ параллельны, из (3) и (7) получаем

$$B_2 = B_3, \quad K_2 = K_3. \quad (9)$$

Из уравнений (2), (6), (9) получаем систему четырех уравнений и двух неравенств:

$$\begin{cases} B_2 = B_3, \\ K_2 = K_3, \\ \det(B_{ij}) = 0, \\ \det(C_{ij}) = 0, \\ B_{22}B_{11} < 0, \\ C_{22}C_{11} < 0. \end{cases} \quad (10)$$

Решая систему (10), получаем параметры ИФ

$$c_2 = \begin{cases} \sqrt{(-B + \sqrt{B^2 - 4HM})/2H}, \\ \sqrt{(-B - \sqrt{B^2 - 4HM})/2H}, \end{cases} \quad (11)$$

$$b_2 = \sqrt{\frac{c_2^2(b_3^2 - b_1^2) + b_1^2 c_3^2 - b_3^2 c_1^2}{c_3^2 - c_1^2}},$$

$$\varphi_2 = \arctg(F/\sqrt{Q}), \quad a_2 = F/\sin \varphi_2, \quad (13)$$

где

$$\begin{aligned}
 A &= a_1^2 - a_3^2 + m^2/(c_3^2 - c_1^2), \\
 m &= c_3 a_3 \sin \varphi_3 - c_1 a_1 \sin \varphi_1, \\
 M &= n^2(f - p) + n(hc_3^2 - qc_1^2) + kc_3^2 - Lc_1^2, \\
 L &= (c_3(\cos \varphi_3)a_3)^2, \\
 B &= c_3^2(\cos^2 \varphi_3)a_3^2 - c_1^2(\cos^2 \varphi_1)a_1^2 \\
 &\quad + c_1^2 a_3^2 - a_1^2 c_3^2 + 2mn/(c_3^2 - c_1^2), \\
 Q &= (c_2^4 a_1^2 + (c_2^2 m + n)^2 f \\
 &\quad - (c_2^4 m + c_2^2 n)h - c_2^2 k)/(c_2^2(c_2^2 - c_1^2)), \\
 f &= c_1^2/(c_3^2 - c_1^2)^2, \quad F = (c_2^2 m + n)/(c_2(c_2^2 - c_1^2)), \\
 n &= c_1 a_1 c_3^2 \sin \varphi_1 - c_3 a_3 c_1^2 \sin \varphi_3, \\
 h &= 2c_1 a_1 (\sin \varphi_1)/(c_3^2 - c_1^2), \\
 k &= (c_1(\cos \varphi_1)a_1)^2, \quad p = c_2^2/(c_3^2 - c_1^2)^2, \\
 q &= 2c_3 a_3 (\sin \varphi_3)/(c_3^2 - c_1^2).
 \end{aligned}$$

Как видим, параметр c_2 имеет два значения, поэтому ИФ может иметь две структуры (A и B). A -структура соответствует уравнениям (11), (13), а B -структура — уравнениям (12), (13). Поскольку изменение знака коэффициентов B_2 и B_3 не влияет на решение системы (10), структура СФГ₂ аналогична структуре СФГ₁.

Неизвестные параметры φ_1 и φ_3 будем находить из анализа величины минимумов плотности упругих энергий ИФ, определенных относительно параметров исходной фазы в районе фазового перехода [15]

$$\begin{aligned}
 E_{A1} &= 0.5(C_{ijkl}e_{A1ij}e_{A1kl}) + E_{12}, \\
 E_{A2} &= 0.5(C_{ijkl}e_{A2ij}e_{A2kl}) + E_{12}, \\
 E_{B1} &= 0.5(C_{ijkl}e_{B1ij}e_{B1kl}) + E_{12}, \\
 E_{B2} &= 0.5(C_{ijkl}e_{B2ij}e_{B2kl}) + E_{12}, \\
 E_{12} &= 2C_{1313}(\text{tg}(\varphi_1/2)^2 + \text{tg}(\varphi_3/2)^2),
 \end{aligned}$$

где E_{A1} , E_{B1} и E_{A2} , E_{B2} — плотности упругих энергий СФГ с A - или B -структурой, определенных относительно параметров кубической (индекс 1) или тетрагональной (индекс 2) фазы; E_{12} — плотность упругой энергии сдвиговых деформаций смежных с прослойкой ИФ ячеек двух фаз; C_{ijkl} — модули упругости [16]; e_{A1ij} , e_{B1ij} и e_{A2ij} , e_{B2ij} — тензоры деформации ИФ относительно кубической и тетрагональной фазы.

Численными методами нами получено, что минимумы упругих энергий соответствуют одинаковым значениям этих параметров: $\varphi_1 = \varphi_3 \approx 1 \cdot 10^{-8}$ rad. Причем меньшее значение плотности упругой энергии ИФ с

Таблица 1. Плотности упругих энергий индуцированной фазы

A-структура		B-структура	
$E_{A1}, \text{J/m}^3$	$1.82 \cdot 10^5$	$E_{B1}, \text{J/m}^3$	$7.21 \cdot 10^5$
$E_{A2}, \text{J/m}^3$	$7.16 \cdot 10^5$	$E_{B2}, \text{J/m}^3$	$1.82 \cdot 10^5$

Таблица 2. Параметры решетки индуцированной фазы в ВаTiO₃

Параметр	A-структура	B-структура
$a_2, \text{Å}$	$a_3 + 4.5 \cdot 10^{-14}$	a_1
$b_2, \text{Å}$	$a_1 + 9.8 \cdot 10^{-14}$	$a_3 - 9.4 \cdot 10^{-12}$
$c_2, \text{Å}$	$a_1 - 1.6 \cdot 10^{-13}$	$c_3 + 2.1 \cdot 10^{-11}$
$\beta_2, ^\circ$	$\beta_1 + 8.9 \cdot 10^{10}$	$\beta_1 - 8.9 \cdot 10^{-10}$

A -структурой соответствует E_{A1} , с B -структурой — E_{B2} (табл. 1). Подставляя в (11)–(13) значения φ_i , получаем параметры ИФ для A - и B -структур (табл. 2).

Симметрия A -структуры ИФ является близкой к тетрагональной (поскольку моноклинные искажения малы). B -структура имеет симметрию, близкую к орторомбической. Предположение о существовании промежуточной орторомбической фазы при фазовом переходе из кубической в тетрагональную фазу ранее было высказано в [17].

Изменение знаков углов φ_1 и φ_3 не изменяет величину параметров a_2 , b_2 , c_2 ИФ, но приводит к изменению знака φ_2 , K_1 и K_4 . Поэтому с учетом знака φ_2 количество возможных структур ИФ и уравнений СФГ удваивается. Назовем их реверсными подструктурами: A^+ , A^- , B^+ , B^- . Возможно, знак φ_i зависит от направления вектора спонтанной поляризации в тетрагональной фазе. Поскольку изменение знака φ_i не влияет на другие параметры СФГ, при анализе свойств и условий формирования фазовой границы реверсное удвоение количества структур ИФ не будем рассматривать.

Для этих параметров ИФ аналогично (1)–(4) [13] получаем уравнения СФГ₁ и СФГ₂ (с A -структурой) соответственно в СК кубической и тетрагональной фаз

$$X_1 + B_{1A}Y_1 + K_{1A}Z_1 = 0, \quad X_1 - B_{1A}Y_1 + K_{1A}Z_1 = 0, \quad (14)$$

$$X_3 + B_{4A}Y_3 + K_{4A}Z_3 = 0, \quad X_3 - B_{4A}Y_3 + K_{4A}Z_3 = 0, \quad (15)$$

где $B_{1A} = 0.79$, $K_{1A} = 9.5 \cdot 10^{-9}$, $B_{4A} = 0.68$, $K_{4A} = 7.2 \cdot 10^{-9}$.

Из (14) получаем угол между нормалью к плоскости СФГ и осью c_1 ($\alpha = 38.3^\circ$), что немного меньше экспериментального значения ($\alpha = 40 \pm 1^\circ$ [18]).

Таблица 3. Модули разности векторов Гиббса в районе фазового перехода

Фазовый переход из кубической фазы в тетрагональную фазу		Фазовый переход из тетрагональной фазы в кубическую фазу	
$ \Delta\mathbf{G}_{A1} $	$3.45 \cdot 10^{-2}$	$ \Delta\mathbf{G}_{A1} $	$1.5 \cdot 10^{-4}$
$ \Delta\mathbf{G}_{B1} $	$7.12 \cdot 10^{-4}$	$ \Delta\mathbf{G}_{B1} $	$7.01 \cdot 10^{-4}$

Аналогично получаем уравнения СФГ для B -структуры ИФ

$$X_1 + B_{1B}Y_1 + K_{1B}Z_1 = 0, \quad X_1 - B_{1B}Y_1 + K_{1B}Z_1 = 0, \quad (16)$$

$$X_3 + B_{4B}Y_4 + K_{4B}Z_3 = 0, \quad X_3 - B_{4B}Y_4 + K_{4B}Z_3 = 0, \quad (17)$$

где $B_{1B} = 0.674$, $K_{1B} = 7.28 \cdot 10^{-9}$, $B_{4B} = 0.675$, $K_{4B} = 7.25 \cdot 10^{-9}$.

Из уравнений (14), (15) получаем координаты вектора Гиббса \mathbf{G}_{f1A} , который характеризует поворот тетрагональной фазы относительно кубической фазы при формировании СФГ₁ с A -структурой,

$$\mathbf{G}_{f1A} = h_1\mathbf{e}_1 + h_2\mathbf{e}_2 + h_3\mathbf{e}_3, \quad (18)$$

где

$$h_i = r_i \operatorname{tg}(\delta_A/2), \quad r_i = d_i/|d|,$$

$$d_1 = B_{1A}K_{4A} - B_{4A}K_{1A}, \quad d_2 = K_{1A} - K_{4A},$$

$$d_3 = B_{4A} - B_{1A}, \quad \delta_A = \arccos(S_1),$$

$$S_1 = \frac{1 + B_{1A}B_{4A} + K_{1A}K_{4A}}{\sqrt{(1 + B_{1A}^2 + K_{1A}^2)(1 + B_{4A}^2 + K_{4A}^2)}}.$$

Аналогично определяется вектор \mathbf{G}_{f2A} , соответствующий СФГ₂, а из (16), (17) — \mathbf{G}_{f1B} и \mathbf{G}_{f2B} . Этим векторам соответствуют два субориентационных состояния, различающиеся знаком поворота СК относительно параэлектрической фазы ($\delta_A = \pm 0.07 \operatorname{rad}$, $\delta_B = \pm 0.001 \operatorname{rad}$).

В титанате бария существует спонтанный поворот сегнетоэлектрической фазы относительно параэлектрической фазы, величина которого зависит от спонтанной деформации [19]. Вектор Гиббса \mathbf{G}_j , соответствующий спонтанному повороту, можно определить аналогично (16)–(18) из уравнений доменной стенки в СК сегнетоэлектрической и параэлектрической фаз [19]. Поскольку при формировании СФГ _{i} также происходит поворот сегнетоэлектрической фазы, можно оценить степень ориентационного соответствия фаз при прямом и обратном фазовых переходах из модуля разности векторов Гиббса $|\Delta\mathbf{G}_{im}| = |\mathbf{G}_{fim} - \mathbf{G}_i|$, где i — индекс СФГ _{i} , m — обозначение структуры ИФ.

Полученные значения $|\Delta\mathbf{G}_{im}|$ зависят от структуры ИФ и направления фазового перехода и имеют одинако-

вые соответствующие значения для двух СФГ _{i} (табл. 3). При фазовом переходе из кубической в тетрагональную фазу минимальная разориентация фаз соответствует B -структуре ИФ, а при обратном фазовом переходе — A -структуре. Следовательно, вид структуры СФГ зависит от направления фазового перехода.

Аналогично получаем параметры решетки ИФ и уравнения СФГ при моноклинном искажении e_{12} . Обозначим соответствующие ей структуры как C и D . В соответствии с симметрией тетрагональной фазы получаем такие же параметры ИФ, но с другой пространственной ориентацией (поворот вокруг оси c_2 на угол 90°). C -структуре в СК кубической и тетрагональной фазы соответствуют две пары уравнений

$$X_1 + B_{1C}Y_1 + K_{1C}Z_1 = 0, \quad X_1 + B_{1C}Y_1 - K_{1C}Z_1 = 0,$$

$$X_3 + B_{4C}Y_4 + K_{4C}Z_3 = 0, \quad X_3 + B_{4C}Y_4 - K_{4C}Z_3 = 0,$$

где $K_{1C} = 0.79$, $B_{1C} = 9.5 \cdot 10^{-9}$, $K_{4C} = 0.68$, $B_{4C} = 7.2 \cdot 10^{-9}$, которые формируют еще два возможных субориентационных состояния, различающиеся знаком поворота СК вокруг оси, близкой к Y_1 .

СФГ с моноклинным искажением e_{23} не реализуется, поскольку ему соответствует большое ориентационное несоответствие фаз при фазовом переходе (минимальное значение $|\Delta\mathbf{G}_{im}|$ на порядок больше по сравнению с деформациями e_{13} и e_{12}).

3. Заключение

Таким образом, из рассмотренной модели плоской сложной фазовой границы в BaTiO_3 следует, что СФГ возможна при наличии малых моноклинных искажений в районе границы раздела фаз. СФГ состоит из прослойки индуцированной фазы, которая может иметь две структуры, образующиеся при прямом и обратном фазовых переходах. При фазовом переходе возможно образование 24 различных ориентаций СФГ, формирующих 12 ориентационных состояний и 24 электрических домена. При образовании СФГ существует небольшое ориентационное несоответствие двух фаз, что способствует формированию полидоменного состояния монокристалла.

Список литературы

- [1] В.А. Лободюк. ФММ **96**, 46 (2003).
- [2] Ю.Н. Коваль, В.А. Лободюк. Успехи физ. мет. **7**, 53 (2006).
- [3] Г.В. Курдюмов. ЖТФ **18**, 993 (1948).
- [4] Г.В. Курдюмов. Металлофизика **1**, 81 (1979).
- [5] А.Л. Ройтбурд. УФН **113**, 69 (1974).
- [6] Б.А. Билби, И.В. Христиан. УФН **70**, 515 (1960).
- [7] M.S. Wechsler, D.S. Lieberman, T.A. Read. Trans. AIME **197**, 1503 (1953).
- [8] D.S. Lieberman, M.S. Wechsler, T.A. Read. J. Appl. Phys. **26**, 473 (1955).

- [9] G. Metrat. *Ferroelectrics* **26**, 1–4, 801 (1980).
- [10] S. Mendelson. *Ferroelectrics* **37**, 1–4, 519 (1981).
- [11] Е.Ф. Дудник, В.А. Непочатенко. *Кристаллография* **25**, 984 (1980).
- [12] В.А. Непочатенко, I.A. Непочатенко. *УФЖ* **50**, 64 (2005).
- [13] В.А. Непочатенко. *УФЖ* **50**, 483 (2005).
- [14] В.А. Непочатенко. *УФЖ* **53**, 1087 (2008).
- [15] H.F. Kay, P. Vousden. *Phil. Mag.* **40**, 1019 (1949).
- [16] К.С. Александров, Т.В. Рыжова. *Кристаллография* **6**, 289 (1961).
- [17] Л.Г. Шабельников, В.Ш. Шехтман, О.М. Царев. *ФТТ* **18**, 6, 1529 (1976).
- [18] M.Di Domenico, S.H. Wemple. *Phys. Rev.* **155**, 539 (1967).
- [19] В.А. Непочатенко, А.Ю. Кудзин. *ФТТ* **48**, 1071 (2006).