

06,11,13

О возможном механизме повышения температуры фазового перехода в композите сегнетоэлектрик–диэлектрик

© В.Н. Нечаев, А.В. Шуба

Воронежский государственный технический университет,
Воронеж, Россия

E-mail: shandvit@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 23 сентября 2013 г.)

Определена температура фазового перехода в сегнетоэлектрическом образце малых размеров путем решения методом конечных элементов нелинейной системы уравнений: электростатики и уравнения равновесия с нелинейным граничным условием на поверхности образца. Показано, что температура фазового перехода может затягиваться в область высоких температур вследствие влияния поверхности. Получены зависимости температуры фазового перехода от размера, формы сегнетоэлектрического образца и свойств его поверхности. Обсуждается экспериментальная возможность наблюдения этого эффекта.

При исследовании фазового перехода (ФП) в композитных материалах достаточно часто возникает ситуация, когда температура ФП композита оказывается выше [1–3], чем температура ФП в исходном сегнетоэлектрическом (СЭ) образце. Повышение температуры объясняют электростатическим взаимодействием СЭ-включений друг с другом [4], влиянием термоупругих напряжений, возникающих вследствие различия тепловых свойств компонентов материала [5]. Повышения температуры ФП можно также формально достичь при специальном выборе граничных условий.

Как известно, одним из параметров, определяющих особенности ФП в ограниченных образцах и входящих в граничные условия является длина экстраполяции δ . В работах по тонким СЭ-пленкам показано, что при положительной величине δ температура ФП T_C^* уменьшается по сравнению с температурой Кюри T_C в однородном неограниченном образце, а при отрицательной — повышается [6,7]. В этих же работах приводятся ссылки на эксперимент, подтверждающий расчеты. Такая же физическая картина имеет место и в композитах сегнетоэлектрик–диэлектрик [8–11]. Если $\delta > 0$, то ее можно трактовать как характерное расстояние, на котором существенно влияние поверхности. В том случае, когда $\delta < 0$, такого наглядного образа нет, и в настоящей работе предлагается эту ситуацию связывать с СЭ ФП на поверхности, температура $T_C^{(s)}$ которого выше, чем температура T_C в СЭ-образце.

Итак, целью работы является исследование ФП в СЭ-включении, поверхность которого также испытывает ФП в зависимости от ее формы, размеров и взаимодействия с окружающей средой.

Будем считать, что СЭ-частица имеет форму вытянутого вдоль полярной оси эллипсоида вращения с параметрами b вдоль полярной оси и a в перпендикулярном направлении. Термодинамический потенциал СЭ-включения с ФП второго рода, равный сумме объемной

и поверхностной составляющих, имеет вид

$$\Phi = \int_V \left\{ -\frac{\alpha}{2} \mathbf{P}^2 + \frac{\beta}{4} \mathbf{P}^4 + \frac{\kappa}{2} (\nabla P)^2 - \mathbf{E} \cdot \mathbf{P} - \frac{\mathbf{E}^2}{8\pi} \right\} dV + \int_S \left\{ -\frac{\alpha_s}{2} \mathbf{P}^2 + \frac{\beta_s}{4} \mathbf{P}^4 \right\} dS, \quad (1)$$

где $\mathbf{P}(0, 0, P)$ — вектор поляризации, $\alpha = \alpha_0(T_C - T)$, β — коэффициенты в разложении Ландау объемной части термодинамического потенциала, κ — корреляционная постоянная, \mathbf{E} — вектор напряженности электрического поля, α_s, β_s — коэффициенты в разложении Ландау поверхностной части термодинамического потенциала, V и S — объем и площадь поверхности гранулы соответственно.

Из варьирования функционала (1) следуют уравнения равновесия

$$-\kappa \Delta P - \alpha P + \beta P^3 = -\frac{\partial \Phi}{\partial z},$$

$$\Delta \Phi = 4\pi \frac{\partial P}{\partial z} \quad (2)$$

и граничные условия для поляризации

$$\kappa \frac{dP}{dn} - \alpha_s P + \beta_s P^3 \Big|_{\Gamma} = 0 \quad (3)$$

и электрического потенциала

$$\left(P_n - \frac{\varepsilon_1}{4\pi} \nabla \varphi^I \right) \Big|_{\Gamma} = -\frac{\varepsilon_2}{4\pi} \nabla \varphi^{II} \Big|_{\Gamma}. \quad (4)$$

Здесь $\mathbf{E} = -\nabla \varphi$, где φ — электрический потенциал; P_n — проекция вектора поляризации \mathbf{P} на нормаль \mathbf{n} ; Γ — граница образца; ε_1 и ε_2 — диэлектрические проницаемости СЭ-области (I) и окружения (II).

Кроме того, электрический потенциал φ должен подчиняться естественному граничному условию

$$\varphi|_{r \rightarrow \infty} = 0.$$

Будем считать, что коэффициенты в разложении поверхностной части термодинамического потенциала имеют вид

$$\alpha_s = \alpha_0(T_C^{(s)} - T)l_s, \quad \beta_s = \beta l_s,$$

где l_s — толщина поверхностного слоя. Величина l_s выражается через известные параметры с размерностью длины

$$l_s = \frac{\xi^2}{\delta},$$

где $\xi = \sqrt{\kappa/\alpha}$ — корреляционная длина.

Опуская математические выкладки, для гранулы запишем систему уравнений (2) в безразмерном виде

$$\Delta p + \tau p - p^3 = \frac{1}{\alpha_0 T_C} \frac{d\vartheta}{dz'},$$

$$\Delta \vartheta = 4\pi \frac{dp}{dz'}. \quad (5)$$

Здесь $p = P/P_s^{(0)}$ и $\vartheta = \varphi/(P_s^{(0)}\xi\sqrt{\tau})$ — безразмерные поляризация и электрический потенциал, где $P_s^{(0)} = \sqrt{\alpha_0 T_C/\beta}$ — спонтанная поляризация при температуре абсолютного нуля; $\tau = (T_C - T)/T_C$ — относительное переохлаждение ниже температуры T_C ; Δ и $z' = z/(\xi\sqrt{\tau})$ — лапласиан и координата z в безразмерных переменных. Тогда граничные условия (3), (4) примут вид

$$\tau_s \frac{T_C^{(s)}}{T_C} p - p^3 + \delta' \frac{dp}{dn'} \Big|_{\Gamma} = 0, \quad (6)$$

$$\left(p_n - \frac{\varepsilon_1}{4\pi} \nabla \vartheta^I \right) \Big|_{\Gamma} = - \frac{\varepsilon_2}{4\pi} \nabla \vartheta^{II} \Big|_{\Gamma}, \quad (7)$$

где $\tau_s = (T_C^{(s)} - T)/T_C^{(s)}$ — относительное переохлаждение ниже температуры ФП $T_C^{(s)}$ на поверхности гранулы, $p_n = P_n/P_s^{(0)}$, $\delta' = \delta/(\xi\sqrt{\tau})$, $n' = n/(\xi\sqrt{\tau})$, где $\delta < 0$.

Решение системы уравнений (5) с граничными условиями (6), (7) удобно анализировать в сравнении со стандартной ситуацией, когда поверхность гранулы препятствует ФП. Для такой ситуации в граничном условии (6) длина экстраполяции $\delta' > 0$, и оно в линейном варианте примет вид

$$\tau p + \delta' \frac{dp}{dn'} \Big|_{\Gamma} = 0. \quad (8)$$

Решение системы уравнений (5) с граничными условиями (6)–(8) получено численно методом конечных элементов для модельного СЭ-триглицинсульфата (ТГС) с параметрами $T_C = 322$ К, $\alpha_0 = 3.92 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹, $\kappa \sim c^2$, где c — межатомное расстояние [12]. Температуру ФП $T_C^{(s)}$ на поверхности положим равной 370 К. На рис. 1 представлены зависимости температуры T_C^* от размера гранулы с граничными условиями для электрического потенциала (7) и поляризации (6) ($\delta' < 0$),

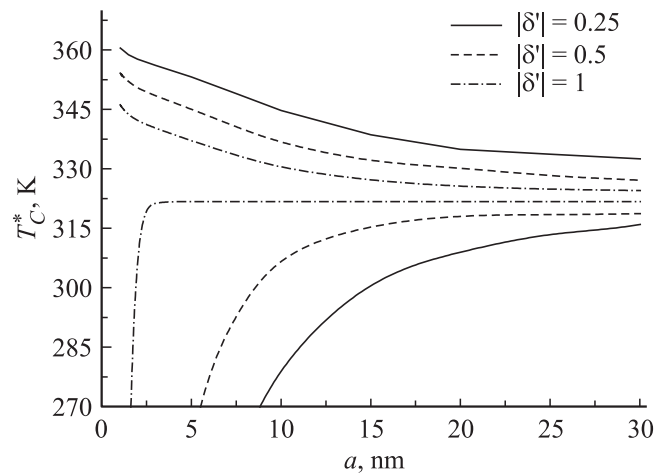


Рис. 1. Зависимость температуры ФП T_C^* от размера a гранулы с коэффициентом вытянутости формы $k = b/a = 1.5$ при нормированных длинах экстраполяции $\delta' > 0$ (возрастающие функции) и $\delta' < 0$ (убывающие функции).

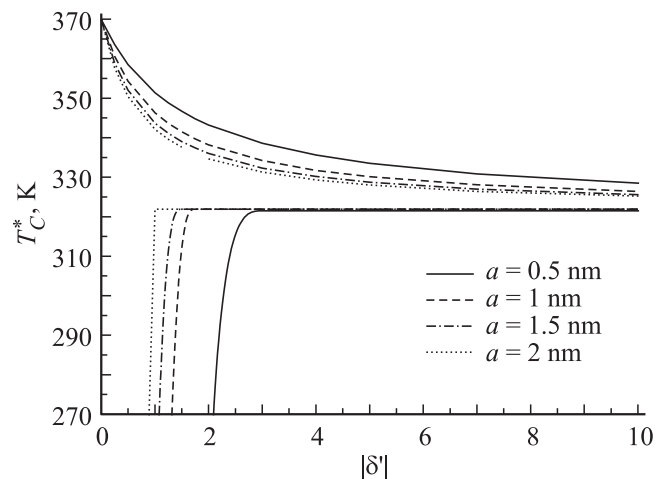


Рис. 2. Зависимость температуры ФП T_C^* гранулы от модуля нормированной длины экстраполяции $|\delta'|$ с коэффициентом вытянутости формы $k = b/a = 1.5$ при различных размерах a для случаев $\delta' > 0$ (возрастающие функции) и $\delta' < 0$ (убывающие функции).

(8) ($\delta' > 0$). Из рис. 1 видно, что для гранул с поверхностным ФП ($T_C^* > T_C$) при уменьшении размера a температура T_C^* повышается, приближаясь к температуре $T_C^{(s)}$ на поверхности частицы. Такое поведение вызвано усилением влияния поверхности на температуру ФП в СЭ-грануле вследствие увеличения относительной доли атомов в слое толщиной l_s . Об этом также свидетельствует повышение температуры T_C^* с уменьшением модуля длины экстраполяции $|\delta'| \propto l_s^{-1}$.

Следует отметить, что влияние поверхности является определяющим. Повышение температуры ФП происходит, несмотря на увеличение положительного вклада энергии неоднородности при уменьшении размера частиц, стремящегося понизить температуру ФП [13,14].

Если $\delta' > 0$, то энергия неоднородности и поверхностная энергия действуют в одном направлении, существенно снижая температуру T_C^* для сверхмалых гранул вплоть до исчезновения поляризации. С ростом размера СЭ-частицы влияние поверхности ослабевает, и температура T_C^* стремится к температуре Кюри T_C для объемного кристалла. Зависимости температуры T_C^* от длины экстраполяции, связанной с закреплением поляризации на поверхности гранулы, изображены на рис. 2.

Отсюда видно, что с ослаблением закрепления поляризации на поверхности ($|\delta'| \rightarrow \infty$) температура T_C^* стремится к температуре T_C .

Коэффициент вытянутости k СЭ-частицы также существенно влияет на температуру ФП (рис. 3). С его ростом T_C^* понижается при $\delta' < 0$ вследствие возрастания доли объемных атомов, не подверженных влиянию поверхности, и включения механизма понижения температуры ФП, связанного с ростом энергии неоднородности.

Влияние коэффициента вытянутости k СЭ-частицы, конечно, зависит от ее размера. С ростом размера

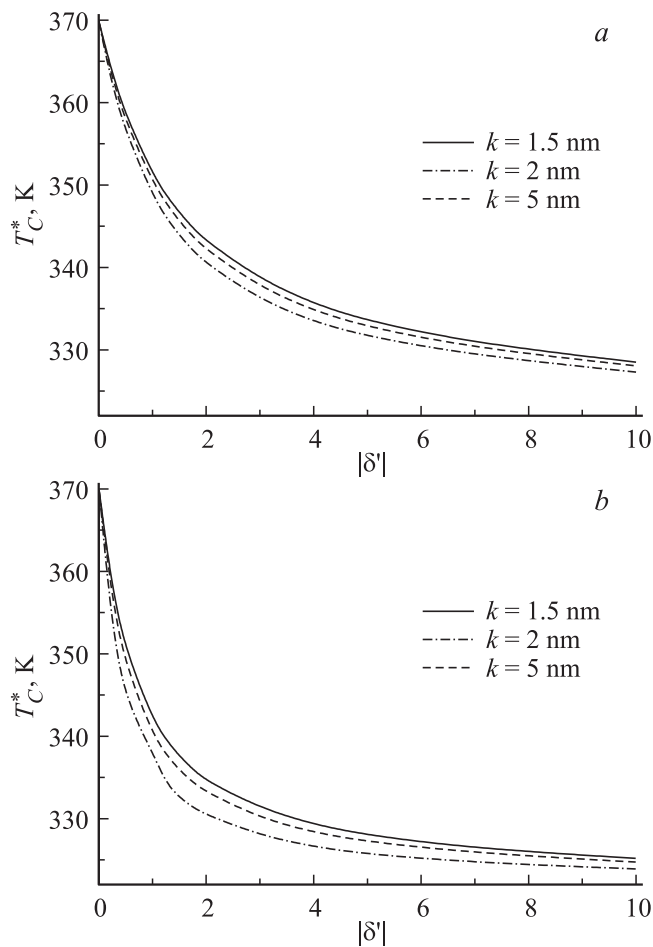


Рис. 3. Зависимость температуры ФП T_C^* от модуля нормированной длины экстраполяции $|\delta'|$ для гранул размером $a = 0.5$ (a) и 2 nm (b) при различных коэффициентах вытянутости формы $k = b/a$.

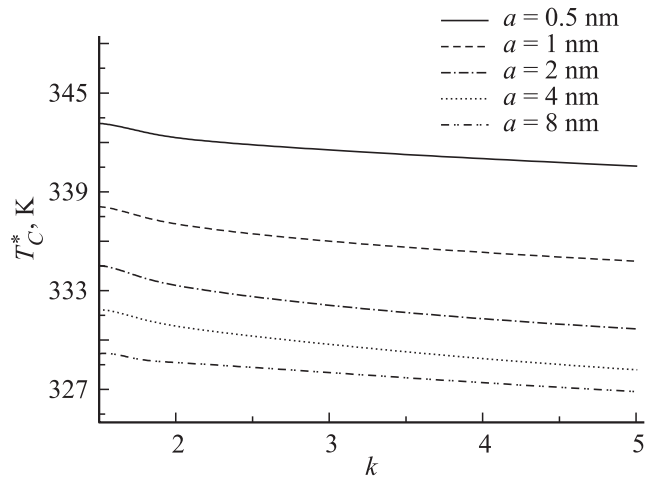


Рис. 4. Зависимость температуры ФП T_C^* от коэффициента вытянутости формы $k = b/a$ для различных размеров a гранул при $\delta' = -2$.

эффект влияния коэффициента вытянутости на температуру ФП снижается. В целом, действие коэффициента вытянутости k на температуру ФП менее значительно, чем влияние длины экстраполяции δ' (см. рис. 2–4).

Результаты, касающиеся поведения температуры ФП, приведенные выше, будут также справедливы для регулярных матричных композитов, состоящих из диэлектрической матрицы с включенными в нее СЭ-частицами, что экспериментально наблюдалось для наногранул ТГС сферической формы, внедренных в матрицу NO_2 [15]. По-видимому, такие материалы будут наиболее удобны для подобного рода исследований. В литературе, посвященной исследованию ФП в композитных материалах, обсуждались два возможных механизма: электростатическое взаимодействие СЭ-частиц [4,16] и влияние всестороннего давления на температуру T_C^* из-за разницы коэффициентов теплового расширения сегнетоэлектрика и матрицы [5,17]. Реальным механизмом повышения температуры ФП является лишь второй, поскольку первый может повысить температуру T_C^* только до температуры T_C в объемном СЭ-образце. Понятно, что если подобрать компоненты композитного материала так, чтобы тепловые характеристики его компонентов были близки, то можно исключить отмеченный выше механизм и обеспечить условия для наблюдения эффекта, описанного в работе.

Список литературы

- [1] E.V. Colla, A.V. Fokin, E.Yu. Koroleva, Yu.A. Kumzerov, S.B. Vakhrushev, B.N. Savenko. Nanostruct. Mater. **12**, 963 (1999).
- [2] A. Sieradzki, A. Cizman, R. Poprawski, E. Rysiakiewicz-Pasek. J. Adv. Dielect. **1**, 337 (2011).
- [3] E.V. Colla, A.V. Fokin, Yu.A. Kumzerov. Solid State Commun. **103**, 127 (1997).

- [4] А.Л. Пирозерский, Е.В. Чарная, С. Тien. ФТТ **49**, 327 (2007).
- [5] О.М. Голицына, С.Н. Дрождин, В.Н. Нечаев, А.В. Висковатых, В.М. Кашкаров, А.Е. Гриднев, В.В. Чернышев. ФТТ **55**, 479 (2013).
- [6] Л.М. Блинов, В.М. Фридкин, С.П. Палто, А.В. Буне, П.А. Даубен, С. Дюшарм. УФН **170**, 247 (2000).
- [7] Y.G. Wang, W.L. Zhong, P.L. Zhang. Phys. Rev. B **53**, 11 439 (1996).
- [8] В.Н. Нечаев, А.В. Шуба. Системы управления и информационные технологии **37**, 271 (2009).
- [9] V.N. Nechaev, A.V. Shuba. Ferroelectrics **397**, 32 (2010).
- [10] В.Н. Нечаев, А.В. Шуба, А.В. Висковатых. Научное издание **12**, 10 (2011).
- [11] В.Н. Нечаев, А.В. Шуба. Научное издание **11**, 47 (2010).
- [12] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, Л. (1971). 476 с.
- [13] W.L. Zhong, Y.G. Wang, P.L. Zhang, B.D. Qu. Phys. Rev. B **50**, 698 (1994).
- [14] В.Н. Нечаев, А.В. Шуба, А.В. Висковатых. Изв. РАН. Сер. физ. **74**, 1273 (2010).
- [15] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Ю.А. Шацкая, А.Ю. Миллинский, М.И. Самойлович, D. Michel, С. Тien. ФТТ **53**, 1146 (2011).
- [16] J.J. Wang, E.A. Eliseev, X.Q. Ma, P.P. Wu, A.N. Morozovska, L.-Q. Chen. Acta Mater. **59**, 7189 (2011).
- [17] В.Н. Нечаев, А.В. Висковатых. Вестн. ВГТУ **9**, 108 (2013).