

05; 06

© 1990 *

ВЛИЯНИЕ ВНУТРЕННИХ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА СВОЙСТВА СЕГНЕТОКЕРАМИКИ

B. И. Алешин, Э. М. Пикалев

Задача о внутренних механических напряжениях, возникающих в керамике при фазовом переходе в сегнетофазу, формулируется в рамках метода самосогласования. Это позволяет связать упругие, пьезоэлектрические и диэлектрические константы кристаллита непосредственно с константами керамики, исключая внутренние напряжения, выступающие в качестве параметров в других моделях. При этом напряжения в кристаллите однозначно определяются условием его упругого равновесия с матрицей—керамикой. Исследовано также влияние доменной структуры на равновесное состояние. Рассмотрение проводится для керамики BaTiO_3 .

Механические напряжения, возникающие в керамике при фазовом переходе ($\Phi\text{П}$) в сегнетофазу, существенно влияют на ее электрофизические и прочностные характеристики. В [1] сделана оценка величины этих напряжений для керамики BaTiO_3 в предположении, что монодоменный кристаллит сферической формы находится в матрице с упругими свойствами керамики. Авторы [2–4] используют концепцию внутренних напряжений для объяснения высокой диэлектрической проницаемости мелкозернистой керамики (МЗК) BaTiO_3 .

В настоящей работе задача о внутренних механических напряжениях формулируется в рамках метода самосогласования. Это позволяет связать упругие, пьезоэлектрические и диэлектрические константы кристаллита непосредственно с константами керамики, исключая внутренние напряжения, выступающие в качестве параметров модели [2]. При этом напряжения в кристаллите однозначно определяются условием его упругого равновесия с матрицей—керамикой. Рассмотрение проводится для керамики BaTiO_3 .

1. Диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие константы кристалла при наличии сильных механических напряжений

Будем исходить из модели сферического кристаллита — зерна, расположенного в линейной изотропной матрице, диэлектрические и упругие свойства которой соответствуют эффективным свойствам керамики (для простоты будем полагать пока, что кристаллит монодоменный). При $\Phi\text{П}$ из кубической фазы в тетрагональную в кристаллите возникают деформации $u_{01} = u_{02}, u_{03}$, а также напряжения $\sigma_{01} = \sigma_{02}, \sigma_{03}$, обусловленные реакцией матрицы. Влияние связанных зарядов здесь не рассматривается.

Вычислим σ_{0i} , исходя из выражения для свободной энергии

$$F = F_0 + \alpha P^2 + \frac{1}{2} \beta'_1 P^4 + \beta'_2 (P_1^2 P_2^2 + P_2^2 P_3^2 + P_3^2 P_1^2) + \frac{1}{3} \gamma_1 P^6 +$$

$$+ \gamma_2 [P_1^4 (P_2^2 + P_3^2) + P_2^4 (P_3^2 + P_1^2) + P_3^4 (P_1^2 + P_2^2)] + \gamma_3 P_1^2 P_2^2 P_3^2 +$$

$$+ q_{11} (P_2^2 u_1 + P_3^2 u_2 + P_1^2 u_3) + q_{12} [P_1^2 (u_2 + u_3) + P_2^2 (u_3 + u_1) + P_3^2 (u_1 + u_2)] +$$

$$+ q_{44} (P_1 P_2 u_6 + P_2 P_3 u_4 + P_3 P_1 u_5) + \frac{1}{2} c_{11} (u_1^2 + u_2^2 + u_3^2) + \\ + c_{12} (u_1 u_2 + u_2 u_3 + u_3 u_1) + \frac{1}{2} c_{44} (u_4^2 + u_5^2 + u_6^2), \quad (1)$$

где c_{ij} — коэффициенты жесткости парафазы; q_{ij} — струкционные константы; $\alpha, \beta'_n, \gamma_n$ — коэффициенты разложения свободной энергии.

Из определения $\sigma_i = \partial F / \partial u_i$ находим

$$\begin{aligned} \sigma_{01} &= \sigma_{02} = q_{12} P_0^2 + c_{11} u_{01} + c_{12} (u_{02} + u_{03}), \\ \sigma_{03} &= q_{11} P_0^2 + c_{11} u_{03} + 2c_{12} u_{01}, \end{aligned} \quad (2)$$

где P_0 — спонтанная поляризованность кристалла — определяется уравнением состояния

$$\alpha + \beta'_1 P_0^2 + \gamma_1 P_0^4 + q_{11} u_{03} + 2q_{12} u_{01} = 0. \quad (3)$$

С другой стороны, решение задачи о взаимодействии сферического кристаллита с изотропной упругой средой [5] приводит к следующей линейной системе уравнений:

$$\begin{aligned} \sigma_{01} &= \sigma_{02} = -(B_{11} + B_{12}) (u_{01} - \bar{u}_1) - B_{12} (u_{03} - \bar{u}_3), \\ \sigma_{03} &= -B_{11} (u_{03} - \bar{u}_3) - 2B_{12} (u_{01} - \bar{u}_1), \end{aligned} \quad (4)$$

где \bar{u}_i — спонтанные деформации матрицы, которые могут соответствовать струкционному расширению керамики при ФП, а также отражать процессы деформационной подстройки кристаллитов друг к другу [1].

Будем полагать, что симметрия тензора \bar{u}_i не ниже симметрии u_{0i} , а их главные оси совпадают (физический смысл такого ограничения обсуждается ниже). Коэффициенты B_{ij} выражаются только через константы жесткости матрицы c_{ij} .

Введем следующие обозначения для объемных и девиаторных частей тензоров второго и четвертого ранга:

$$u = \frac{1}{3} (2u_1 + u_3), \quad u' = u'_3 = \frac{2}{3} (u_3 - u_1); \quad c = c_{11} + 2c_{12}, \quad c' = c_{11} - c_{12}, \quad (5)$$

причем

$$B = B_{11} + 2B_{12} = 2c^{*'}, \quad B' = B_{11} - B_{12} = \frac{c^{*'}}{2} \frac{3c^* + 4c^{*'}}{c^* + 3c^{*'}}. \quad (6)$$

Исключая в (2) и (3) с помощью (4) деформации u_{0i} , получим

$$\sigma_0 = \frac{1}{3} \frac{qB}{B+c} P_0^2 + \frac{Bc}{B+c} \bar{u}, \quad \sigma'_0 = \frac{2}{3} \frac{q'B'}{B'+c'} P_0^2 + \frac{B'c'}{B'+c'} \bar{u}', \quad (7)$$

причем P_0 удовлетворяет уравнению

$$\alpha + \beta'_1 P_0^2 + \gamma_1 P_0^4 + \frac{qB}{B+c} \bar{u} + \frac{q'B'}{B'+c'} \bar{u}' = 0. \quad (8)$$

Здесь

$$\beta^* = \beta_1 + \frac{1}{3} \frac{q^2 B}{c(B+c)} + \frac{2}{3} \frac{q'^2 B'}{c'(B'+c')}, \quad \beta_1 = \beta'_1 - \frac{1}{3} \frac{q^2}{c} - \frac{2}{3} \frac{q'^2}{c'}.$$

Соотношениями (7) определяются напряжения, действующие на кристаллит, расположенный в упругой матрице, и испытывающий ФП с деформацией.

Из свободной энергии, как известно, получается следующая система уравнений пьезоэффекта:

$$E_i = \eta_{ij}^u D_j + h_{ik} u_k, \quad \sigma_n = h_{kn} D_k + c_{nk}^D u_k, \quad (9)$$

где E_i — электрическое поле, D_i — индукция, $\eta_{ij}^u = \partial^2 F / \partial D_i \partial D_j$ — диэлектрическая непроницаемость при постоянной деформации, $h_{ik} = \partial^2 F / \partial D_i \partial u_k$ — пьезокоэффициенты, $c_{nk}^D = \partial^2 F / \partial u_i \partial D_j$ — коэффициенты жесткости при постоянной индукции.

Используя (1), можно рассчитать константы $\eta_{ij}^*, h_{ik}, c_{ij}^p$ кристалла при условии, что на него действует система напряжений (7). Вычисления дают

$$\eta_{11}^* = \eta_{22}^* = 2 \left[(\tilde{\beta}_2' + \gamma_2 P_0^2) P_0^2 - \frac{3}{2} \frac{q' B'}{B' + c'} \bar{u}' \right], \quad \eta_{33}^* = 4 P_0^2 (\beta_1' + 2 \gamma_1 P_0^2),$$

$$h_{31} = h_{32} = 2 q_{12} P_0, \quad h_{33} = 2 q_{11} P_0, \quad h_{24} = h_{15} = q_{44} P_0, \quad c_{ij}^p = c_{ij}, \quad (10)$$

где

$$\tilde{\beta}_2' = \beta_2 - \frac{q'^2 B'}{c' (B' + c')} + \frac{1}{2} \frac{q_{44}^2}{c_{44}}, \quad \beta_2 = \beta_2' + \frac{q'^2}{c'} - \frac{1}{2} \frac{q_{44}^2}{c_{44}},$$

а P_0 определяется из уравнения (8). Соотношения (7) и (8) можно получить, также исходя из выражения для термодинамического потенциала Φ [6]. При этом из Φ получается другая система уравнений пьезоэффеクта

$$D_i = \varepsilon_{ij}^* E_j + d_{ik} \sigma_k, \quad u_n = d_{kn} E_k + s_{nl}^E \sigma_l, \quad (11)$$

где ε_{ij}^* — диэлектрическая проницаемость при постоянном напряжении, d_{ij} — пьезомодули, s_{nl}^E — упругие податливости при постоянном поле.

При действии в кристалле системы напряжений (7) соотношения для ε_{ij}^* , d_{ij} , s_{ij}^E , полученные из выражения для термодинамического потенциала [6], имеют вид

$$\varepsilon_{11}^* = \varepsilon_{22}^* = \left[2 P_0^2 (\tilde{\beta}_2 + \gamma_2 P_0^2) - 3 \frac{q' B'}{B' + c'} \bar{u}' \right]^{-1}, \quad \varepsilon_{33}^* = [4 P_0^2 (\beta_1 + 2 \gamma_1 P_0^2)]^{-1},$$

$$d_{15} = d_{24} = 2 Q_{44} \varepsilon_{11}^* P_0, \quad d_{31} = d_{32} = Q_{12} \varepsilon_{33}^* P_0, \quad d_{33} = 2 Q_{11} \varepsilon_{33}^* P_0,$$

$$s_{ij}^E = s_{ij} + \Delta s_{ij}, \quad \Delta s_{11} = \Delta s_{12} = \Delta s_{22} = 4 Q_{12} \varepsilon_{33}^* P_0^2, \quad \Delta s_{13} = \Delta s_{23} = 4 Q_{11} Q_{12} \varepsilon_{33}^* P_0^2,$$

$$\Delta s_{33} = 4 Q_{11} \varepsilon_{33}^* P_0^2, \quad \Delta s_{44} = \Delta s_{55} = 4 Q_{44} \varepsilon_{11}^* P_0^2, \quad \Delta s_{66} = 0, \quad (12)$$

где $\tilde{\beta}_2 = \beta_2' - (1/2) (q_{44}^2/c_{44})$, s_{ij} — податливости парапазы, Q_{ij} — струкционные константы, фигурирующие в выражении для Φ , а P_0 определяется уравнением (8).

Отметим, что условия, при которых вычисляются наборы констант (10) (постоянство u или D) и (12) (постоянство σ или E) существенно различны, причем ни те, ни другие, вообще говоря, не выполняются для кристаллита, расположенного в матрице. Для кристаллита, обладающего 180° -ной доменной структурой, напряжения, действующие в доменах, будут, очевидно, теми же, что и для монодоменного кристалла. Поэтому соотношения (7), (8) и (10), (12) справедливы также для доменов. При вычислении из (10) или (12) констант полидоменного кристалла в дальнейшем использована схема усреднения, предложенная в [7] для случая доменов цилиндрической формы.

2. Константы сегнетокерамики

При вычислении констант сегнетокерамики воспользуемся методом эффективной среды, позволяющим учесть влияние пьезовзаимодействия между кристаллитами [8].

Система уравнений, связывающая слабые измерительные электрические и упругие поля, действующие в изотропной керамике вдали от рассматриваемого кристаллита, с полями, возникающими при этом внутри кристаллита, имеет вид

$$E_i - E_i^* = A (D_i^* - D_i), \quad D_i^* = \varepsilon_i^* E_i^*, \\ \sigma_i - \sigma_i^* = B_{ij} (u_j^* - u_j), \quad u_i^* = s_{ij}^* \sigma_j^*, \quad (13)$$

где переменные со звездочкой относятся к керамике, без звездочки — к кристаллиту; $A = 1/(2 \varepsilon^*)$, ε^* — диэлектрическая проницаемость керамики.

Систему уравнений (13) необходимо решить совместно с одной из систем уравнений пьезоэффеекта ((11) либо (9)). Вопрос о выборе системы уравнений в случае монодоменного кристалла не является тривиальным, так как при наличии внутренних напряжений возникает проблема устойчивости его состояния.

Условия устойчивости свободного кристалла ($\sigma = \text{const}$, $\epsilon_{ii}^* > 0$) нарушаются при существенно меньших напряжениях, чем зажатого ($u = \text{const}$, $\gamma_{ii}^* > 0$). Состояние кристаллита в матрице является промежуточным (его устойчивость зависит от упругих свойств матрицы; $c_{ij}^* \rightarrow 0$ соответствует состоянию свободного кристаллита, $c_{ij}^* \rightarrow \omega$ — зажатого). Поэтому для расчета имеет смысл использовать систему уравнений (9), описывающих заведомо более устойчивое состояние. Из (9) и (13) можно выразить индукцию D_i и деформацию u кристаллита через E_i^* и σ_i^* . Отношения D_i/E_i^* и u/σ_i^* характеризуют отклик на внешние воздействия кристаллита в матрице, а неравенства

$$D_i/E_i^* > 0 \quad (14)$$

можно рассматривать как условия устойчивости его состояния.

Вопрос об устойчивости кристаллита в матрице был рассмотрен также в [9]. Показано, что состояние кристаллита описывается некоторым новым термодинамическим потенциалом. Полученные на его основе условия устойчивости полностью согласуются с (14).

Заметим, что неравенства $\epsilon_{ii}^* > 0$ являются более сильными, чем (14), что свидетельствует о повышении предела устойчивости кристаллита в керамике. Этот факт обусловлен наличием упругого взаимодействия между кристаллитами. Устойчивость полидоменного кристаллита определяется не только взаимодействием с соседями, но и между доменами внутри кристаллита.

Рассмотрим теперь более подробно вопрос о возможных механизмах уменьшения внутренних механических напряжений. Стрикционное объемное расширение керамики при ФП, очевидно, должно приводить к уменьшению объемного давления. Для керамики из одинаковых кристаллитов средняя стрикционная деформация будет равна $\bar{u} = -(q/3c)P_0^2$, подстановка этого соотношения в (7) дает $\sigma_0 = 0$. В реальной керамике возможны флуктуации объемного давления в отдельных кристаллатах. Вычисления показывают, что величина этого давления практически не влияет на свойства кристаллитов и керамики; в дальнейшем полагается, что $\bar{u} = -(q/3c)P_0^2$, $\sigma_0 = 0$.

Анизотропное напряжение может быть существенно уменьшено путем полидоменизации кристаллитов, а также их деформационной подстройки друг к другу. В крупнозернистой керамике (с размером зерна $d > 10$ мкм) более важную роль играет процесс полидоменизации, обеспечивающий существенное уменьшение анизотропной деформации зерна и приводящий в идеале только к его объемному расширению. Для МЗК ($d \sim 2-3$ мкм) характерны либо зерна с упрощенной слоистой 90°-ной доменной структурой (которая, хотя и уменьшает анизотропную деформацию кристаллита, не исключает ее полностью), либо зерна, в которых 90°-ная структура отсутствует. Для такой керамики более важную роль играет процесс деформационной подстройки друг к другу соседних зерен. В рамках рассматриваемой модели этот процесс можно учесть, вводя анизотропную деформацию матрицы $\bar{\epsilon}'$, согласованную с деформацией зерна (кристаллиту безразлично, произошла ли подстройка ближайших соседей либо возникла макроскопическая деформация всей керамики). Будем полагать, что $\bar{\epsilon}' = (x-1)(q'/c')P_0^2$, где $0 < x < 1$. При $x=0$ имеем из (7) $\sigma'_0 = 0$, что соответствует идеальной подстройке кристаллитов; при $x=1$ подстройка отсутствует. Наиболее вероятное значение x может быть оценено на основе модели, учитывающей реальное распределение кристаллитов по ориентациям (наличие конгломератов [10] и т. д.), и является предметом дополнительных исследований микроструктуры керамики.

Проводя усреднение величин D_i/E_i^* и u/σ_i^* по различным ориентациям кристаллитов, получим замкнутую нелинейную систему уравнений относительно диэлектрических ϵ^* и упругих s_{ij}^* констант изотропной сегнетокерамики, аналогичную [8] (с той разницей, что константы кристаллитов, составляющих керамику, сами зависят от ее упругих свойств). Решение системы проводилось методом итераций на ЭВМ. При вычислении констант керамики BaTiO₃ использованы значения коэффициентов α , β_n , γ_n , c_{ij} , Q_{ij} при комнатной температуре, приведенные в [8]. Штриховая часть кривой 1 на рис. 1 соответствует напряжениям, при которых свободный кристалл уже неустойчив. Тем не ме-

нее система уравнений для вычисления констант керамики имеет устойчивое решение вплоть до $x=1$. Нарушение устойчивости свободного кристалла происходит при $\sigma'_0 \simeq -140$ МПа ($x \sim 0.4$).

Как следует из (12), при $\sigma'_0 \rightarrow \sigma'_m$ константы кристалла $\epsilon_{11}^* = \epsilon_{22}^*$, $d_{24} = d_{15}$, $s_{44}^F = s_{55}^F$ неограниченно возрастают. При этом диэлектрические и упругие константы керамики не имеют никаких особенностей. Обусловлено это наличием пьезовзаимодействия между кристаллитами. Как показано в [11], поведение констант керамики определяется отношением $K = d_{15}^2 / (s_{55}^F \epsilon_{11}^*) = d_{24}^2 / (s_{44}^F \epsilon_{22}^*)$. При $K=1$ любые изменения ϵ_{11}^* , ϵ_{22}^* , d_{15} , d_{24} , s_{44}^F , s_{55}^F не влияют на свойства керамики. Как видно из (12), условие $K=1$ при $\sigma'_0 \rightarrow \sigma'_m$ выполняется.

Кривая 2 на рис. 1 соответствует керамике, в которой пьезовзаимодействие между кристаллитами отсутствует (при равной концентрации 180°-ных доменов пьезомодули кристалла равны нулю). При этом задачи о вычислении диэлектри-

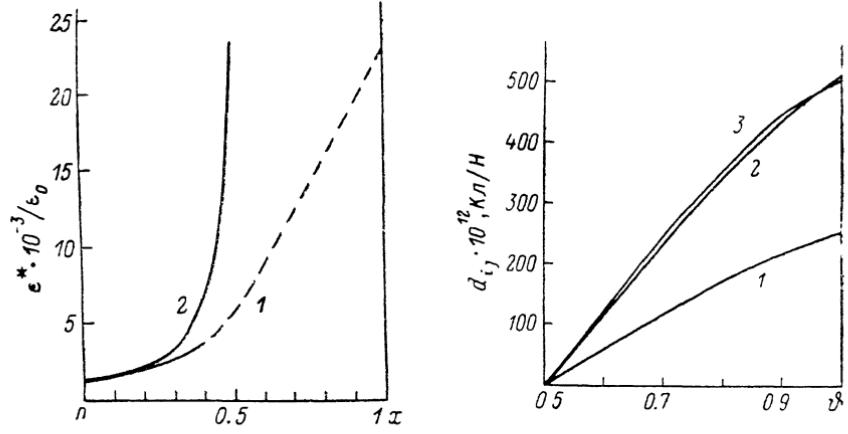


Рис. 1. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ^* керамики BaTiO_3 от параметра x , характеризующего степень деформационной подстройки кристаллитов.

1 — керамика состоит из монодоменных кристаллитов, 2 — из полидоменных кристаллитов со 180°-ной цилиндрической доменной структурой (концентрация доменов в кристаллитах $\theta=0.5$).

Рис. 2. Зависимости пьезомодулей керамики от концентрации 180°-ных доменов θ , полярные оси которых равномерно распределены в верхней полусфере ($x=0.4$).

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

ческих и упругих констант керамики оказываются независимыми, неограниченный рост ϵ_{11}^* и ϵ_{22}^* полидоменного кристалла при $\sigma'_0 \sim \sigma'_m$ ($x \sim 0.5$) приводит к неограниченному росту ϵ^* керамики.

Зависимости упругих констант s_{11}^* и s_{12}^* от x аналогичны по характеру зависимости ϵ^* с той разницей, что s_{11}^* и s_{12}^* для случая полидоменной керамики ограничены и достигают при $\sigma'_0 \rightarrow \sigma'_m$ значений $s_{11}^* \sim 25 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{Н}$, $s_{12}^* \sim -10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$ (соответствующие значения s_{11}^* и s_{12}^* для керамики из монодоменных кристаллов составляют при этом ~ 12 и $\sim -4 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{Н}$).

Таким образом, процесс поляризации керамики из полидоменных кристаллитов должен приводить к монодоменизации и включению пьезовзаимодействия между кристаллитами, а следовательно, резкому спаду ϵ^* керамики (при $x \sim 0.5$). Из эксперимента известно [12], что именно так ведет себя в процессе поляризации диэлектрическая проницаемость МЗК. Причем, как показали рентгеноструктурные исследования [13], большого количества 90°-ных доменных поворотов при этом не происходит.

Строгое описание процесса поляризации в рамках рассматриваемой модели затруднительно. Нами рассмотрена упрощенная модель. Предполагается, что все кристаллиты (при данном значении поляризующего поля) имеют одинаковые концентрации доменов θ ($0.5 < \theta < 1$), полярные оси которых распределены в верхней полусфере. Вычисление констант поляризованной керамики проводилось методом [8]. На рис. 2 представлена зависимость пьезомодулей керамики от концентрации 180°-ных доменов при $x=0.4$. Как видно из этого рисунка, экспериментальные значения пьезомодулей поляризованной МЗК [14] достиг-

гаются уже при $\theta \sim 0.7$, что соответствует малым значениям остаточной поляризованности и хорошо согласуется с экспериментом [4]. Рост диэлектрической проницаемости при приложении к керамике обратного электрического поля (на начальном участке) [12] можно объяснить в рамках данной модели увеличением числа 180°-ных доменов.

В заключение отметим, что учет наличия слоистой 90°-ной доменной структуры приводит к существенному уменьшению внутренних механических напряжений ($\sigma_0' \sim -27$ МПа) и количественному улучшению согласия с экспериментом. Более детальное рассмотрение этого случая является предметом дополнительной публикации.

Список литературы

- [1] Турик А. В., Чернобабов А. И. // ЖТФ. 1979. Т. 49. Вып. 8. С. 1732–1736.
- [2] Buessem W. R., Cross L. E., Goswami A. K. // J. Amer. Ceram. Soc. 1976. Vol. 49. N 1. P. 33–36.
- [3] Bell A. J., Moulson A. J., Cross L. E. // Ferroelectrics. 1984. Vol. 54. P. 147–150.
- [4] Shaikh A. S., Vest R. W., Vest G. M. // Proc. 6 IEEE Intern. Symp. Appl. Ferroelec. New York, 1986. P. 126–129.
- [5] Эшелби Дж. Континуальная теория дислокаций. М.: ИЛ, 1963. 247 с.
- [6] Холоденко Л. П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Рига: Зицатне, 1971. 227 с.
- [7] Чернобабов А. И., Турик А. В., Шевченко Н. Б. // ЖТФ. 1979. Т. 49. Вып. 10. С. 2097–2101.
- [8] Marutake M. J. // Phys. Soc. Jap. 1956. Vol. 11. N 8. P. 807–814.
- [9] Пикалев Э. М., Алешин В. И. // ФТТ. 1989. Т. 31. Вып. 12. С. 95–100.
- [10] Крамаров О. П., Экнадиосянц Е. И. // Кристаллизация и фазовые превращения. Минск: Наука и техника, 1971. С. 276–281.
- [11] Алешин В. И. // ЖТФ. 1990. Т. 60. Вып. 1. С. 000.
- [12] Турик А. В., Сидоренко Е. Н., Жестков В. Ф. и др. // Изв. вузов. Физика. 1972. № 10. С. 122–124.
- [13] Дудкевич В. П., Фесенко Е. Г. Физика сегнетоэлектрических пленок. Ростов-на-Дону, 1979. 189 с.
- [14] Турик А. В., Комаров В. Д. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1970. Т. 34. № 12. С. 2623–2627.

Научно-исследовательский институт физики
Ростовский государственный университет

Поступила в Редакцию
30 марта 1989 г.
В окончательной редакции
17 июля 1989 г.