

## Об ориентационном вкладе в пьезоэлектрические константы керамики $\text{BaTiO}_3$ в сегнетоэлектрических фазах различной симметрии

© А.Г. Лучанинов, В.И. Алешин\*, Л.А. Шувалов\*\*

Специальное конструкторское бюро "Аврора",  
400094 Волгоград, Россия

\* Научно-исследовательский институт физики при Ростовском-на-Дону государственном университете,  
344082 Ростов-на-Дону, Россия

\*\* Институт кристаллографии Российской академии наук,  
117333 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 13 октября 1998 г.)

Методом самосогласования, основанном на решении задачи о взаимодействии пьезоэлектрического шара с анизотропной по упругим и диэлектрическим свойствам пьезоэлектрической средой, рассчитаны компоненты тензора пьезомодулей керамики  $\text{BaTiO}_3$  во всех трех сегнетоэлектрических модификациях. Из сопоставления рассчитанных и измеренных значений пьезомодулей сделан вывод о том, что пьезоэффект в керамике  $\text{BaTiO}_3$  во всей сегнетоэлектрической области на 60–70% и более обусловлен процессами движения доменных стенок.

Хорошо известно, что физические константы поликристаллических сегнетоэлектриков содержат так называемый ориентационный вклад, обусловленный обратимым движением доменных стенок. Оценка величины этого вклада является одной из проблем физики пьезокерамики [1]. Вычисления, проведенные в работах [2,3], показывают, что собственный пьезоэффект, связанный с деформацией решетки, в керамике  $\text{BaTiO}_3$  сравнительно невелик, а наблюдаемые в эксперименте большие величины пьезомодулей обусловлены доменным механизмом. Из работы [3], например, следует, что пьезоэлектрический эффект в керамических образцах  $\text{BaTiO}_3$  более чем на 60–70% определяется колебаниями доменных стенок, разделяющих домены с взаимно перпендикулярным направлением спонтанной поляризации. Оценки показывают [4], что и в керамике цирконата-титаната свинца (ЦТС) доменные процессы в совокупности с процессами движения межфазных границ играют столь же существенную роль. Например, в керамике ЦТС, модифицированной ниобием, поперечный пьезомодуль приблизительно на 70% обусловлен указанными процессами.

Результаты, полученные в работах [2–4], относятся к комнатной температуре. Однако на практике необходимо знать (пусть даже приближенно), насколько велика роль ориентационного вклада при различных температурах. В данной работе на основе феноменологической теории рассчитаны температурные зависимости диэлектрических, упругих и пьезоэлектрических констант монокристалла  $\text{BaTiO}_3$  в тетрагональной, орторомбической и ромбоэдрической фазах. При этом использовалось разложение термодинамического потенциала в форме [5]. Коэффициенты разложения брались из работы [6]. Аналитические выражения для тензоров диэлектрической проницаемости и пьезомодулей приведены в [7]. Упругие податливости  $s_{ik}^E$  (при постоянном поле) рассчитывались по следующим формулам.

Тетрагональная фаза  $4mm$ :

$$\begin{aligned} s_{11}^E &= s_{11}^P + 4Q_{12}^2 P_s^2 \chi_{33}^T, \\ s_{12}^E &= s_{12}^P + 4Q_{12}^2 P_s^2 \chi_{33}^T, \\ s_{13}^E &= s_{12}^P + 4Q_{12} Q_{11} P_s^2 \chi_{33}^T, \\ s_{33}^E &= s_{11}^P + 4Q_{11}^2 P_s^2 \chi_{33}^T, \\ s_{44}^E &= s_{44}^P + Q_{44}^2 P_s^2 \chi_{11}^T, \\ s_{66}^E &= s_{44}^P; \end{aligned} \quad (1)$$

орторомбическая фаза  $mm2$ :

$$\begin{aligned} s_{11}^E &= s_{11}^P + 4Q_{12}^2 P_s^2 \chi_{33}^T, \\ s_{12}^E &= s_{12}^P + Q_{12}(2Q_{11} + 2Q_{12} - Q_{44}) P_s^2 \chi_{33}^T, \\ s_{13}^E &= s_{12}^P + Q_{12}(2Q_{11} + 2Q_{12} + Q_{44}) P_s^2 \chi_{33}^T, \\ s_{22}^E &= \frac{1}{4}(2s_{11}^P + 2s_{12}^P + s_{44}^P) \\ &\quad + \frac{1}{4}(2Q_{11} + 2Q_{12} - Q_{44})^2 P_s^2 \chi_{33}^T, \\ s_{23}^E &= \frac{1}{4}(2s_{11}^P + 2s_{12}^P - s_{44}^P) \\ &\quad + \frac{1}{4}[(2Q_{11} + 2Q_{12})^2 - Q_{44}^2] P_s^2 \chi_{33}^T, \\ s_{33}^E &= \frac{1}{4}(2s_{11}^P + 2s_{12}^P + s_{44}^P) \\ &\quad + \frac{1}{4}(2Q_{11} + 2Q_{12} + Q_{44})^2 P_s^2 \chi_{33}^T, \\ s_{44}^E &= 2s_{11}^P - 2s_{12}^P + 4(Q_{11} - Q_{12})^2 P_s^2 \chi_{22}^T, \\ s_{55}^E &= s_{44}^P + Q_{44}^2 P_s^2 \chi_{11}^T, \\ s_{66}^E &= s_{44}^P; \end{aligned} \quad (2)$$

ромбоэдрическая фаза 3*m*:

$$\begin{aligned}
 s_{11}^E &= \frac{1}{4}(2s_{11}^P + 2s_{12}^P + s_{44}^P) \\
 &+ \frac{1}{18}(2Q_{12} - 2Q_{11} + Q_{44})^2 P_s^2 \chi_{11}^T \\
 &+ \frac{1}{9}(4Q_{12} + 2Q_{11} - Q_{44})^2 P_s^2 \chi_{33}^T, \\
 s_{12}^E &= \frac{1}{12}(2s_{11}^P + 10s_{12}^P - s_{44}^P) \\
 &- \frac{1}{18}(2Q_{12} - 2Q_{11} + Q_{44})^2 P_s^2 \chi_{11}^T \\
 &+ \frac{1}{9}(4Q_{12} + 2Q_{11} - Q_{44})^2 P_s^2 \chi_{33}^T, \\
 s_{13}^E &= \frac{1}{6}(2s_{11}^P + 4s_{12}^P - s_{44}^P) + \frac{2}{9}(4Q_{12} + 2Q_{11} - Q_{44}) \\
 &\times (2Q_{12} + Q_{11} + Q_{44}) P_s^2 \chi_{33}^T, \\
 s_{14}^E &= \frac{\sqrt{2}}{6}(2s_{11}^P - 2s_{12}^P - s_{44}^P) + \frac{\sqrt{2}}{18}(2Q_{11} - 2Q_{12} - Q_{44}) \\
 &\times (4Q_{11} - 4Q_{12} + Q_{44}) P_s^2 \chi_{11}^T, \\
 s_{33}^E &= \frac{1}{3}(s_{11}^P + 2s_{12}^P + s_{44}^P) + \frac{4}{9}(Q_{11} + 2Q_{12} + Q_{44})^2 P_s^2 \chi_{33}^T \\
 s_{44}^E &= \frac{1}{3}(4s_{11}^P - 4s_{12}^P + s_{44}^P) \\
 &+ \frac{1}{9}(4Q_{11} - 4Q_{12} + Q_{44})^2 P_s^2 \chi_{11}^T, \quad (3)
 \end{aligned}$$

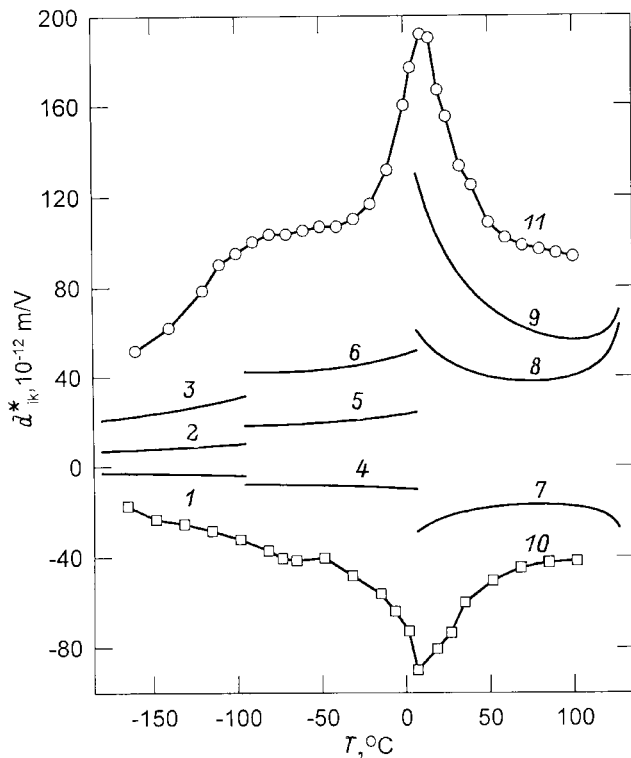
где  $Q$  — коэффициенты электрострикции,  $\chi_{kk}^T$  — диэлектрическая восприимчивость механически свободного кристалла,  $P_s$  — спонтанная поляризация,  $s_{ik}^P$  — упругие податливости при постоянной поляризации.

Составляющие пьезомодулей керамики ВаTiO<sub>3</sub>, которые определяются собственным пьезоэффектом монодоменных кристаллитов (эти составляющие иногда называют истинными [1]), можно вычислить довольно точно, используя надлежащую процедуру усреднения. Из известных методов усреднения наиболее корректными являются методы самосогласования, предложенные в работах [8–10], которые позволяют учесть пьезоэлектрическое взаимодействие между кристаллитами [8], возможные анизотропии (диэлектрическую и упругую) керамики [9] и наличие пьезоэффекта в среде [10]. Эти методы основаны на решении задачи о взаимодействии пьезоэлектрического шара с изотропной (по упругим и диэлектрическим свойствам) непьезоэлектрической средой [8], с анизотропной непьезоэлектрической средой [9] и с анизотропной пьезоэлектрической средой [10]. Величину ориентационной составляющей можно оценить как разницу между экспериментальными и вычисленными значениями пьезомодулей.

В данной работе при расчете решеточных пьезомодулей пьезо керамики ВаTiO<sub>3</sub> в разных сегнетоэлектрических фазах использовалась схема усреднения [10],

которая является наиболее строгой и последовательной. В этом приближении пьезомодули поляризованной керамики можно найти, используя соответствующие общие (справедливые при любой симметрии кристаллитов и для любого их распределения по ориентациям) уравнения из работы [10], связывающие пьезомодули керамики и пьезомодули монокристалла. Для текстур, обладающих аксиальной симметрией, каковой является поляризованная сегнетоэлектрическая керамика, указанные уравнения упрощаются к следующему виду:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{11}^{*T} &= (g_{15}\varepsilon_{11}^{*T} + \beta_{44}d_{15}^*)\lambda_{15} + (1 + \alpha_{11}\varepsilon_{11}^{*T} + g_{15}d_{15}^*)\mu_{11}, \\
 \varepsilon_{33}^{*T} &= 2(g_{31}\varepsilon_{33}^{*T} + \beta_{13}d_{33}^* + \beta_{11}d_{31}^* + \beta_{12}d_{31}^*)\lambda_{31} \\
 &+ (g_{33}\varepsilon_{33}^{*T} + \beta_{33}d_{33}^* + 2\beta_{13}d_{31}^*)\lambda_{33} \\
 &+ (1 + \alpha_{33}\varepsilon_{33}^{*T} + g_{33}d_{33}^* + 2g_{31}d_{31}^*)\mu_{33}, \\
 d_{31}^* &= (1 + \alpha_{33}\varepsilon_{33}^{*T} + g_{33}d_{33}^* + 2g_{31}d_{31}^*)\lambda_{31} \\
 &+ (g_{31}\varepsilon_{33}^{*T} + \beta_{12}d_{31}^* + \beta_{13}d_{33}^* + \beta_{11}d_{31}^*)\chi_{11} \\
 &+ (g_{31}\varepsilon_{33}^{*T} + \beta_{12}d_{31}^* + \beta_{13}d_{33}^* + \beta_{11}d_{31}^*)\chi_{12} \\
 &+ (g_{33}\varepsilon_{33}^{*T} + \beta_{33}d_{33}^* + 2\beta_{13}d_{31}^*)\chi_{13}, \\
 d_{33}^* &= (1 + \alpha_{33}\varepsilon_{33}^{*T} + g_{33}d_{33}^* + 2g_{31}d_{31}^*)\lambda_{33} \\
 &+ (g_{33}\varepsilon_{33}^{*T} + \beta_{33}d_{33}^* + 2\beta_{13}d_{31}^*)\chi_{33} \\
 &+ 2(g_{31}\varepsilon_{33}^{*T} + \beta_{13}d_{33}^* + \beta_{11}d_{31}^* + \beta_{12}d_{31}^*)\chi_{13}, \\
 d_{15}^* &= (1 + \alpha_{11}\varepsilon_{11}^{*T} + g_{15}d_{15}^*)\lambda_{15} + (g_{15}\varepsilon_{11}^{*T} + \beta_{44}d_{15}^*)\chi_{44}, \\
 s_{12}^{*E} &= (\alpha_{33}d_{31}^* + g_{31}s_{12}^{*E} + g_{31}s_{11}^{*E} + g_{33}s_{13}^{*E})\lambda_{31} \\
 &+ (g_{31}d_{31}^* + \beta_{13}s_{13}^{*E} + \beta_{12}s_{11}^{*E} + \beta_{11}s_{12}^{*E})\chi_{11} \\
 &+ (1 + g_{31}d_{31}^* + \beta_{12}s_{12}^{*E} + \beta_{13}s_{13}^{*E} + \beta_{11}s_{11}^{*E})\chi_{12} \\
 &+ (g_{33}d_{31}^* + \beta_{13}s_{11}^{*E} + \beta_{33}s_{13}^{*E} + \beta_{13}s_{12}^{*E})\chi_{13}, \\
 s_{13}^{*E} &= (\alpha_{33}d_{33}^* + g_{33}s_{33}^{*E} + 2g_{31}s_{13}^{*E})\lambda_{31} \\
 &+ (g_{31}d_{33}^* + \beta_{13}s_{33}^{*E} + \beta_{12}s_{13}^{*E} + \beta_{11}s_{13}^{*E})\chi_{11} \\
 &+ (g_{31}d_{33}^* + \beta_{12}s_{13}^{*E} + \beta_{13}s_{33}^{*E} + \beta_{11}s_{13}^{*E})\chi_{12} \\
 &+ (1 + g_{33}d_{33}^* + \beta_{33}s_{33}^{*E} + 2\beta_{13}s_{13}^{*E})\chi_{13}, \\
 s_{11}^{*E} &= (\alpha_{33}d_{31}^* + g_{31}s_{12}^{*E} + g_{31}s_{11}^{*E} + g_{33}s_{13}^{*E})\lambda_{31} \\
 &+ (1 + g_{31}d_{31}^* + \beta_{12}s_{12}^{*E} + \beta_{13}s_{13}^{*E} + \beta_{11}s_{11}^{*E})\chi_{11} \\
 &+ (g_{31}d_{31}^* + \beta_{13}s_{13}^{*E} + \beta_{12}s_{11}^{*E} + \beta_{11}s_{12}^{*E})\chi_{12} \\
 &+ (g_{33}d_{31}^* + \beta_{13}s_{11}^{*E} + \beta_{33}s_{13}^{*E} + \beta_{13}s_{12}^{*E})\chi_{13}, \\
 s_{33}^{*E} &= (\alpha_{33}d_{33}^* + g_{33}s_{33}^{*E} + 2g_{31}s_{13}^{*E})\lambda_{33} \\
 &+ (1 + g_{33}d_{33}^* + \beta_{33}s_{33}^{*E} + 2\beta_{13}s_{13}^{*E})\chi_{33} \\
 &+ 2(g_{31}d_{33}^* + \beta_{13}s_{33}^{*E} + \beta_{11}s_{13}^{*E} + \beta_{12}s_{13}^{*E})\chi_{13}, \\
 s_{55}^{*E} &= (\alpha_{11}d_{15}^* + g_{15}s_{55}^{*E})\lambda_{15} \\
 &+ (1 + g_{15}d_{15}^* + \beta_{44}s_{55}^{*E})\chi_{44}. \quad (4)
 \end{aligned}$$



Температурные зависимости пьезомодулей керамики  $\text{BaTiO}_3$ . Вычисления проведены методом самосогласования с учетом анизотропии и пьезоэффекта среды. В тетрагональной фазе 1/6 часть доменов участвует в 180-градусной переориентации, в орторомбической — 1/12, в ромбоэдрической — 1/8. 1, 4, 7, 10 —  $d_{31}^*$ ; 2, 5, 8, 11 —  $d_{33}^*$ ; 3, 6, 9 —  $d_{15}^*$ . 1–9 — результаты вычислений; 10, 11 — экспериментальные данные.

В уравнениях (4)  $\varepsilon_{kk}^{*T}$  — диэлектрическая проницаемость керамики при постоянном механическом напряжении,  $s_{ik}^{*E}$  — упругая податливость керамики при постоянном электрическом поле,  $d_{ik}^*$  — пьезомодуль керамики;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $g$  — матрицы деполяризующих коэффициентов;  $\mu$ ,  $\lambda$ ,  $\chi$  — матрицы, учитывающие распределение кристаллитов по ориентациям. Элементы матриц  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $g$  являются довольно сложными функциями подлежащих определению тензоров  $\varepsilon_{kk}^{*T}$ ,  $s_{ik}^{*E}$  и  $d_{ik}^*$ ; элементы матриц  $\mu$ ,  $\lambda$ ,  $\chi$  зависят от  $\varepsilon_{kk}^{*T}$ ,  $s_{ik}^{*E}$  и  $d_{ik}^*$ , а также от значений констант монокристалла. Алгоритмы вычисления элементов указанных матриц приводятся в работе [11].

При усреднении в соответствии с экспериментом учитывалось, что доля 90-градусных переориентаций в керамике  $\text{BaTiO}_3$  сравнительно невелика и ею для простоты можно пренебречь (это упрощение не повлияет на существо и общность выводов, которые будут сделаны при обсуждении результатов), и рассматривать процесс поляризации в тетрагональной фазе как изменение на противоположную ориентации 1/6 части имеющихся в данной керамике доменов, а в орторомбической и ром-

боэдрической фазах соответственно — 1/12 и 1/8 части доменов.

Система нелинейных уравнений (4) относительно неизвестных  $\varepsilon_{kk}^{*T}$ ,  $s_{ik}^{*E}$  и  $d_{ik}^*$  решалась методом последовательных приближений. Результаты вычислений показаны на рисунке. На этом же рисунке приведены экспериментальные данные для поперечного пьезомодуля  $d_{31}^*$ , измеренного методом резонанса–антирезонанса, и продольного пьезомодуля  $d_{33}^*$ , измеренного квазистатическим методом на частоте 78 Гц. Измерения выполнены на образцах хорошо состаренной (примерно в течение 5 лет) крупнозернистой керамики  $\text{BaTiO}_3$ , изготовленной по стандартной технологии из сырья технической чистоты.

Из рисунка видно, во всех сегнетоэлектрических фазах рассчитанные значения пьезомодулей существенно меньше экспериментальных. Представляется несомненным, что различие между рассчитанными и экспериментальными значениями пьезомодулей поляризованной керамики в ромбоэдрической и орторомбической фазах имеет то же самое происхождение, что соответствующие различия в тетрагональной фазе при комнатной температуре, где оно, как следует из работ [1–3], обусловлено доменными процессами. Следует отметить, что рассчитанные в данной работе значения пьезомодулей при комнатной температуре ( $d_{31}^* = -22 \cdot 10^{-12}$ ,  $d_{33}^* = 55 \cdot 10^{-12}$ ,  $d_{15}^* = 109 \cdot 10^{-12}$  м/В) удовлетворительно согласуются с результатами, полученными в работе [3] ( $d_{31}^* = -25 \cdot 10^{-12}$ ,  $d_{33}^* = 47 \cdot 10^{-12}$ ,  $d_{15}^* = 94 \cdot 10^{-12}$  м/В) и в работе [2] ( $d_{31}^* = -28.3 \cdot 10^{-12}$ ,  $d_{33}^* = 71 \cdot 10^{-12}$ ,  $d_{15}^* = 119 \cdot 10^{-12}$  м/В). Сопоставление с экспериментальными данными во всей области существования тетрагональной фазы дает приблизительно такую же оценку для ориентационной составляющей (60–70%), как и в работе [3]. Особенно велики, как это видно из рисунка, различия между рассчитанными и экспериментальными значениями пьезомодулей в орторомбической и ромбоэдрической фазах, и соответственно существенно выше, чем в тетрагональной области, величина ориентационной составляющей. Например, для средней точки ( $-50^\circ\text{C}$ ) орторомбической области расчет дает  $d_{31}^* = -8.3 \cdot 10^{-12}$ ,  $d_{33}^* = 19 \cdot 10^{-12}$  м/В, а эксперимент —  $d_{31}^* = -41 \cdot 10^{-12}$ ,  $d_{33}^* = 106 \cdot 10^{-12}$  м/В. Соответственно для средней точки ( $-130^\circ\text{C}$ ) ромбоэдрической области  $d_{31}^* = -3.4 \cdot 10^{-12}$ ,  $d_{33}^* = 8.4 \cdot 10^{-12}$  м/В и  $d_{31}^* = -25 \cdot 10^{-12}$ ,  $d_{33}^* = 70 \cdot 10^{-12}$  м/В. Из сопоставления получаем, что в орторомбической фазе пьезоэффект приблизительно на 80%, а в ромбоэдрической приблизительно на 85% обусловлен доменными процессами. Столь высокая роль процессов обратимого движения доменных границ в этих фазах, по-видимому, обусловлена большим, чем в тетрагональной, числом возможных направлений спонтанной поляризации и соответственно более сложной доменной структурой.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 95-02-06295, 95-02-06366а, 96-15-96504).

## Список литературы

- [1] V.A. Isupov. *Ferroelectrics* **12**, 141 (1976).
- [2] А.В. Турик, А.И. Чернобабов. *ЖТФ* **47**, 1944 (1977).
- [3] А.Г. Лучанинов, Л.З. Потиха, В.А. Рогозин. *ЖТФ* **50**, 616 (1980).
- [4] A.G. Luchaninov, A.V. Shil'nikov, L.A. Shuvalov, I.Ju. Shipkova. *Ferroelectrics* **98**, 123 (1989).
- [5] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов и др. *Физика сегнетоэлектрических явлений*. Наука, Л. (1985).
- [6] J. Daniels. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **21**, 497 (1974).
- [7] А.Г. Лучанинов, А.В. Шильников, Л.А. Шувалов. *Изв. РАН. Сер. физ.* **68**, 1563 (1998).
- [8] M. Marutake. *J. Phys. Soc. Japan.* **11**, 807 (1956).
- [9] В.И. Алешин. *Кристаллография* **32**, 422 (1987).
- [10] В.И. Алешин. *Кристаллография* **36**, 1352 (1991).
- [11] В.И. Алешин. Деп. в ВИНТИ рег. № 3902–В88.