

ВНУТРЕННИЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ НАПРЯЖЕНИЯ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПРОБОЙ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНАТА БАРИЯ

Е.И.Бондаренко, В.Ю.Тополов, А.В.Турик

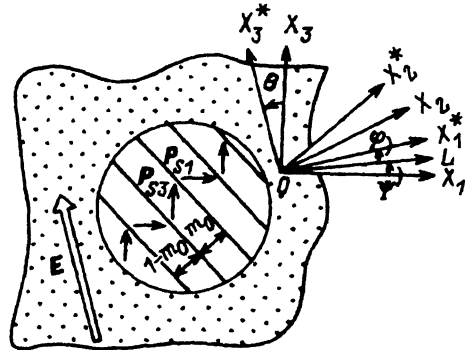
Современные технологические и эксплуатационные требования к сегнетопъезокерамическим (СПК) материалам, в частности необходимость их эффективной поляризации и работы в условиях экстремальных нагрузок, выдвигают в число важнейших проблему повышения прочности. Вследствие связи между электрической $E_{пр}$ и механической $\sigma_{пр}$ прочностями СПК типа титаната бария (ТБ) $BaTiO_3$ [1,2] одним из путей решения этой проблемы является уменьшение механических напряжений σ_{jk} внутри полидоменных кристаллитов и на межкристаллитных границах. Настоящая работа развивает теоретические представления [1] и посвящена исследованию влияния σ_{jk} на электрический пробой СПК ТБ в тетрагональной сегнетоэлектрической фазе.

Для оценки σ_{jk} использована модель сферического полидоменного кристаллита (см. рисунок), окруженного однородной поляризованной керамической матрицей, внутри которой действует однородное электрическое поле напряженностью E . Предполагается, что напряженности поля E , действующего на СПК образец и на кристаллиты внутри образца, достаточно близки. Отдельный кристаллит разбит на 90° -ные домены — механические двойники с векторами спонтанной поляризации $P_{s1} \parallel OX_1$, $P_{s3} \parallel OX_3$ и объемными концентрациями $1 - m_0$, m_0 соответственно. Вектор остаточной поляризации образца сонаправлен с $E \parallel OX_3^*$. Под влиянием поля E в кристаллите и матрице возникают деформации электрострикционной и пьезоэлектрической природы, а также обусловленные смещением 90° -ных границ. Как показывают числовые оценки, электрострикционные деформации по абсолютной величине при $E \lesssim E_{пр}$ значительно меньше пьезоэлектрических и поэтому в проводимых ниже расчетах не учитываются. Пьезоэлектрические деформации кристаллита ξ_{jk}^p в системе координат $(X_1 X_2 X_3)$ зависят от пьезоэлектрических модулей монодоменного кристалла d_{lm} и направляющих косинусов $\alpha_{fg}(\varphi, \psi, \theta)$ следующим образом (для простоты рассмотрения полагаем $m_0 = 0.5$):

$$\begin{aligned} \xi_{11}^p &= (d_{31}\alpha_{33} + d_{33}\alpha_{31})E/2; & \xi_{22}^p &= d_{31}(\alpha_{31} + \alpha_{33})E/2; \\ \xi_{33}^p &= (d_{31}\alpha_{31} + d_{33}\alpha_{33})E/2; & \xi_{12}^p &= 0; \\ \xi_{13}^p &= d_{15}(\alpha_{31} + \alpha_{33})E/4; & \xi_{23}^p &= d_{15}\alpha_{32}E/4. \end{aligned} \quad (1)$$

Пьезоэлектрические деформации матрицы ξ_{jk}^* в системе координат $(X_1^* X_2^* X_3^*)$ выражаются через пьезоэлектрические модули СПК d_{lm}^* (содержащие доменно-ориентационный вклад)

$$\xi_{11}^* = \xi_{22}^* = d_{31}^* E; \quad \xi_{33}^* = d_{33}^* E; \quad \xi_{jk}^* = 0, \quad j \neq k. \quad (2)$$



Полидоменный кристаллит в СПК матрице. $(X_1 X_2 X_3)$ и $(X_1^* X_2^* X_3^*)$ — системы координат кристаллита и матрицы соответственно; φ, ψ, θ — углы Эйлера, OL — линия узлов.

Деформации кристаллита ξ_{ijk}^d , обусловленные 90° -выми смещениями, определены в [3]. В системе координат $(X_1 X_2 X_3)$

$$\xi_{11}^d = -\Delta \cdot (c/a - 1) = -\xi_{33}^d; \quad \xi_{jk}^d = 0, \quad jk \neq 11; 33, \quad (3)$$

где Δ — изменение объемной концентрации каждого типа доменов, a и c — параметры ячейки кристалла в тетрагональной фазе.

Равновесное значение $\Delta = \Delta_e$ определяется из условия минимума по Δ суммы объемных плотностей электрической энергии взаимодействия P_{si} доменов с $E w_P = -P_s E [(0.5 + \Delta) \alpha_{33} + (0.5 - \Delta) \alpha_{31}]$ и упругой энергии кристаллита и матрицы [4] $w_\xi = -c_{pqrt}^E \xi_{rt}^i (\xi_{pq}^d + \xi_{pq}^d - \alpha_{lp} \alpha_{lq} \xi_{ll}^*) / 2$, где c_{pqrt}^E — модули упругости кристаллита, $P_s = |P_{s1}| = |P_{s3}|$. Индуцированные упругой реакцией матрицы деформации равны

$$\xi_{pq}^i = (S_{pqrt} - \delta_{qt}) (\xi_{rt}^p + \xi_{rt}^d - \alpha_{lr} \alpha_{lt} \xi_{ll}^*), \quad (4)$$

где S_{pqrt} — факторы формы [4], зависящие от модулей упругости c_{pqrt}^E матрицы (гексагональная симметрия) и геометрии кристаллита; δ_{qt} — символ Кронекера.

Полученные после подстановки в (3) $\Delta = \Delta_e$ и в (4) деформаций (1)–(3) величины равновесных деформаций $\xi_{pq}^{i,e}$ используются для определения в $(X_1 X_2 X_3)$ механических напряжений, испытываемых кристаллитом,

$$\sigma_{jk} = c_{jkpq}^E \xi_{pq}^{i,e}. \quad (5)$$

Поскольку предел прочности как отдельного кристаллита, так и СПК ТБ при растяжении $\sigma_{пр} \approx 10^8$ Па примерно равен пределу прочности при сдвиге и значительно ниже аналогичного предела при сжатии [1], то в дальнейшем анализируются ориентационные зависимости растягивающих ($\sigma_{jk} > 0, j = k$) и сдвиговых ($j \neq k$) напряжений из (5). Из сравнения полученных $\sigma_{jk} = b_{jk}(\varphi, \psi, \theta) \cdot E$ с $\sigma_{пр}$ определялись минимальные значения напряженности электрического поля E' , при которых может произойти микрорастрескивание образца. Кроме того, производились аналогичные оценки σ_{jk} и соответствующих E'' для случая закрепленных (неподвижных) 90° -ных границ (т.е. в (3), (4) подставляли $\Delta = 0$, а

Минимальные значения напряженностей E' и E'' , рассчитанные для сегнето-пъезокерамики BaTiO₃

Предельные σ_{jk}	$E', \frac{\text{МВ}}{\text{м}}$	Соответствующие E' углы Эйлера, град		$E'', \frac{\text{МВ}}{\text{м}}$	Соответствующие E'' углы Эйлера, град	
		φ	θ		φ	θ
$\sigma_{11} = \sigma_{\text{пр}}$	6.2	0	0	15.2	180	84.1
$\sigma_{22} = \sigma_{\text{пр}}$	12.5	86.0	78.7	12.1	92.1	75.9
$\sigma_{33} = \sigma_{\text{пр}}$	26.1	180	31.8	15.3	180	3.90

Примечание. Всюду допускается $0 \leq \Psi \leq 360^\circ$. Кроме того, числовые значения напряженностей полей микрорастрескивания кристаллитов с подвижными E' и неподвижными E'' 90° -ными доменными границами, а также углов ориентаций кристаллитов φ, θ получены с использованием модулей упругости c_{pqri}^E полидоменного кристалла, рассчитанных для $m_0 = 0.5$ из определяемых по формулам [6] упругих податливостей.

в (5) $\xi_{pq}^{i,e} = \xi_{pq}^i$ из (4)). Результаты, полученные с использованием экспериментальных данных [1,5] по кристаллам и СПК ТБ при комнатной температуре, приведены в таблице. Поскольку E' и E'' , рассчитанные из напряжений σ_{jk} с $j = k$, меньше соответствующих напряженностей поля, рассчитанных из σ_{jk} с $j \neq k$, то последние в таблице не приводятся. Из сопоставления полученных оценок E' и E'' с экспериментальными значениями напряженности поля пробоя СПК ТБ при комнатной температуре $E_{\text{пр}} = (7.4 \dots 12) \text{ МВ/м}$ [2,7] следует, что микрорастрескивание отдельных кристаллитов с подвижными 90° -ными доменными границами и $\theta = (\mathbf{P}_{s3}, \mathbf{E}) \rightarrow 0$ может наступить до развития пробоя образца в целом. В данном случае возникающее в поле $E \simeq E'$ механическое напряжение $\sigma_{11} = \sigma_{\text{пр}}$ приводит к образованию микротрещин, берега которых ориентированы параллельно \hat{P}_{s3} . Помимо этого, значительные напряжения $\sigma_{11} > 0$ и $\sigma_{33} > 0$, испытываемые кристаллитом с движущимися 90° -ными доменными границами, способствуют появлению микротрещин на этих границах, тем более что энергия образования подобных микротрещин ниже, чем в монодоменной области. Именно такие микротрещины на 90° -ных доменных границах наблюдались внутри отдельных кристаллитов при поляризации поликристаллического ТБ в полях $E \simeq 0.5 E_{\text{пр}}$ [2].

По мере увеличения E следует ожидать дальнейшего развития процессов микрорастрескивания под влиянием движения 90° -ных доменных границ, в случае $\sigma_{22} = \sigma_{\text{пр}}$ значение $E' = 12.5 \text{ МВ/м}$ оказывается достаточно близким к верхней границе экспериментальной оценки $E_{\text{пр}}$ СПК ТБ. В кристаллитах с неподвижными 90° -ными границами процессы микрорастрескивания вследствие $\sigma_{22} = \sigma_{\text{пр}}$ могут развиваться при $E = E'' \simeq E_{\text{пр}}$, а вследствие $\sigma_{11} = \sigma_{\text{пр}}$ и $\sigma_{22} = \sigma_{\text{пр}}$ — при несколько больших $E_{\text{пр}}$ значениях.¹ Берега микротрещин, возникающих в кристаллитах с $\theta \rightarrow 90^\circ$ (при $\sigma_{22} = \sigma_{\text{пр}}$ в случае подвижных или $\sigma_{11} = \sigma_{\text{пр}}$; $\sigma_{22} = \sigma_{\text{пр}}$ в случае неподвижных границ), ориентированы практически перпендикулярно по отношению к направлению напряженности внешнего поля E . Это способ-

¹ Для более корректных оценок E'' следует ввести значение механической прочности СПК при растяжении $\bar{\sigma}_{\text{пр}}$, учитывающее малую подвижность 90° -ных доменных границ.

ствует переходу от микрорастрескивания отдельных областей к электрическому пробою образца в целом из-за увеличения в микротрещинах напряженности поля и, как следствие, эмиссии электронов с одного берега на другой. Данный эффект подтверждается экспериментами по электронной эмиссии в СПК $Pb(Zr, Ti)O_3$ [8].

Учитывая возможности распределения кристаллитов по различным относительно внешнего поля E ориентациям P_{si} , помимо корреляции между средними $E_{пр}$ и $\sigma_{пр}$, эксперименты по электрическому пробою СПК должны также отражать статистический характер прочностных свойств образцов. Поэтому можно ожидать, что возможный разброс экспериментальных $E_{пр}$ будет удовлетворять некоторому распределению, константы которого близки к соответствующим константам из экспериментов по распределению $\sigma_{пр}$. Исследования [9] показали идентичность распределения Вейбулла для $E_{пр}$ и $\sigma_{пр}$ СПК ТБ в сегнетоэлектрической фазе.

В заключение отметим, что установленные в настоящей работе закономерности микрорастрескивания и разрушения СПК типа ТБ во внешнем поле E , а также полученные оценки E' и E'' позволяют охарактеризовать электрический пробой как взаимосвязанный процесс механического и электрического разрушения поликристаллического материала.

Список литературы

- [1] *Бондаренко Е.И., Тополов В.Ю., Турик А.В.* // ЖТФ. 1987. Т. 57. Вып. 7. С. 1416–1418.
- [2] *Shin Byong-Chul, Kim Ho-Gi* // *Ferroelectrics*. 1988. Vol. 77. P. 161–166.
- [3] *Bondarenko E.I., Topolov V. Yu., Turik A.V.* // *Ferroelectrics*. 1990. Vol. 110. Pt B. P. 53–56.
- [4] *Mura T.* *Micromechanics of Defects in Solids*. Dordrecht: Martins Nijhoff Publ., 1987. Vol. XIV. 587 p.
- [5] *Физика сегнетоэлектрических явлений / Под ред. Г.А.Смоленского.* Л.: Наука, 1985. 396 с.
- [6] *Турик А.В.* // ФТТ. 1970. Т. 12. Вып. 3. С. 892–899.
- [7] *Shin Byong-Chul, Kim Ho-Gi* // *Sci. Ceram.* 14. Proc. 14th Intern. Conf. Stoke-on-Trent, 1988. P. 997–1001.
- [8] *Dickinson J.T., Jensen L.C., Williams W. David* // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1985. Vol. 68. N 5. P. 235–240.
- [9] *Kishimoto A., Koumoto K., Yanagida H.* // *J. Mater. Sci.* 1989. Vol. 24. N 2. P. 698–702.

Ростовский университет

Поступило в Редакцию
13 декабря 1991 г.