

06,11

О механизме повышения температуры фазового перехода в сегнетоактивных нанокompозитах

© В.Н. Нечаев¹, А.В. Висковатых^{2,¶}

¹ Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

² Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия

¶ E-mail: ostrogvisk@mail.ru

(Поступила в Редакцию 14 декабря 2015 г.
В окончательной редакции 20 мая 2016 г.)

Путем численного анализа нелинейной системы уравнений показано, что в нанокompозите сегнетоэлектрик–диэлектрик возможно повышение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода при наличии переходного слоя на границе сегнетоэлектрик–диэлектрик. Исследованы распределение параметра порядка в сегнетоэлектрической частице и влияние толщины переходного слоя на температуру Кюри композита.

Значительно возросшая в последние годы интенсивность исследований нанокompозиционных материалов обусловлена, с одной стороны, широким применением их в различных областях техники, в электронике, оптике, медицине и т. д. вследствие возможности целенаправленного формирования интегральных свойств композитов в процессе их получения путем варьирования размеров, формы и других параметров входящих в их состав компонентов [1,2]. С другой стороны, важен фундаментальный аспект, связанный с физикой наноразмерных частиц. Для сегнетоактивных композитов основными изучаемыми свойствами являются температура фазового перехода в сегнетоактивной компоненте и их диэлектрическая проницаемость. Имеющиеся экспериментальные данные по этому вопросу зачастую противоречивы, отсутствует также единое мнение относительно формирования свойств сегнетоактивных наносистем и ведущих механизмов, их определяющих. Так, рядом авторов [3,4] наблюдалось уменьшение температуры фазового перехода в композиционных материалах с наноразмерными включениями по сравнению с температурой массивного сегнетоэлектрика. В то же время эксперимент [5] показал заметное повышение температуры Кюри композитов с внедренными частицами KN_2PO_4 и, наоборот, ее понижение для композитов с частицами CsH_2PO_4 при уменьшении их диаметра. Авторы [6] сообщают о повышении температуры фазового перехода системы триглицинсульфат (ТГС)– Al_2O_3 по сравнению с наблюдаемой для массивного кристалла ТГС. Такое несколько неожиданное поведение исследуемой системы, авторы [6] связывают с появлением новых взаимодействий химической природы на границе сегнетоэлектрика и диэлектрической матрицы либо с трансформацией существующих связей в сегнетоэлектрическом кристалле вблизи границы раздела компонентов. Оценки толщины трансформированного слоя в работе не проводилось, но логично предположить, что она должна составлять величину порядка нескольких межатомных расстояний.

В работе [7] рассмотрен частный случай бесконечно малой толщины переходного трансформированного слоя, а также его учет через поверхностную составляющую термодинамического потенциала рассматриваемой композиционной системы сегнетоэлектрик–диэлектрик.

Целью настоящей работы является исследование влияния трансформированного слоя сегнетоэлектрика конечной толщины на границе с диэлектрической матрицей на повышение температуры фазового перехода нанокompозиционного сегнетоактивного материала.

В качестве объекта исследования выбрана нанокompозиционная система, структурно-функциональной единицей которой является куб с ребром L из диэлектрического материала (SiO_2) и расположенным в его центре сегнетоэлектрическим выделением (ТГС) в форме эллипсоида вращения с полуосями a и b ($b > a$). Предположим, что между сегнетоэлектриком и матрицей имеется переходный слой толщиной l_s , который вследствие изменения химических связей вблизи границы раздела будет иметь параметры, отличные от параметров сегнетоэлектрической частицы. К числу таких параметров относятся, в частности, температура Кюри, коэффициенты α , β в разложении свободной энергии в духе Ландау.

Пусть сегнетоэлектрическое включение в диэлектрической матрице представляет собой одноосный сегнетоэлектрик с сегнетоактивной осью, совпадающей с полуосью b и параллельной координатной оси Oz . Ребра структурно-функциональной ячейки совпадают с направлением ортов прямоугольной координатной системы. Для сегнетоэлектрической частицы распределение вектора поляризации $\mathbf{P} = \{0, 0, P_z\}$ и напряженности электрического поля $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$ полностью описывается системой уравнений, полученной в результате варьирования термодинамического потенциала системы сегнетоэлектрической частицы–диэлектрической матрицы с учетом диэлектрических полей и поверхностной составляющей термодинамического потенциала [8]. Система

уравнений для P_z и φ имеет вид

$$\begin{cases} -\kappa \Delta P_z - \alpha P_z + \beta P_z^3 = -\frac{\partial \varphi}{\partial z}, & (1) \\ \Delta(\varepsilon_1 \varphi) = 4\pi \frac{\partial P_z}{\partial z}. & (2) \end{cases}$$

Здесь P_z — z -я компонента вектора поляризации P , играющая роль параметра порядка при фазовом переходе, φ — электрический потенциал, ε_1 — вклад в диэлектрическую проницаемость электронной подсистемы включения, α, β — коэффициенты Ландау, $\alpha = \alpha_0(T_0 - T)$, T_0 — температура фазового перехода бесконечного сегнетоэлектрика, $\kappa = c^2$ — корреляционная постоянная, c — межатомное расстояние.

Для переходного слоя толщиной l_s справедлива система уравнений (1), (2) с коэффициентами Ландау $\alpha^{(s)}, \beta$; $\alpha^{(s)} = \alpha_0(T_0^{(s)} - T)$, $T_0^{(s)}$ — температура фазового перехода сегнетоэлектрика в переходном слое.

Для диэлектрической матрицы справедливо уравнение Лапласа

$$\Delta(\varepsilon_2 \varphi) = 0, \quad (3)$$

где ε_2 — диэлектрическая проницаемость матрицы.

Граничные условия к уравнениям (1)–(3) на поверхности Γ между переходным слоем и матрицей и на поверхности $\Gamma^{(s)}$ между сегнетоэлектриком и переходным слоем имеют вид

$$\left(\frac{\partial P_z}{\partial \mathbf{n}} - \frac{1}{s} P_z \right) \Big|_{\Gamma, \Gamma^{(s)}} = 0, \quad (4)$$

$$\varphi^{EF} \Big|_{\Gamma, \Gamma^{(s)}} = \varphi^{DE} \Big|_{\Gamma, \Gamma^{(s)}}, \quad (5)$$

$$\varepsilon_2 \frac{\partial \varphi^{DE}}{\partial \mathbf{n}} \Big|_{\Gamma, \Gamma^{(s)}} = \left(\varepsilon_1 \frac{\partial \varphi^{FE}}{\partial \mathbf{n}} - 4\pi \mathbf{Pn} \right) \Big|_{\Gamma, \Gamma^{(s)}}, \quad (6)$$

где s — параметр, характеризующий взаимодействие сегнетоэлектрической частицы с матрицей, \mathbf{n} — единичный вектор внешней нормали к поверхности Γ .

На внешних границах структурной ячейки композита рассматривались нулевые условия Дирихле для параметра порядка и для электрического потенциала.

Нелинейная краевая задача (1)–(6) решена численно методом конечных элементов в пакете прикладных программ Comsol Multiphysics со следующими параметрами для сегнетоэлектрического включения (ТГС) и матрицы: $T_0 = 322$ К, $T_0^{(s)} = 330$ К, $\varepsilon_1 = 5$, $\varepsilon_2 = 15$, $a = 9$ нм, $b = 45$ нм, $L = 150$ нм. Параметр s в (4) рассматривался в виде $s \rightarrow \infty$, что соответствует граничному условию Неймана для параметра порядка при фазовом переходе и отражает минимальное влияние матрицы на формирование полярной фазы в сегнетоэлектрической наночастице. Получены профили распределения поляризации в структурно-функциональной единице композиционного материала (рис. 1). На рис. 2 показаны зависимости температуры фазового перехода рассматриваемой нанокompозитной структуры от толщины переходного слоя,

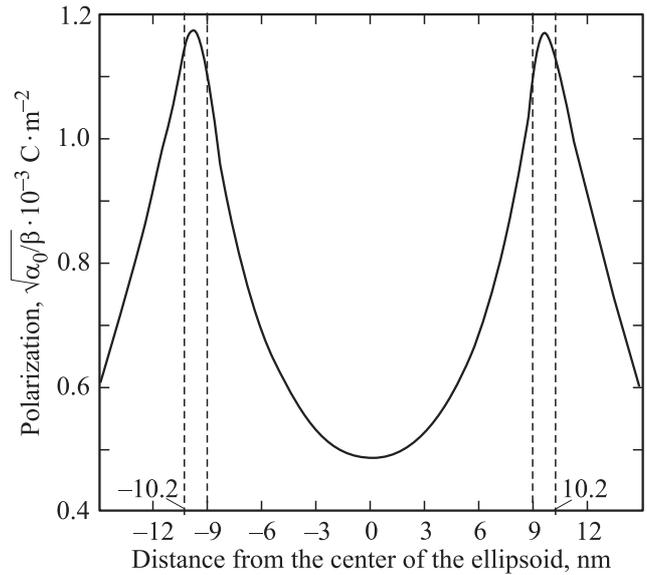


Рис. 1. Профиль распределения поляризации вдоль малой оси сегнетоэлектрического эллипсоида при $T = 324$ К, $a = 9$ нм, $b = 45$ нм, $d = 1.2$ нм.

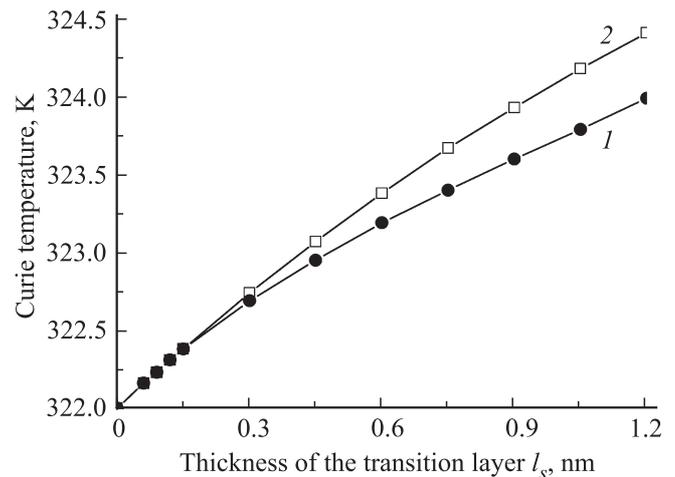


Рис. 2. Зависимость температуры фазового перехода сегнетоэлектрической частицы ($a = 9$ нм, $b = 45$ нм) от толщины переходного слоя l_s в рамках моделей с переходным слоем конечной толщины (1) и со слоем бесконечно малой толщины (2).

полученные в рамках модели с переходным слоем конечной толщины, в сравнении с результатами для бесконечно тонкого слоя. Как видно из полученных результатов, температура фазового перехода системы оказывается выше при наличии переходного трансформированного слоя по сравнению с соответствующей температурой объемного сегнетоэлектрика. Естественно, что величина смещения температуры фазового перехода зависит от толщины l_s трансформированного слоя и температуры Кюри этого слоя $T_0^{(s)}$. Как видно из результатов (рис. 1, 2), при повышении температуры Кюри в пере-

ходном слое (на 8 К) при толщине слоя $l_s = 1.2$ nm, что соответствует четырем межатомным расстояниям, температура фазового перехода композита увеличилась на 2 К относительно температуры Кюри бесконечного сегнетоэлектрика. При увеличении толщины переходного слоя температурный интервал существования полярной фазы увеличивается, очевидно асимптотически приближаясь к температуре фазового перехода трансформированного слоя.

Следует отметить, что при уменьшении параметра s в (4) наблюдаемое повышение температуры Кюри будет проявляться слабее из-за влияния на параметр порядка со стороны матрицы. В общем случае влияние граничных условий на температуру Кюри сегнетоактивных наносистем рассмотрено в предыдущих работах [1,2,8].

Зависимость температуры Кюри в рамках бесконечно тонкого переходного слоя получена в рамках модели [7], согласно которой граничные условия для поляризации имеют вид

$$\left(\kappa \frac{\partial P_z}{\partial \mathbf{n}} - \alpha_s P_z + \beta_s P_z^3 \right) \Big|_{\Gamma} = 0, \quad (7)$$

где $\alpha_s = \alpha_0 (T_0^{(s)} - T) l_s$, $\beta_s = \beta l_s$ — коэффициенты разложения термодинамического потенциала переходного слоя бесконечно малой толщины l_s в духе Ландау, $T_0^{(s)}$ — температура Кюри поверхностного слоя.

Толщина поверхностного слоя l_s выражается через известные параметры [9]:

$$l_s = \frac{1}{\varsigma} \frac{\xi^2}{\delta}, \quad (8)$$

где $\xi = \sqrt{2\kappa/\alpha}$ — корреляционная длина, $\delta = \kappa/\alpha_s$ — длина экстраполяциии, ς — коэффициент, учитывающий форму частицы.

При толщине переходного слоя $l_s \leq 0.15$ nm результаты, полученные в рамках моделей с переходным слоем конечной толщины и с переходным слоем сегнетоэлектрика бесконечно малой толщины, хорошо согласуются. При увеличении толщины переходного трансформированного слоя сегнетоэлектрика температура фазового перехода, определенная в рамках модели с переходным слоем бесконечно малой толщины, оказывается несколько выше соответствующей температуры, полученной в рамках модели со слоем конечной толщины. По мере роста l_s это различие увеличивается.

Среди других обсуждаемых в литературе факторов, способствующих расширению области существования полярной фазы в композите, следует отметить влияние электрического взаимодействия сегнетоэлектрических выделений [10,11] на температуру фазового перехода. При этом в [10] сегнетоэлектрические выделения рассматривались как полярные наночастицы, а в [11] они моделировались электрическими точечными диполями. В работе [12] было показано, что влияние всестороннего сжатия со стороны матрицы, возникающее в результате

различных коэффициентов температурного расширения компонентов композита, при определенных условиях также способствует повышению температуры Кюри. При анализе экспериментальных данных, естественно, все перечисленные механизмы, включая рассмотренный в настоящей работе, должны приниматься во внимание.

Список литературы

- [1] В.Н. Нечаев, А.В. Шуба, А.В. Висковатых. Изв. РАН. Сер. физ. **74**, 1273 (2010).
- [2] В.Н. Нечаев, А.В. Висковатых. Вестн. ВГТУ **7**, 12.1, 54 (2011).
- [3] О.А. Карасва, Л.Н. Коротков, А.А. Набережнов, Е. Rysiekiewicz-Pasek. ФТТ **51**, 1304 (2009).
- [4] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, А.Ю. Гойхман, С. Тен, М.К. Lee, L.J. Chang. ФТТ **55**, 987 (2013).
- [5] Л.Н. Коротков, В.А. Тарнавич, Т.Н. Короткова, Р.Р. Левицкий, С.И. Сороков, А.С. Вдович. В сб.: Тез. докл. XIX Всерос. конф. по физике сегнетоэлектриков. М. (2011). С. 111.
- [6] Н.Г. Поправко, Ю.С. Тучина. Вестн. ТГТУ **18**, 731 (2012).
- [7] В.Н. Нечаев, А.В. Шуба. ФТТ **56**, 949 (2014).
- [8] В.Н. Нечаев, А.В. Шуба, А.В. Висковатых. В сб.: Материалы VI Междунар. семинара „Физико-математическое моделирование систем“. ВГТУ, Воронеж (2009). Т. 1. С. 38.
- [9] В.Н. Нечаев, А.В. Шуба, А.В. Висковатых. Изв. вузов. Физика **58**, 114 (2015).
- [10] В.Н. Нечаев, А.В. Висковатых. В сб.: Материалы VII Междунар. семинара „Физико-математическое моделирование систем“. ВГТУ, Воронеж (2011). Т. 3. С. 15.
- [11] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Ю.А. Шацкая, А.Ю. Милинский, М.И. Самойлович, D. Michel, C. Tien. ФТТ **53**, 1146 (2011).
- [12] В.Н. Нечаев, А.В. Висковатых. ФТТ **56**, 1930 (2014).