

06

Материальные константы твердых растворов $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$

© В.Б. Широков^{1,2}, Ю.И. Юзюк², В.В. Калинин^{1,2}, В.В. Леманов³

¹ Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

² Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: shirokov-vb@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 20 августа 2012 г.)

Феноменологическая теория твердого раствора использована для вычисления поведения материальных констант (упругих податливостей, восприимчивостей, пьезоэлектрических модулей, пироэлектрических коэффициентов) твердого раствора $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ во всей области изменения концентраций x при комнатной температуре. Для выделенных концентраций приведены константы феноменологического потенциала и численные значения материальных констант.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (Федеральная целевая программа „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“) на 2009–2013 гг. Соглашение № 14.A18.21.0740 и РФФИ, гранты 12-01-00811-а и 10-08-01082-а.

1. Введение

Сегнетоэлектрические твердые растворы титаната бария-стронция $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BST), обладающие при комнатной температуре сегнетоэлектрическими свойствами, позволяют создавать на их основе управляемые микроэлектронные устройства. Обладая уникальными диэлектрическими свойствами и имея низкие диэлектрические потери, твердые растворы BST являются перспективным материалом для применения в микро- и наносистемной технике [1–3].

Разработка современных функциональных устройств не может обойтись без электродинамических расчетов, в уравнениях которых значительная роль отводится материальным константам. Уменьшение размеров активных элементов приводит к влиянию интерфейса, изменяя не только абсолютные значения материальных констант, но характер поведения их от управляющих внешних воздействий. Благодаря этому все более актуальным становится моделирование поведения материальных констант (физических свойств) от внешних параметров. Безусловным лидером в этом направлении являются расчеты *ab initio* [4–7]. Сложность расчетов этого направления приводит к необходимости использования большого числа ограничений, которые в результате приводят к неполному соответствию эксперименту.

Феноменологическая теория, теория Ландау, в основном используется для качественного описания совокупного эксперимента. Регулярное количественное описание физических свойств широко представлено в линейной теории [8], которая является частным случаем феноменологической теории. Начиная с работ Девоншира [9] количественное описание все больше используется в нелинейной теории. В данной работе, используя феноменологические количественные модели BaTiO_3 [10] и SrTiO_3 [11] в рамках теории [12,13] вычислено поведение физических констант твердого

раствора $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ при комнатной температуре для всей области концентраций.

2. Термодинамический потенциал твердого раствора BST

Термодинамическое описание фазовых переходов твердых растворов BST в модели [12,13] основано на использовании феноменологических потенциалов крайних представителей BaTiO_3 (BT) и SrTiO_3 (ST), найденных из независимых экспериментов. Феноменологический потенциал твердого раствора, согласно этой модели, записывается в виде

$$F(\eta, u) = (1 - x)F_0(\eta, u - u_0) + xF_1(\eta, u - u_1), \quad (1)$$

где F_0 и F_1 — феноменологические потенциалы крайних ($x = 0, 1$) представителей, η — многокомпонентный параметр порядка (ПП), u — упругая деформация, u_0 , u_1 — „деформации“ крайних представителей — деформации, которые приводят потенциалы F_0 и F_1 к единой решетке. Потенциалы $F_0(\eta, u - u_0)$ и $F_1(\eta, u - u_1)$ заданы на одной и той же решетке BST, поэтому параметр порядка η , как фурье компонента, один и тот же в обоих потенциалах.

Величины деформаций u_0 и u_1 определяются из условий сопряжения решеток и уравнения равновесия

$$\begin{aligned} a_0 &= a_x(1 + u_0), \\ a_1 &= a_x(1 + u_1), \\ \left. \frac{\partial F}{\partial u} \right|_{u=0} &= (1 - x) \left. \frac{\partial F_0(u - u_0)}{\partial u} \right|_{u=0} + x \left. \frac{\partial F_1(u - u_1)}{\partial u} \right|_{u=0} = 0, \end{aligned} \quad (2)$$

где a_0 и a_1 — параметры решеток крайних представителей. Третье уравнение в (2) дает возможность найти параметр решетки твердого раствора.

Как хорошо известно, в чистом титанате бария при снижении температуры происходит три последовательных фазовых перехода: из кубической фазы $m3m$ в тетрагональную $4mm$, затем в ромбическую $mm2$ и, наконец, в тригональную (ромбоэдрическую) $3m$. Все три перехода описываются одним трехкомпонентным параметром порядка — поляризацией, при учете в потенциале членов до шестой степени [9,14]. Более полное согласие с экспериментом достигается, если не только один коэффициент при квадрате ПП зависит от температуры [15]. Однако при этом ограничена область применимости потенциала температурами, меньшими 443 К, выше которой потенциал шестой степени неустойчив. Эквивалентное описание приведено в [10], где использован потенциал восьмой степени, в котором только один коэффициент при p^2 зависит линейно от температуры.

В чистом ST в области температур 105–110 К происходит фазовый переход $Pm3m \rightarrow I4/mcm$ с удвоением объема ячейки. Микроскопический механизм перехода обусловлен наличием неустойчивой решеточной мягкой моды, соответствующей антифазным вращениям октаэдров TiO_6 . Феноменологически фазовый переход хорошо описывается трехкомпонентным параметром порядка, преобразующимся по представлению R_{25} из точки $R = (1/2, 1/2, 1/2)$ зоны Бриллюэна простой кубической решетки, с потенциалом Ландау четвертой степени [16]. Однако наряду со смягчением моды с границы зоны Бриллюэна смягчается и ИК-активная полярная мода F_{1u} центра зоны Бриллюэна [17]. Для описания температурного поведения восприимчивости такого несостоявшегося сегнетоэлектрического фазового перехода в [18] предложено использовать квантовую формулу Баррета [19] для диэлектрической восприимчивости. Феноменологический потенциал ST должен содержать два трехкомпонентных параметра порядка $R_{25} \oplus F_{1u}$. Коэффициенты потенциала четвертой степени с такими ПП были найдены в [20], а также в [21,22]. Коррекция коэффициентов потенциала с использованием последующих экспериментов выполнена в [11].

Обозначим в качестве 0-компоненты твердого раствора кристалл ST, с $u_0 = \Delta_{ST}$, вторая, 1-компонента — кристалл BT с $u_1 = \Delta_{BT}$. Потенциалы $F_0 = F_{ST}$ и $F_1 = F_{BT}$ возьмем в следующем виде

$$F = G_{\varphi,p} + G_6 + G_8 + F_u, \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned} G_{\varphi,p} = & \beta_1(\varphi_1^2 + \varphi_2^2 + \varphi_3^2) + \beta_{11}(\varphi_1^4 + \varphi_2^4 + \varphi_3^4) \\ & + \beta_{12}(\varphi_1^2\varphi_2^2 + \varphi_1^2\varphi_3^2 + \varphi_2^2\varphi_3^2) + \alpha_1(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) \\ & + \alpha_{11}(p_1^4 + p_2^4 + p_3^4) + \alpha_{12}(p_1^2p_2^2 + p_1^2p_3^2 + p_2^2p_3^2) \\ & - t_{11}(\varphi_1^2p_1^2 + \varphi_2^2p_2^2 + \varphi_3^2p_3^2) \\ & - t_{12}[\varphi_1^2(p_2^2 + p_3^2) + \varphi_2^2(p_1^2 + p_3^2) + \varphi_3^2(p_1^2 + p_2^2)] \\ & - t_{44}(\varphi_2\varphi_3p_2p_3 + \varphi_1\varphi_3p_1p_3 + \varphi_1\varphi_2p_1p_2), \quad (4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G_6 = & \alpha_{111}(p_1^6 + p_2^6 + p_3^6) + \alpha_{112}[p_1^4(p_2^2 + p_3^2) \\ & + p_2^4(p_1^2 + p_3^2) + p_3^4(p_1^2 + p_2^2)] + \alpha_{123}p_1^2p_2^2p_3^2, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G_8 = & \alpha_{1111}(p_1^8 + p_2^8 + p_3^8) + \alpha_{1112}[p_1^6(p_2^2 + p_3^2) + p_2^6(p_1^2 + p_3^2) \\ & + p_3^6(p_1^2 + p_2^2)] + \alpha_{1122}(p_1^4p_2^4 + p_1^4p_3^4 + p_2^4p_3^4) \\ & + \alpha_{1123}(p_1^4p_2^2p_3^2 + p_1^2p_2^4p_3^2 + p_1^2p_2^2p_3^4), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F_u = & c_{12}(u_1u_2 + u_1u_3 + u_2u_3) + \frac{1}{2}c_{11}(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2) \\ & + \frac{1}{2}c_{44}(u_4^2 + u_5^2 + u_6^2) - b_{11}(u_1\varphi_1^2 + u_2\varphi_2^2 + u_3\varphi_3^2) \\ & - b_{44}(u_4\varphi_2\varphi_3 + u_5\varphi_1\varphi_3 + u_6\varphi_1\varphi_2) \\ & - b_{12}(u_1(\varphi_2^2 + \varphi_3^2) + u_2(\varphi_1^2 + \varphi_3^2) + u_3(\varphi_1^2 + \varphi_2^2)) \\ & - g_{11}(u_1p_1^2 + u_2p_2^2 + u_3p_3^2) - g_{44}(u_4p_2p_3 + u_5p_1p_3 + u_6p_1p_2) \\ & - g_{12}(u_1(p_2^2 + p_3^2) + u_2(p_1^2 + p_3^2) + u_3(p_1^2 + p_2^2)). \quad (5) \end{aligned}$$

Здесь φ — ротационный параметр порядка (смещение кислорода в моде R_{25} , обеспечивающих антифазное вращение октаэдров), p — поляризация (полярные смещения ионов в моде F_{1u}), F_u — деформационный потенциал, u — деформация, c_{kj} — упругие модули $u_k = \frac{\partial(\delta x_k)}{\partial x_k}$, $k = 1, 2, 3$, для $m = 4, 5, 6$: $u_4 = \frac{\partial(\delta x_2)}{\partial x_3} + \frac{\partial(\delta x_3)}{\partial x_2}$, ... и т.д. в соответствии с обозначениями Фойгта.

Из уравнений (2) имеем

$$\begin{aligned} a_{BST} = & \frac{(1-x)\tau a_0 + xa_1}{(1-x)\tau + x} \\ \Delta_{ST} = & \frac{-x\delta}{(1-x)\tau + x(1+\delta)}, \quad (6) \\ \Delta_{BT} = & \frac{(1-x)\delta}{(1-x)\tau + x(1+\delta)} \end{aligned}$$

где $\delta = \frac{a_{BT} - a_{ST}}{a_{ST}}$, $\tau = \frac{c_{11,BT} + 2c_{12,BT}}{c_{11,ST} + 2c_{12,ST}} = \frac{s_{11,ST} + 2s_{12,ST}}{s_{11,BT} + 2s_{12,BT}}$. При комнатной температуре $a_{ST} = 3.905 \text{ \AA}$, $a_{BT} = \sqrt[3]{a^2c} = 4.006 \text{ \AA}$, $\delta = 0.026$, что соответствует [23]. Из (6) следует, что чем ближе τ к единице, тем лучше выполняется правило Вегарда. Для BST имеем $\tau = 1.13$, и правило Вегарда приближенно выполняется [23,24].

Потенциал (3) $F = F(T, u)$, зависящий от деформаций u , — потенциал Гельмгольца. Практически удобнее использовать потенциал, зависящий от напряжений t , — потенциал Гиббса $\Phi = \Phi(T, t)$. Переход к нему совершается посредством нахождения решений $u(t)$ из уравнений $t = \frac{\partial F}{\partial u}$ и подстановкой в потенциал $\Phi(T, t) = F(T, u(t)) - e(t)t$. Вид потенциала $\Phi(T, t)$ таков же, как и в (3)

$$\Phi = G_{\varphi,p} + G_6 + G_8 + \Phi_t, \quad (7)$$

Таблица 1. Коэффициенты феноменологических потенциалов (7) твердого раствора BST при температуре 300 К для промежуточных концентраций

Коэфф.	x										
	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
$\alpha_1, 10^8 \text{ J/C}^2$	1.85	1.54	1.25	0.97	0.70	0.46	0.24	0.04	-0.13	-0.27	-0.36
$\alpha_{11}, 10^8 \text{ Jm}^5/\text{C}^4$	1.04	0.77	0.50	0.22	-0.06	-0.36	-0.66	-0.98	-1.33	-1.69	-2.10
α_{12}	0.75	1.44	2.14	2.85	3.55	4.26	4.98	5.70	6.44	7.19	7.97
$\alpha_{111}, 10^9 \text{ Jm}^9/\text{C}^6$	0	0.13	0.26	0.39	0.52	0.65	0.78	0.91	1.03	1.16	1.29
α_{112}	0	-0.19	-0.39	-0.58	-0.78	-0.97	-1.17	-1.36	-1.56	-1.75	-1.95
α_{123}	0	-0.08	-0.15	-0.23	-0.30	-0.38	-0.46	-0.53	-0.61	-0.68	-0.76
$\alpha_{1111}, 10^{10} \text{ Jm}^{13}/\text{C}^8$	0	0.39	0.77	1.16	1.54	1.93	2.32	2.70	3.09	3.48	3.86
α_{1112}	0	0.25	0.51	0.76	1.01	1.26	1.52	1.77	2.02	2.28	2.53
α_{1122}	0	0.16	0.33	0.49	0.65	0.82	0.98	1.15	1.31	1.47	1.64
α_{1123}	0	0.14	0.27	0.41	0.55	0.68	0.82	0.96	1.09	1.23	1.37
$\beta_1, 10^{29} \text{ J/m}^5$	0.45	0.83	1.21	1.57	1.92	2.63	2.59	2.90	3.19	3.46	3.70
$\beta_{11}, 10^{50} \text{ J/m}^7$	1.69	1.53	1.37	1.21	1.05	0.88	0.71	0.54	0.37	0.19	0
β_{12}	4.07	3.68	3.28	2.88	2.48	2.07	1.66	1.26	0.85	0.42	0
$t_{11}, 10^{29} \text{ J/C}^2\text{m}$	-1.74	-1.52	-1.31	-1.10	-0.90	-0.71	-0.53	-0.36	-0.22	-0.09	0
t_{12}	-0.75	-0.69	-0.62	-0.55	-0.49	-0.42	-0.34	-0.27	-0.19	-0.10	0
t_{44}	0.1	0.07	0.05	0.03	0.01	0.00	-0.01	-0.07	-0.16	-0.01	0
$R_{11}, 10^{19} \text{ m}^{-2}$	0.87	0.84	0.80	0.76	0.71	0.64	0.57	0.48	0.36	0.21	0
R_{12}	-0.78	-0.74	-0.70	-0.65	-0.60	-0.54	-0.46	-0.38	-0.28	-0.16	0
R_{44}	-1.84	-1.68	-1.52	-1.35	-1.17	-1.00	-0.81	-0.61	-0.42	-0.21	0
$Q_{11}, 10^{-2} \text{ m}^4/\text{C}^2$	4.96	5.04	5.14	5.25	5.38	5.54	5.72	5.95	6.24	6.61	7.1
Q_{12}	-1.31	-1.38	-1.47	-1.56	-1.67	-1.79	-1.94	-2.11	-2.32	-2.57	-2.9
Q_{44}	1.9	1.98	2.08	2.17	2.26	2.36	2.46	2.57	2.67	2.78	2.9
$s_{11}, 10^{-12} \text{ m}^3/\text{J}$	3.52	3.73	3.97	4.24	4.56	4.92	5.35	5.87	6.51	7.30	8.33
s_{12}	-0.85	-0.92	-1.00	-1.09	-1.20	-1.33	-1.49	-1.69	-1.94	-2.25	-2.68
s_{44}	7.87	7.99	8.11	8.24	8.36	8.50	8.64	8.78	8.93	9.08	9.24

меняются только значения коэффициентов. Упругая часть потенциала выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \Phi_t = & -s_{12}(t_1 t_2 + t_1 t_3 + t_2 t_3) \\ & - \frac{1}{2} s_{11}(t^2 - 1 + t_2^2 + t_3^2) - \frac{1}{2} s_{44}(t_4^2 + t_5^2 + t_6^2) \\ & - R_{11}(t_1 \varphi_1^2 + t_2 \varphi_2^2 + t_3 \varphi_3^2) \\ & - R_{44}(t_4 \varphi_2 \varphi_3 + t_5 \varphi_1 \varphi_3 + t_6 \varphi_1 \varphi_2) \\ & - R_{12}(t_1(\varphi_2^2 + \varphi_3^2) + t_2(\varphi_1^2 + \varphi_3^2) + t_3(\varphi_1^2 + \varphi_2^2)) \\ & - Q_{11}(t_1 p_1^2 + t_2 p_2^2 + t_3 p_3^2) \\ & - Q_{44}(t_{44} p_2 p_3 + t_5 p_1 p_3 + t_6 p_1 p_2) \\ & - Q_{12}(t_1(p_2^2 + p_3^2) + t_2(p_1^2 + p_3^2) + t_3(p_1^2 + p_2^2)) \quad (8) \end{aligned}$$

Обозначения деформаций $t_i \rightarrow \sigma_{jk}$ по Фойгту аналогичны. Коэффициенты для потенциалов Гиббса различных концентраций, включая крайние компоненты ST ($x = 0$) и BT ($x = 1$), для температуры 300 К приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, коэффициент α_1 в промежутке концентраций Ba $x = 0.7$ и $x = 0.8$ меняет знак. В этой области происходит фазовый переход первого рода с областью гистерезиса по концентрации $x = 0.709-0.721$.

Зависимость спонтанной поляризации твердого раствора от концентрации Ba показана на рис. 1. Фазовый переход происходит при концентрации $x_k = 0.712$ с появлением спонтанной поляризации $p_k = 0.16 \text{ C/m}^2$.

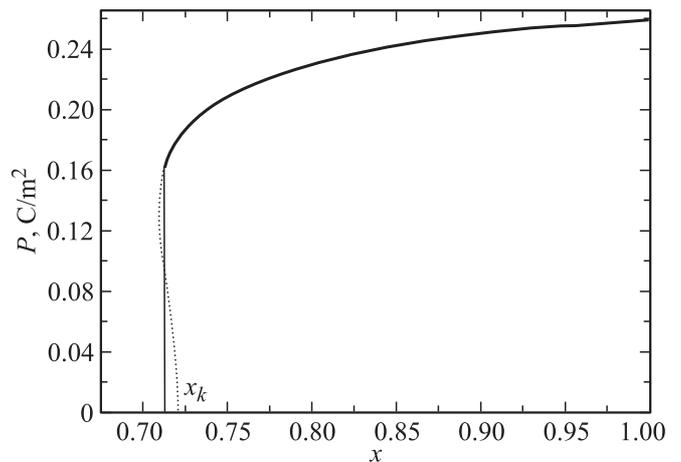


Рис. 1. Зависимость величины спонтанной поляризации от концентрации Ba для твердых растворов BST при температуре $T = 300 \text{ K}$. Сплошная линия соответствует равновесным состояниям. Вертикальной линией отмечен концентрационный переход при $x = 0.712$, $p = 0.16 \text{ C/m}^2$. Пунктирная линия — область метастабильных и неустойчивых состояний.

Таблица 2. Материальные константы из уравнений (9) для твердого раствора BST при температуре 300 К

Константа	$x = 1$	$x = 0.9$	$x = 0.8$	$x \rightarrow x_k$	$x_k \leftarrow x$	$x = 0.7$	$x = 0.6$	$x = 0.4$	$x = 0.2$	$x = 0$
$P_s, \text{C/m}^2$	0.26	0.25	0.23	0.16	0	0	0	0	0	0
ϵ_{11}^T	3489	3306	2872	3551	36140	14674	2389	803	453	306
ϵ_{33}^T	191	260	482	6932	36140	14674	2389	803	453	306
$d_{15}, 10^{-12} \text{m/V}$	232.3	204.0	156.5	130	0	0	0	0	0	0
d_{31}	-25.5	-29.7	-45.6	-421	0	0	0	0	0	0
d_{33}	62.3	76.1	122.6	1180	0	0	0	0	0	0
$s_{11}^E, 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$	8.71	7.69	6.99	8.84	5.95	5.87	5.36	4.56	3.97	3.52
s_{12}^E	-2.30	-1.87	-1.45	1.17	-1.72	-1.69	-1.49	-1.20	-1.00	-0.85
s_{13}^E	-3.62	-3.24	-3.24	-9.82	-1.72	-1.69	-1.49	-1.20	-1.00	-0.85
s_{33}^E	10.62	9.82	10.03	28.65	5.95	5.87	5.35	4.56	3.97	3.52
s_{44}^E	10.99	10.5	9.89	9.34	8.80	8.78	8.63	8.37	8.11	7.87
s_{66}^E	9.24	9.08	8.93	8.80	8.80	8.78	8.63	8.37	8.11	7.87
$\gamma_3, 10^{-4} \text{C/m}^2\text{K}$	3.62	5.12	9.36	99.8	0	0	0	0	0	0

3. Материальные константы твердого раствора BST

При исследовании пьезоэлектрических и упругих свойств кристаллов широко используются линейные уравнения [8]

$$u_i = s_{i,k}^E t_k + d_{k,i} E_k, \quad (9)$$

$$p_i = d_{i,k} t_k + \epsilon_{i,k}^T E_k,$$

где материальные константы: s — упругая податливость, d — пьезоэлектрический модуль, ϵ — диэлектрическая проницаемость. Верхние индексы E, T означают $E = \text{const}$ и $t = \text{const}$ соответственно. В феноменологической теории равновесные свойства твердого раствора определяются при фиксированных внешних условиях из уравнений

$$E = \frac{\partial \Phi}{\partial p},$$

$$u = -\frac{\partial \Phi}{\partial t}, \quad (10)$$

которые соответствуют минимуму потенциала $\Phi(p, t) - Ep + ut$, где E — внешнее поле. В (10) предполагается векторный характер величин. В обычных измерениях отклонения физических величин от равновесных значений (p_0, u_0) невелики. Для малых отклонений от положения равновесия решением линеаризованных уравнений (10) определяются материальные константы в (9). Для избранных концентраций значения материальных констант приведены в табл. 2.

Зависимость упругих податливостей s_{11} и s_{33} приведена на рис. 2. Слева от точки перехода кристалл имеет кубическую симметрию, $s_{11} = s_{33}$ и податливости монотонно увеличиваются с увеличением концентрации Ва. В точке фазового перехода они скачком меняются от значения $5.95 \cdot 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ слева до значений $8.84 \cdot 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ и $28.65 \cdot 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ для s_{11} и s_{33} соответственно. После перехода податливости резко уменьшаются. Минимальное значение s_{11} равно

$6.88 \cdot 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ при концентрации $x = 0.76$, s_{33} уменьшается до $9.72 \cdot 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ при концентрации $x = 0.86$. Справа от этих точек обе эти податливости монотонно увеличиваются.

На рис. 3 показано поведение податливостей s_{12} и s_{13} . С увеличением концентрации бария обе податливости монотонно уменьшаются. При фазовом переходе они меняются скачком от значения $-1.72 \cdot 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ до значений $1.17 \cdot 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ и $-9.82 \cdot 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ для s_{12} и s_{13} соответственно. После перехода s_{12} резко уменьшается и затем продолжает монотонное падение. Податливость s_{13} после перехода резко увеличивается, затем достигает максимума $-3.16 \cdot 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ в точке $x = 0.84$, после чего продолжает монотонное падение. Поведение сдвиговых податливостей от концентрации Ва показано на рис. 4. При фазовом переходе испытывает скачок только s_{44} от значения $8.8 \cdot 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ до $9.34 \cdot 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$. При более высоких концентрациях Ва обе податливости продолжают монотонный рост.

Поведение восприимчивости показано на рис. 5. Ввиду больших значений восприимчивости ее величина прак-

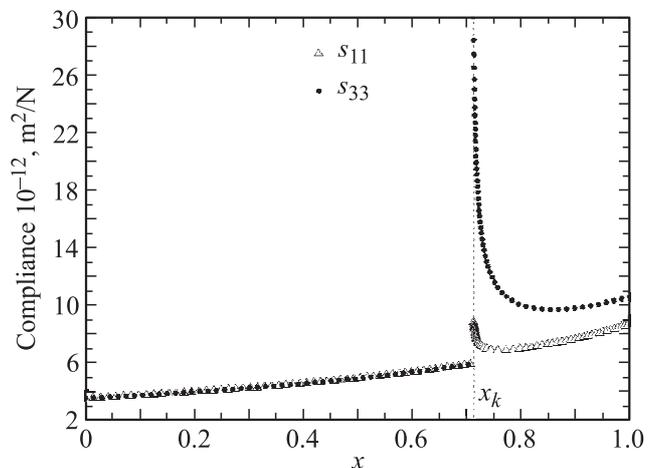


Рис. 2. Концентрационная зависимость упругих податливостей s_{11} и s_{33} твердого раствора BST.

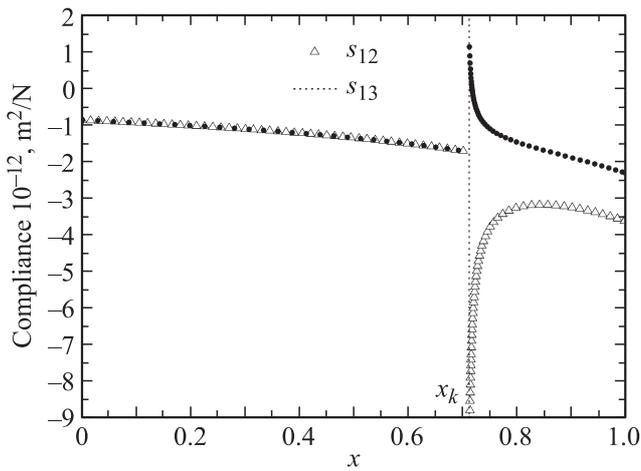


Рис. 3. Концентрационная зависимость упругих податливостей s_{12} и s_{13} твердого раствора BST.

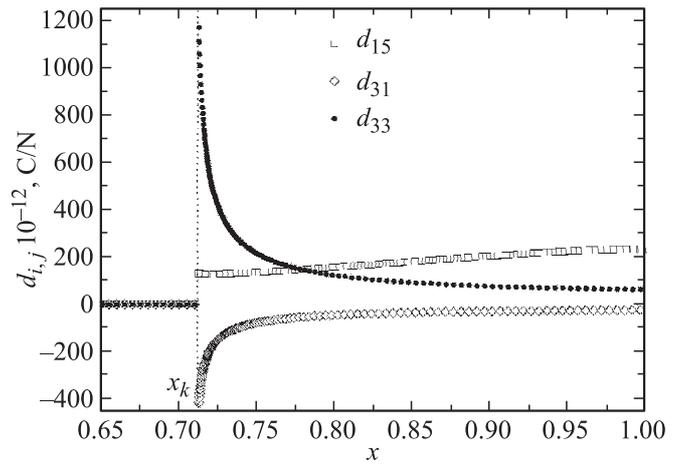


Рис. 6. Концентрационная зависимость пьезоэлектрических модулей d_{33} , d_{31} и d_{15} твердого раствора BST.

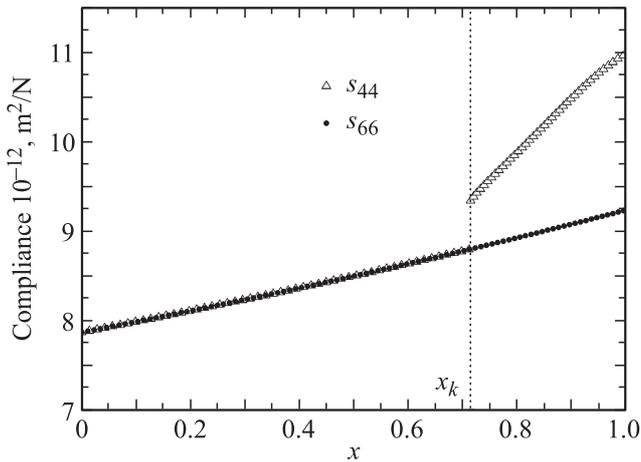


Рис. 4. Концентрационная зависимость упругих податливостей s_{44} и s_{66} твердого раствора BST.

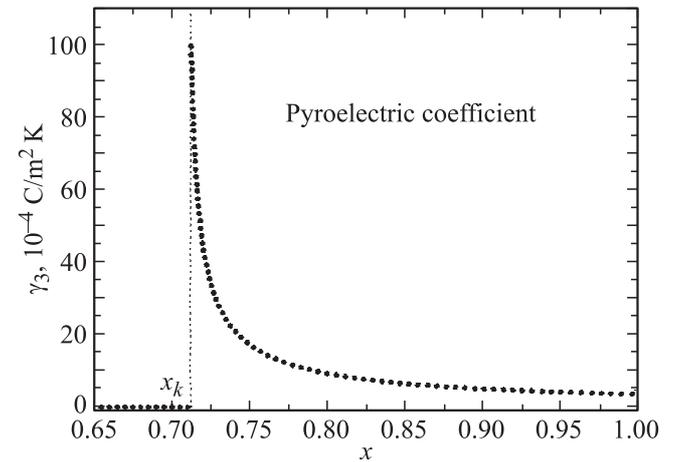


Рис. 7. Зависимость величины пьезоэлектрического коэффициента от концентрации Ba в твердых растворах BST.

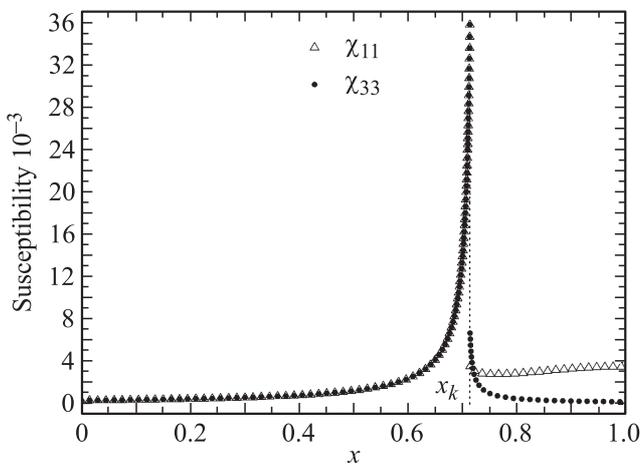


Рис. 5. Поведение восприимчивости при изменении концентрации компонент твердого раствора BST.

тически не отличается от значения диэлектрической проницаемости. Поведение восприимчивости характерно для фазового перехода первого рода, близкого ко второму по мере увеличения концентрации Ba. В точке перехода (слева от x_k) восприимчивость достигает своего максимального значения, равного 36140. Затем скачком меняется до значения 6932 вдоль z -направления — направления появившейся спонтанной поляризации. Вдоль ортогональных направлений x , y восприимчивость скачком меняется до значения 3551.

На рис. 6 приведена зависимость пьезомодулей от концентрации бария. Слева от точки перехода твердый раствор находится в параэлектрическом состоянии и все пьезомодули равны нулю. В точке перехода скачком появляются три модуля $d_{33} = 1180$, $d_{31} = -421$, $d_{15} = 130$ pC/N в соответствии с тетрагональной симметрией сенезоэлектрической фазы. Пьезомодуль d_{15} при дальнейшем повышении концентрации Ba монотон-

но увеличивается. Пьезомодуль d_{33} в точке перехода достигает своего максимального значения, монотонно уменьшаясь впоследствии. Пьезомодуль d_{31} имеет обратное поведение — после резкого скачка вниз монотонно увеличивается. Максимальное изменение пьезомодулей d_{33} и d_{31} происходит в области концентраций от $x = 0.71$ до $x = 0.76$.

Пироэлектрический коэффициент определяется как скорость изменения поляризации при изменении температуры [8]. В одномерном случае тетрагональной фазы он вычисляется как

$$\gamma_3 = -\frac{\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p_3 \partial T}}{\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p_3^2}},$$

Зависимость модуля пирокоэффициента BST от концентрации приведена на рис. 7. При изменении концентрации от 1 до $x_k = 0.712$ пирокоэффициент меняется от 3.6 до $100 \cdot 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2\text{K})$.

4. Выводы

Мы привели численные значения и концентрационную зависимость материальных констант твердого раствора BST, полученные в рамках феноменологической теории [12,13], опирающуюся на известные потенциалы крайних ($x = 0, 1$) представителей. Использованный здесь потенциал (3) устойчив [25]. Это означает, что малые внешние воздействия, не учтенные в феноменологической модели (3), приведут к небольшим количественным перенормировкам и не изменят общего характера поведения материальных констант. Принятая модель предполагает пространственную однородность состава. Реально в любом твердом растворе имеются пространственные флуктуации состава, что будет приводить к размытию особенностей поведения физических величин [26]. При сравнении с экспериментом следует обращать внимание как на влияние интерфейса, так и то, что вышеприведенные результаты относятся к монодоменному образцу.

Список литературы

- [1] M. Dawber, K.M. Rabe, J.F. Scott. *Rev. Mod. Phys.* **77**, 1083 (2005).
- [2] J.F. Scott. *Science* **315**, 954 (2007).
- [3] B.W. Wessels. *Annu. Rev. Mater. Res.* **37**, 659 (2007).
- [4] W. Zhong, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1861 (1994).
- [5] L. Bellaiche, A. Garcia, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5427 (2000).
- [6] J. Iniguez, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 115 503 (2002).
- [7] S. Bin-Omran. *Physica B* **407**, 3627 (2012)
- [8] Дж. Най. *Физические свойства кристаллов*. ИИЛ, М. (1960). 386 с. (J.F. Nye. *Physical properties of crystals*. Clarendon Press, Oxford (1957).)
- [9] A. Devonshire. *Phil. Mag.* **40**, 1040 (1949).
- [10] Y.L. Li, L.E. Cross, L.Q. Chen. *J. Appl. Phys.* **98**, 064 101 (2005).
- [11] В.Б. Широков, Ю.И. Юзюк, В.В. Леманов. *ФТТ* **51**, 972 (2009).
- [12] V.B. Shirokov, V.I. Torgashev, A.A. Bakirov, V.V. Lemanov. *Phys. Rev. B* **73**, 104 116 (2006).
- [13] V.B. Shirokov, Yu.I. Yuzyuk, B. Dkhil, V.V. Lemanov. *Phys. Rev. B* **79**, 144 118 (2009).
- [14] W.J. Merz. *Phys. Rev.* **91**, 513 (1953).
- [15] D. Meyerhofer. *Phys. Rev.* **112**, 413 (1958).
- [16] H. Thomas, K.A. Muller. *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1256 (1968).
- [17] R.A. Cowley. *Phys. Rev. Lett.* **9**, 159 (1962).
- [18] K.A. Muller, H. Burkard. *Phys. Rev.* **19**, 3593 (1979).
- [19] J.H. Barrett. *Phys. Rev.* **86**, 118 (1952).
- [20] H. Uwe, T. Sakudo. *Phys. Rev.* **13**, 271 (1976).
- [21] N.A. Pertsev, A.K. Tagantsev, N. Setter. *Phys. Rev. B* **61**, R825 (2000).
- [22] A.K. Tagantsev, E. Courtens, L. Arzel. *Phys. Rev. B* **64**, 224 107 (2001).
- [23] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, P.P. Syrnikov, E.A. Tarakanov. *Phys. Rev. B* **54**, 3151 (1996).
- [24] R. Wang, Y. Inaguma, M. Itoh. *Mater. Res. Bull.* **36**, 1693 (2001).
- [25] В.Б. Широков. *Вестн. ЮНЦ РАН* **8**, 3 (2012).
- [26] Е.П. Смирнова, А.П. Сотников. *ФТТ* **48**, 95 (2006).