

Анализ не 180°-ных доменных структур в бессвинцовых сегнетоэлектрических твердых растворах на основе перовскитов NaNbO_3 , KNbO_3 , и колумбита CdNb_2O_6

М.О. Мойса¹, В.Ю. Тополов², К.П. Андрюшин¹, Л.А. Резниченко¹

¹Южный федеральный университет, научно-исследовательский институт физики, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: maksim.moysa@mail.ru

²Южный федеральный университет, физический факультет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

Вследствие значительной токсичности свинецсодержащих композиций в последнее десятилетие проводится интенсивный поиск альтернативных сегнетоэлектрических и родственных материалов. При этом особое внимание привлекает бессвинцовая сегнетопьезокерамика на основе твердых растворов (ТР) $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$. Указанные ТР обладают уникальным сочетанием электрофизических свойств, достижение которых принципиально невозможно в сегнетоэлектрических материалах на основе $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$. Однако, несмотря на прогресс в получении требуемых электрофизических параметров в указанных бессвинцовых составах, механизмы формирования доменной структуры в них и ее влияние на макроструктуру остаются недостаточно изученными.

Настоящая работа развивает представления о структуре и свойствах системы $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$ [1] и посвящена анализу не 180°-ных доменных (двойниковых) структур в данной системе. Объектом исследования является ТР состава $0.85\text{NaNbO}_3 - 0.05\text{KNbO}_3 - 0.10\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$. Образцы получены твердофазным синтезом в две стадии и спечены по обычной керамической технологии ($T_{\text{синт.1}} = 1220 \text{ K}$, $\tau_1 = 5 \text{ ч}$, $T_{\text{синт.2}} = 1240 \text{ K}$, $\tau_2 = 10 \text{ ч}$; $T_{\text{спек.}} = 1190 \text{ K}$).

Спеченные керамические заготовки подвергались механической обработке (резке по плоскости, шлифовке по плоским поверхностям и торцам) с целью получения измерительных образцов диаметром 10 мм и толщиной 1 мм. Перед металлизацией образцы подвергались прокаливанию при температуре $T_{\text{прок.}} = 770 \text{ K}$ в течение 0.5 ч для удаления остатков органических веществ и обезжиривания поверхностей с целью повышения адгезии металлического покрытия с керамикой. Электроды на образцы наносили двукратным вжиганием серебряносодержащей пасты при температуре 1070 К в течение 0.5 ч.

Рентгенографические исследования проводились при комнатной температуре с использованием дифрактометра ДРОН-3 (отфильтрованное $\text{Co}_{K\alpha}$ -излучение, схема фокусировки по Брэггу-Брентано). Исследование объемных и измельченных керамических объектов позволило исключить влияние поверхностных эффектов, напряжений и текстур, возникающих в процессе получения сегнетокерамик. Расчет структурных параметров проводился по стандартным методикам [1].

Анализ сосуществующих сегнетоэлектрических фаз и не 180°-ных доменных структур в них проводился в рамках алгоритма Метра [2]. При этом сосуществующие полидоменные фазы характеризуются матрицами дисторсий $\| M_{ij} \|$ и $\| N_{ij} \|$ (размер 3×3). Эти матрицы зависят от параметров элементарных ячеек фаз, ориентаций кристаллографических осей заданных типов доменов, их объемных концентраций и углов взаимного поворота кристаллографических осей соседних доменов [3].

При описании сосуществующих моноклинной (М) и тетрагональной (Т) фаз ТР предполагается, что:

а) М-фаза разбита на 71°-ные (109°-ные) домены, между которыми существуют плоские доменные стенки, параллельные плоскостям $\{100\}$ перовскитовой ячейки;

б) Т-фаза разбита на 90°-ные домены, а доменные стенки между ними параллельны плоскостям $\{110\}$ перовскитовой ячейки [3]. Считается, что упомянутые выше доменные стенки являются механически ненапряженными и электрически нейтральными.

Объемные концентрации двух типов 90°-ных доменов Т-фазы равны q и $1 - q$ соответственно. Объемные концентрации четырех типов 71°-ных (109°-ных) доменов М-фазы задаются с помощью параметров x_R и y_R . Матрица дисторсий полидоменной М-фазы представляется по аналогии с матрицей ромбоэдрической фазы [3] как

$$\|M_{ij}\| = \begin{pmatrix} \mu_a & \mu(2y_R - 1) & \mu(2x_R - 1)(2y_R - 1) \\ \mu(2y_R - 1) & \mu_a & \mu(2x_R - 1) \\ \mu(2x_R - 1)(2y_R - 1) & \mu(2x_R - 1) & \mu_a \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Матрица дисторсий полидоменной Т-фазы имеет вид

$$\|N_{ij}\| = q \begin{pmatrix} \varepsilon_c & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_a & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_a \end{pmatrix} + (1 - q) \begin{pmatrix} \cos\varphi_t & 0 & -\sin\varphi_t \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\varphi_t & 0 & \cos\varphi_t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_a & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_a & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_c \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Условия упругого согласования фаз при полной релаксации механических напряжений на плоских межфазных границах, согласно работе [2], имеют вид

$$\begin{cases} \det\|D_{ij}\| = 0; \\ (D'_{ij})^2 \geq 0, \end{cases} \quad (3)$$

где

$$D_{ij} = \sum_{k=1}^3 (N_{ik}N_{jk} - M_{ik}M_{jk}), \quad (4)$$

$(D'_{ij})^2 = D_{ij}^2 - D_{ii}D_{jj}$, а входящие в формулу (4) элементы типов N_{ik} и M_{ik} содержатся в матрицах дисторсий (1) и (2) соответственно.

Далее найдем оптимальные концентрации 90°-ных доменов q и $1 - q$ в Т-фазе, сосуществующей с полидоменной М-фазой в ТР $0.85\text{NaNbO}_3 - 0.05\text{KNbO}_3 - 0.10\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$ с учетом известных параметров ячейки данных фаз при комнатной температуре. В полидоменной М-фазе параметры концентрации x_R и y_R проварьировем от 0 до 1, и при заданных $x_R = \text{const}$; $y_R = \text{const}$ проверим справедливость условий (3). Обнаружено, что условия (3) в интервале объемных концентраций $0 \leq q \leq 1$ не выполняются, например, при следующих комбинациях параметров концентрации: $x_R=0.1, y_R=0.5$; $x_R=0.3, y_R=0.5$; $x_R=0.5, y_R=0.3$; $x_R=0.5, y_R=0.1$. Однако при $x_R=y_R=0.5$ условия (3) выполняются, а полная релаксация напряжений на межфазных границах достигается при наибольшей объемной концентрации одного из типов 90°-ных доменов Т-фазы $q = 0.72$. Отметим, что условие $x_R=y_R=0.5$ приводит к значительному упрощению матрицы дисторсий М-фазы (1), т.е. характер дисторсий становится аналогичным тому, как это имеет место в кубической фазе. Относительно большая разность между объемными концентрациями 90°-ных доменов $q = 0.72$ и $1 - q = 0.28$ является показателем стремления Т-фазы к монодоменизации. Это обстоятельство способствует более простой картине доменно-ориентационных эффектов и формирования электрофизических свойств в исследуемом ТР.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности, научный проект № (0852-2020-0032)/(БАЗ0110/20-3-07ИФ).

1. К.Р. Andryushin, et al. *LAP LAMBERT Academic Publishing*, 61 (2012).
2. G. Metrat, *Ferroelectrics* **26**, 801 (1980).
3. V.Yu. Topolov, Second Edition (*Cham: Springer*), 28 (2018).