

УДК 537.226.4

К ТЕРМОДИНАМИКЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА, УПРУГО ЗАЖАТОГО МАТРИЦЕЙ

Э. М. Пикалев, В. И. Алешин

Для кристалла сферической формы, расположенного в линейной упругой среде и испытывающего фазовый переход с деформацией, построен термодинамический потенциал, описывающий его состояние. Подробно рассмотрен случай сегнетоэлектрического кристалла.

При решении ряда физических задач возникает необходимость исследования фазового состояния и свойств кристалла, упруго зажатого матрицей. Простейший пример — исследование свойств композита, состоящего из кристаллов сегнетоэлектрика (эластика), помещенных в некоторую упругую среду. Далее при расчете свойств сегнетокерамики [1] каждый из составляющих ее кристаллитов может рассматриваться как включение в матрице — керамике с усредненными физическими свойствами. Наконец, при исследовании зародышеобразования при фазовом переходе (ФП) в магнитных [2] и сегнетоэлектрических [3, 4] кристаллах зародыш новой фазы рассматривается как включение в кристалле, выступающем в роли матрицы.

Ниже проводится термодинамическое исследование сегнетоэлектрического кристалла, являющегося включением в упругой матрице. При этом мы не будем учитывать внутренние электрические поля, считая, что связанные заряды полностью экранируются свободными. Роль матрицы сводится, таким образом, к созданию внутренних напряжений, которые могут быть обусловлены спонтанными деформациями кристалла, возникающими при ФП, деформациями самой матрицы, а также различием коэффициентов теплового расширения кристалла и матрицы.

Как известно, изменения состояния тела могут быть описаны при помощи того или иного термодинамического потенциала в зависимости от условий, в которых находится рассматриваемое тело [5, 6]. Так, при заданной температуре T и механических напряжениях $^1 \sigma_i$ равновесное состояние тела соответствует минимуму термодинамического потенциала Φ . Свободная энергия $F = \Phi + u_i \sigma_i$ (u_i — деформации) минимальна при заданных T и u_i . В случае же упругого зажатия ни деформации, ни напряжения включения не являются фиксированными величинами. Они определяются условиями упругого равновесия между включением и матрицей. Поэтому использование свободной энергии F [2-4], равно как и термодинамического потенциала Φ , в этом случае неправомерно.

Для корректного описания состояния включения, упруго зажатого матрицей, нужно сконструировать новый потенциал, который был бы минимален по отношению ко всем изменениям состояния включения при заданном состоянии матрицы.

¹ Мы используем сокращенную форму записи тензоров [6]. По повторяющимся индексам ведется суммирование от 1 до 6 (в иных случаях оно обозначается знаком суммы).

1. Термодинамический потенциал сферического включения

Задача о взаимодействии изотропного включения эллипсоидальной формы с изотропной упругой матрицей решена Эшелби [7] и в дальнейшем обобщена на анизотропные среды [8, 9]. Показано, что если включение претерпевает самопроизвольное изменение формы, которое в отсутствие матрицы выражалось бы однородной деформацией, то реальные («естественные») деформации u_i и напряжения σ_i , возникающие внутри включения, при наличии матрицы также однородны и связаны линейным соотношением $\sigma_i = -B_{ij}\mu_j$. При этом, если в среде вдали от включения дополнительно действуют напряжения $\bar{\sigma}_i$, а также возникают деформации \bar{u}_i (которые, вообще говоря, могут быть не связаны с действием $\bar{\sigma}_i$), то имеет место соотношение

$$\sigma_i - \bar{\sigma}_i = -B_{ij}(u_j - \bar{u}_j). \quad (1)$$

В дальнейшем для простоты будем рассматривать включения сферической формы. При этом коэффициенты B_{ij} зависят только от упругих констант матрицы, а их симметрия определяется симметрией ее упругих свойств. Подчеркнем, что линейность соотношения (1) обеспечивается лишь предположением о линейности упругих свойств матрицы. Важно, что (1) справедливо при любых упругих свойствах включения, в том числе при нелинейности этих свойств и при любой их симметрии (отметим аналогию с задачей о диэлектрическом эллипсоиде [10]).

Перепишем (1) в виде

$$u_i + B_{ij}^{-1}\sigma_j = \bar{u}_i + B_{ij}^{-1}\bar{\sigma}_j. \quad (2)$$

Правая часть (2) зависит только от состояния матрицы вдали от включения. Если это состояние считать заданным, то любые изменения деформаций u_i и напряжений σ_i внутри включения связаны между собой условием постоянства их линейной комбинации (2). Таким образом, набор величин

$$Y_i = u_i + B_{ij}^{-1}\sigma_j \quad (3)$$

может быть принят за термодинамические координаты для искомого потенциала.

По аналогии с выражениями дифференциалов термодинамического потенциала Φ и свободной энергии F

$$d\Phi = -SdT - u_i d\sigma_i, \quad dF = -SdT + \sigma_i du_i \quad (4)$$

(S — энтропия) запишем дифференциал нового потенциала (Z -потенциал)

$$dZ = -SdT + X_i dY_i, \quad (5)$$

где $X_i = (\partial Z / \partial Y_i)_T$ — набор термодинамических сил, сопряженных Y_i . Явные выражения для Z и X_i пока неизвестны. Представим Z -потенциал в виде суммы

$$Z = \Phi + \Phi', \quad (6)$$

тогда для добавки Φ' имеем из (4), (5)

$$d\Phi' = dZ - d\Phi = u_i d\sigma_i + X_i dY_i. \quad (7)$$

Естественно предположить, что величины X_i также должны представлять собой линейные комбинации деформаций и напряжений

$$X_i = a_{ij}u_j + b_{ij}\sigma_j, \quad (8)$$

где матрицы a_{ij} , b_{ij} симметричны относительно перестановки индексов. Подставляя (3) и (8) в (7), получим выражение

$$d\Phi' = a_{ij}u_i du_j + b_{ik}B_{kj}^{-1}\sigma_j d\sigma_j + (\delta_{ij} + a_{ik}B_{kj}^{-1})u_i d\sigma_j + b_{ij}\sigma_i du_j, \quad (9)$$

которое является полным дифференциалом при условии

$$b_{ij} = \delta_{ij} + a_{ik}B_{kj}^{-1}. \quad (10)$$

С учетом (10) добавка к термодинамическому потенциалу Φ' имеет вид (с точностью до констант)

$$\Phi' = (\delta_{ij} + a_{ik} B_{kj}^{-1}) u_i \sigma_j + 1/2 a_{ij} u_i u_j + 1/2 (\delta_{ik} + a_{il} B_{lk}^{-1}) B_{kj}^{-1} \sigma_i \sigma_j. \quad (11)$$

Здесь остались неопределенными коэффициенты a_{ij} . Заметим, что, согласно (2), можно выбрать некоторые напряжения $\bar{\sigma}_i$ вдали от включения, при которых достигается ненапряженное состояние включения ($\sigma_i = 0$); при этом его деформации u_i должны быть равны спонтанным деформациям свободного кристалла u_{0i} . Тогда (11) принимает вид

$$\Phi' = 1/2 a_{ij} u_{0i} \bar{\sigma}_j. \quad (12)$$

Потребуем, чтобы в отсутствие напряжений Z -потенциал совпадал по величине с термодинамическим потенциалом Φ , т. е. добавка Φ' обращалась в нуль. Так как это условие должно выполняться для любых спонтанных деформаций u_{0i} , то из (12) следует, что $a_{ij} = 0$. Таким образом, окончательно имеем

$$X_i = \sigma_i; \quad Z = \Phi + Y_i \sigma_i - 1/2 B_{ij}^{-1} \sigma_i \sigma_j. \quad (13), (14)$$

Отметим, что в предельном случае абсолютно жесткой матрицы ($B_{ij} \rightarrow \infty$, $Y_i = u_i$) Z -потенциал переходит в свободную энергию

$$Z (B_{ij} \rightarrow \infty) = \Phi + u_i \sigma_i = F,$$

как это и должно быть при заданных деформациях включения.

Рассмотрим случай сегнетоэлектрического включения. Термодинамический потенциал Φ сегнетоэлектрического кристалла может быть записан в следующем общем виде:

$$\Phi = \Phi_P - Q_{ij} \sigma_i \psi_j - 1/2 s_{ij} \sigma_i \sigma_j, \quad (15)$$

где Φ_P — полином относительно инвариантов, составленных из компонент вектора поляризации P_i ; s_{ij} — константы упругой податливости кристалла в параэлектрической фазе; Q_{ij} — электрострикционные константы; ψ_i — симметричный тензор 2-го ранга, составленный из компонент P_i

$$\psi_1 = P_1^2, \quad \psi_2 = P_2^2, \quad \psi_3 = P_3^2, \quad \psi_4 = 2P_2 P_3, \quad \psi_5 = 2P_3 P_1, \quad \psi_6 = 2P_1 P_2.$$

Следовательно, Z -потенциал сегнетоэлектрического включения можно записать в виде

$$Z = \Phi_P + (Y_i - Q_{ij} \psi_j) \sigma_i - 1/2 G_{ij}^{-1} \sigma_i \sigma_j, \quad (16)$$

где введено обозначение $G_{ij}^{-1} = s_{ij} + B_{ij}^{-1}$. Из условия $\partial Z / \partial \sigma_i = 0$ найдем

$$\sigma_i = G_{ij} (Y_j - Q_{jk} \psi_k). \quad (17)$$

Исключая из (16) σ_i , получим окончательное выражение для Z -потенциала

$$Z = \Phi_P + 1/2 G_{ij} Y_i Y_j - G_{ik} Q_{kj} Y_i \psi_j + 1/2 Q_{ik} G_{kl} Q_{lj} \psi_i \psi_j. \quad (18)$$

Выражения (18), (14) могут использоваться для решения широкого круга задач, относящихся к свойствам композитов, керамики, гетерофазных систем. Подчеркнем, что при их выводе не накладывалось никаких ограничений на симметрию свойств как включения, так и матрицы.

2. Включение — кристалл типа титаната бария

Конкретизируя задачу, рассмотрим изотропную упругую матрицу со сферическим включением — кристаллом типа титаната бария, который предполагается монокристаллическим. Величина Φ_P представляется в виде полинома относительно инвариантов кубической симметрии [11]

$$\Phi_P = \Phi_0 + \alpha P^2 + 1/2 \beta_1 P^4 + \beta_2 (P_1^2 P_2^2 + P_2^2 P_3^2 + P_3^2 P_1^2) + 1/3 \gamma_1 P^6 + \gamma_2 [P_1^4 (P_2^2 + P_3^2) + P_2^4 (P_3^2 + P_1^2) + P_3^4 (P_1^2 + P_2^2)] + \gamma_3 P_1^2 P_2^2 P_3^2. \quad (19)$$

В (18) удобно выделить скалярные и девиаторные части тензоров [7]. Для тензоров 2-го ранга такое разделение проводится по типу

$$u = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 u_i, \quad u'_i = u_i - u \quad (i = 1, 2, 3), \quad (20)$$

для тензоров 4-го ранга

$$s = s_{11} + 2s_{12}, \quad s' = s_{11} - s_{12}. \quad (21)$$

Проводя в (18) подобные преобразования и переходя к компонентам P_i , получим

$$Z = \Phi_P + \frac{1}{2} \left[3GY^2 + G' \sum_{i=1}^3 Y_i'^2 + G_{44} \sum_{j=4}^6 Y_j^2 \right] - \\ - \left[GQYP^2 + G'Q' \sum_{i=1}^3 Y_i' P_i^2 + 2G_{44} Q_{44} (Y_4 P_2 P_3 + Y_5 P_3 P_1 + Y_6 P_1 P_2) \right] + \\ + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{3} (GQ^2 + 2G'Q'^2) P^4 + 2(-G'Q'^2 + 2G_{44} Q_{44}^2) (P_1^2 P_2^2 + P_2^2 P_3^2 + P_3^2 P_1^2) \right], \quad (22)$$

причем здесь

$$G = B/(1 + Bs), \quad G' = B'/(1 + B's'), \quad G_{44} = B_{44}/(1 + B_{44}s_{44}). \quad (23)$$

Величины коэффициентов B_{ik} выражаются через упругие константы s_{ik}^* , c_{ik}^* изотропной матрицы. Используя результаты [7], найдем

$$B = B_{11} + 2B_{12} = 2/s^{*'} = 2c^{*'}, \\ B' = B_{11} - B_{12} = \frac{4s^{*'} + 3s^{*'}}{2s^{*'}(3s^{*'} + s^{*'})} = \frac{c^{*'}}{2} \frac{3c^{*'} + 4c^{*'}}{c^{*'} + 3c^{*'}}, \quad B_{44} = \frac{1}{2} B'. \quad (24)$$

Выражения (22), (19) определяют, таким образом, термодинамический Z -потенциал кристалла типа титаната бария сферической формы, упруго-зажатого матрицей, и позволяют исследовать его состояние при любых заданных величинах \bar{u}_i , \bar{s}_i . При этом первая квадратная скобка в (22) дает добавку к Φ_0 в (19); вторая — добавку к α , а также квадратичные по P_i анизотропные члены; третья — добавки к β_1 и β_2 . Последние не зависят от Y_i и имеют вид

$$\Delta\beta_1 = 1/3 (GQ^2 + 2G'Q'^2), \quad \Delta\beta_2 = 2G_{44}Q_{44}^2 - G'Q'^2. \quad (25)$$

На основании полученных формул проведем расчет фазового состояния монодоменного кристалла титаната бария, зажатого упругой изотропной матрицей, т. е. вычислим границы устойчивости фаз в зависимости от жесткости матрицы и температуры. Предположим, что при параэлектрическом состоянии кристалла внутренние напряжения отсутствуют; коэффициенты теплового расширения кристалла и матрицы совпадают. Ниже точки сегнетоэлектрического ФП возникают спонтанные деформации кристалла и обусловленные ими внутренние напряжения. Матрицу в целом будем считать ненапряженной, т. е. $\bar{s}_i = 0$, $\bar{u}_i = 0$, и, следовательно, $Y_i = 0$. Тогда Z -потенциал отличается от Φ лишь заменой коэффициентов β_n на $\bar{\beta}_n = \beta_n + \Delta\beta_n$, которые, согласно (23)–(25), зависят от упругих констант матрицы. Форма уравнений состояния и условий устойчивости для каждой из четырех возможных в титанате бария фаз остается той же, что и для свободного кристалла [11]. Для коэффициентов α , β_n , γ_n принимались линейные зависимости от температуры, которые (кроме γ_3) приводятся в [11]; отсюда же брались величины упругих и стрикционных констант. Для коэффициента γ_3 в [12] сделана численная оценка, согласно которой в точке ФП между ромбической и ромбоэдрической фазами (при $T = -90^\circ\text{C}$) $\gamma_3 \approx -5.3 \cdot 10^{10}$ Дж·м⁹·Кл⁻⁶, а производная $\dot{\gamma}_3 = d\gamma_3/dT$ оценивается вели-

чиной $(4 \pm 2) \cdot 10^8$ Дж·м⁹·Кл⁻⁶·К⁻¹. Ниже для расчетов бралось значение $\dot{\gamma}_3 = 4 \cdot 10^8$.

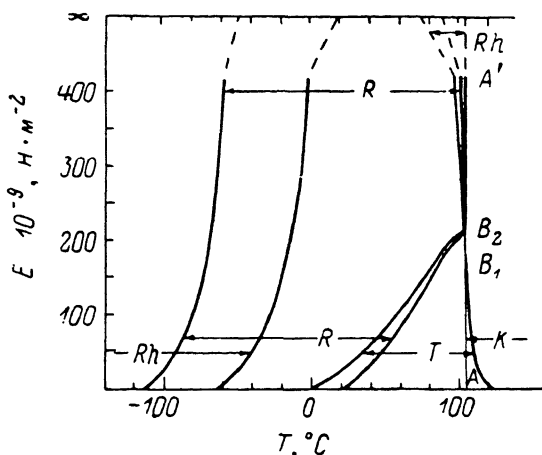


Рис. 1. Фазовая диаграмма для сферического кристаллита BaTiO₃, упруго зажато матрицей с модулем Юнга E .

Коэффициент Пуассона $\nu = 0.35$. Вверху показаны предельные значения границ устойчивости фаз при $E \rightarrow \infty$.

В качестве упругих характеристик матрицы при расчетах использовались модуль Юнга $E = 1/s_{11}^*$ и коэффициент Пуассона $\nu = -s_{12}^*/s_{11}^*$. Рассчитывались фазовые диаграммы в координатах (T, E) при фиксированных значениях ν . Расчеты показали, что варьирование величины ν (от 0 до 1/2) приводит лишь к незначительным смещениям границ устойчивости фаз (на несколько процентов).

На рис. 1 приводится фазовая диаграмма, рассчитанная для $\nu = 0.35$ (это значение характерно для сегнетокерамики типа BaTiO₃). На ней показаны области устойчивости параэлектрической кубической (К) и сегнетоэлектрических тетрагональной (Т), ромбической (R) и ромбоэдрической (Rh) фаз. Фаза К устойчива при $\alpha > 0$, т. е. правее прямой AA' ($T \approx 105^\circ\text{C}$). На этой прямой расположена точка B_1 ($E \approx 169.7 \cdot 10^9$ Н/м²), в которой $\tilde{\beta}_1 = 0$. Как известно, знак коэффициента $\tilde{\beta}_1$ определяет характер сегнетоэлектрического ФП. Выше точки B_1 $\tilde{\beta}_1 > 0$ и ФП становится переходом 2-го рода. Ниже точки B_1 ширина гистерезисного промежутка — области сосуществования фаз К и Т — растет квадратично с удалением от точки B_1 .

Величина $\tilde{\beta}_2$, положительная для свободного кристалла, изменяет знак в точке B_2 ($E \approx 222.6 \cdot 10^9$ Н/м²). К этой точке сходятся границы всех четырех фаз. Сегнетоэлектрический ФП (2-го рода) в точке B_2 должен идти непосредственно из кубической в ромбическую фазу R. При более жесткой матрице по мере понижения температуры идет ФП 2-го рода из кубической

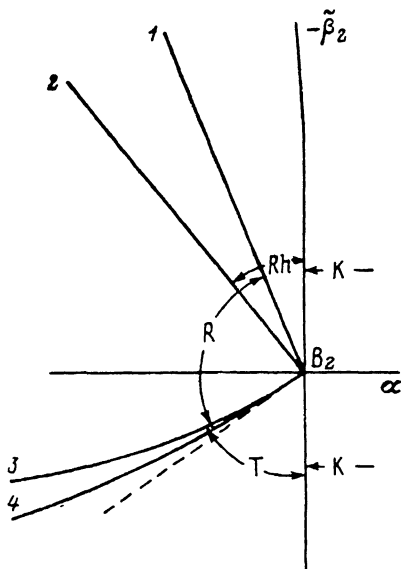


Рис. 2. Фазовая диаграмма в окрестности точки B_2 (при условиях $\tilde{\beta}_1 > 0$, $\gamma_8 > 3\gamma_2$).

$$1 - \tilde{\beta}_2 = (\gamma_3 - \gamma_2) \alpha / 2\tilde{\beta}_1, \quad 2 - \tilde{\beta}_2 = \gamma_8 \alpha / 2\tilde{\beta}_1, \quad 3 - \tilde{\beta}_2 = \gamma_8 \alpha / \tilde{\beta}_1 + \gamma_1 \gamma_2 \alpha^2 / \tilde{\beta}_1^2, \quad 4 - \tilde{\beta}_2 = \gamma_8 \alpha / \tilde{\beta}_1 + \gamma_8 \times (2\gamma_1 + \gamma_2) \alpha^2 / 2\tilde{\beta}_1^2.$$

фазы в ромбоэдрическую, затем переходы 1-го рода в ромбическую и снова в ромбоэдрическую фазу.

Окрестность точки B_2 изображена на рис. 2 в координатах $(\alpha, -\beta_2)$, остальные коэффициенты (β_1 и γ_n) считаются при этом приближенно константами. Границы фаз T и R имеют в точке B_2 общую касательную $\beta_2 = (\gamma_2/\beta_1)\alpha$; гистерезисный промежуток между ними растет квадратично при удалении от точки B_2 . Аналогичный промежуток для перехода $R \leftrightarrow Rh$ при удалении от B_2 растет линейно.

Отметим, что упругое сжатие сужает область существования тетрагональной фазы вплоть до ее полного исчезновения с ростом жесткости матрицы. Точка перехода $T \leftrightarrow R$ смещается в область более высоких температур. При модуле упругости $E \approx 54 \cdot 10^9$ Н/м², соответствующем реальной (мелкозернистой) керамике $BaTiO_3$, согласно полученной диаграмме, при комнатной температуре должна была бы существовать ромбическая фаза. Однако следует учесть, что величина внутренних напряжений существенно снижается благодаря доменизации кристаллитов, корреляции между направлениями осей поляризации соседних кристаллитов, а также существованию пор. Тем не менее следы ромбической фазы обнаруживаются и выше комнатной температуры вплоть до 45 °С [13].

Приложение изложенной методики к решению самосогласованной задачи о расчете свойств керамики с учетом доменизации кристаллитов является предметом последующей работы.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Marutake M. // J. Phys. Soc. Jap. 1956. V. 11. N 8. P. 807—814.
- [2] Барьяхтар В. Г., Витебский И. М., Яблонский Д. А. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 5. С. 1448—1455.
- [3] Турик А. В., Чернобабов А. И., Тополов В. Ю. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 9. С. 2839—2841.
- [4] Тополов В. Ю., Турик А. В., Чернобабов А. И. // Деп. в ВИНТИ, 1986. № 5934-В86.
- [5] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. 583 с.
- [6] Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П. Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1975. 680 с.
- [7] Эшелби Дж. Континуальная теория дислокаций. М.: ИЛ. 1963.
- [8] Kneer G. // Phys. St. Sol. 1965. V. 9. N 3. P. 825—838.
- [9] Kinoshita N., Mura T. // Phys. St. Sol. (a). 1971. V. 5. N 3. P. 759—768.
- [10] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 620 с.
- [11] Холоденко Л. П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Рига: Зинатне, 1971. 227 с.
- [12] Пикалев Э. М. // Автореф. канд. дис. Ростов н/Д, РГУ, 1982. 209 с.
- [13] Дудкевич В. П., Фесенко Е. Г. Физика сегнетоэлектрических пленок. Ростов н/Д, РГУ, 1979. 190 с.

Ростовский-на-Дону
государственный университет
НИИФ
Ростов-на-Дону

Поступило в Редакцию
13 марта 1989 г.
В окончательной редакции
13 июня 1989 г.