

06,11

## Влияние температурных напряжений на температуру фазового перехода в нанокompозите сегнетоэлектрик–диэлектрик

© В.Н. Нечаев<sup>1</sup>, А.В. Висковатых<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия,

<sup>2</sup> Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия

E-mail: ostrovisk@mail.ru

(Поступила в Редакцию 25 марта 2014 г.)

Найден механизм повышения температуры фазового перехода композита сегнетоэлектрик–диэлектрик выше соответствующей температуры однородного безграничного сегнетоэлектрика. Возникновение значительных температурных напряжений в композиционном материале, вызванное различием тепловых и упругих характеристик его компонентов, через электрострикционную связь оказывает влияние на поляризованное состояние сегнетоэлектрического компонента и может привести к повышению температуры фазового перехода композита.

Зависимость сегнетоэлектрических свойств от гидростатического давления обнаружена и исследована достаточно давно. Результаты этих исследований обобщены в известных монографиях [1–3], где, в частности, отмечается, что температура фазового перехода  $T_C$  линейно зависит от гидростатического давления  $p$ , в то время как константа Кюри–Вейсса практически не зависит от  $p$ . Производная  $dT_C/dp$  для разных материалов может иметь разный знак и по абсолютной величине меняется от  $1.4 \cdot 10^{-8}$  до  $37 \cdot 10^{-8} \text{ K} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$ . В более поздней работе [4] аналогичные результаты получены для фторсиликатов и фтортитанатов. Источники напряжений в сегнетоэлектрическом кристалле могут быть как внешними, так и внутренними. В композитных материалах отдельные его компоненты имеют различные коэффициенты  $\alpha$  теплового расширения и разную их температурную зависимость. Такая ситуация наблюдается во всех наиболее часто исследуемых системах:  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ , в матрице  $\text{SiO}_2$  [5],  $\text{NaNO}_2$  в  $\text{SiO}_2$  [6], сегнетова соль в  $\text{SiO}_2$  [7], сегнетова соль в порах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [8], триглицинсульфат в опаловой матрице и матрице SBA-15 [9],  $\text{P}(\text{VDF}_{60}/\text{Tr}_{40})$  в матрице  $\text{SiO}_2$  [10],  $\text{NaNO}_2$  в силикатной матрице MCM-41 [11]. Тогда любые исследования температурного поведения композиционного материала будут сопровождаться возникновением температурных напряжений, учет которых обязателен для получения неискаженной картины представлений о свойствах композита.

В настоящей работе проведен расчет температурных напряжений, возникающих вследствие различия тепловых характеристик компонентов в нанокompозитном материале сегнетоэлектрик–диэлектрик, и определено смещение температуры фазового перехода связанное с ними. В отличие от массивного образца, где влияние температурных напряжений свелось бы в основном к гидростатическому давлению, в этом случае также важно пространственное распределение напряжений.

В результате фазовый переход в сегнетоэлектрическом включении будет происходить в неоднородных условиях. Предварительный расчет этого эффекта сделан в работе [12].

Пусть в диэлектрической матрице находятся сегнетоэлектрические включения. Упругие свойства матрицы характеризуются коэффициентами Ламэ  $\lambda^{\text{DE}}$ ,  $\mu^{\text{DE}}$  упругие свойства сегнетоэлектрика —  $\lambda^{\text{FE}}$ ,  $\mu^{\text{FE}}$ . Коэффициенты теплового расширения матрицы и включения равны  $\alpha_{\text{DE}}$  и  $\alpha_{\text{FE}}$  соответственно. Нагрев (или охлаждение) такого композиционного материала — как однородный, так и неоднородный — обязательно сопровождается неоднородным тепловым расширением, вызывающим тепловые или температурные напряжения в композите. Далее для определенности будем рассматривать нагревание образца. При квазистатическом нагревании композита от температуры  $T_0$  до  $T$  без дополнительного упругого деформирования, согласно закону Дюгамеля–Неймана, в составляющих его компонентах возникают напряжения  $\sigma_{ij}$

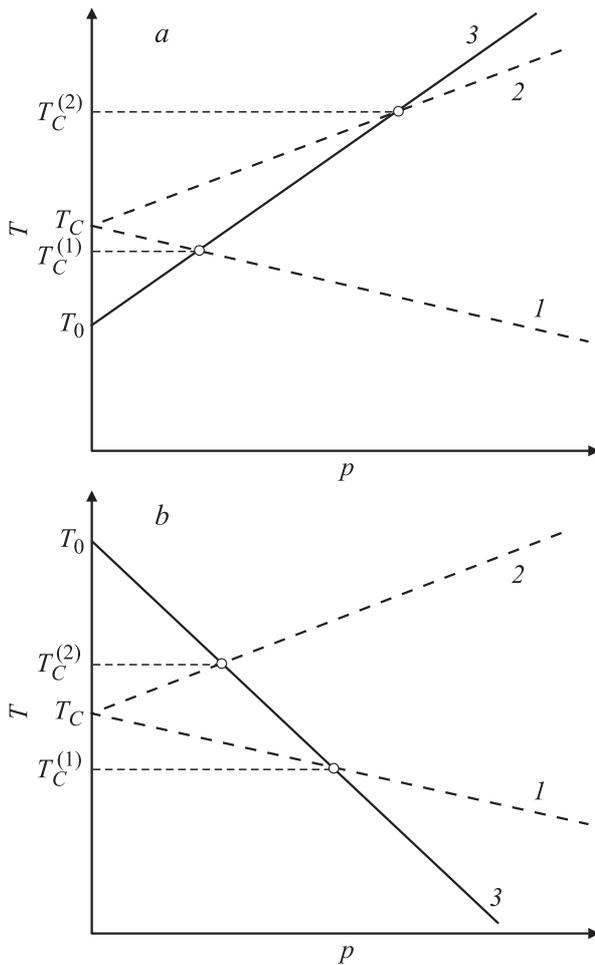
$$\sigma_{ij}^{\text{DE}} = -(3\lambda^{\text{DE}} + 2\mu^{\text{DE}})\alpha_{\text{DE}}(T - T_0)\delta_{ij}, \quad (1)$$

$$\sigma_{ij}^{\text{FE}} = -(3\lambda^{\text{FE}} + 2\mu^{\text{FE}})\alpha_{\text{FE}}(T - T_0)\delta_{ij}, \quad (2)$$

где  $T_0$  — температура, при которой композит находится в ненапряженном состоянии (температура синтеза композита),  $\delta_{ij}$  — символ Кронекера. Эти напряжения различаются по величине вследствие различия тепловых и упругих свойств компонентов. В результате на поверхности раздела фаз возникает скачок напряжения

$$\begin{aligned} \Delta\sigma_{ij} &= -p\delta_{ij} \\ &= \left[ (3\lambda^{\text{DE}} + 2\mu^{\text{DE}})\alpha_{\text{DE}} - (3\lambda^{\text{FE}} + 2\mu^{\text{FE}})\alpha_{\text{FE}} \right] (T - T_0)\delta_{ij} \\ &= -\gamma(T - T_0)\delta_{ij}, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $p$  — давление всестороннего сжатия. Будем считать, что  $p > 0$ , т.е. сегнетоэлектрическое включение



**Рис. 1.** Зависимость температуры фазового перехода  $T_C$  сегнетоэлектрической частицы от величины давления всестороннего сжатия  $p = \gamma(T - T_0)$  для сегнетоэлектрика с разным знаком барического коэффициента  $dT_C/dp$  для случаев  $T < T_C$  (a) и  $T_0 > T_C$  (b). 1 —  $dT_C/dp < 0$ , 2 —  $dT_C/dp > 0$ , 3 —  $T = p/\gamma + T_0$ .

испытывает именно всестороннее сжатие. Если набор материальных констант  $\lambda^{DE}, \mu^{DE}, \lambda^{FE}, \mu^{FE}, \alpha_{DE}$  и  $\alpha_{FE}$  композита таков, что  $p < 0$ , то следует рассматривать не нагревание, а охлаждение композиционного материала. Напряженное состояние композита, вызываемое этим скачком, через электрострикционную связь будет оказывать влияние на состояние сегнетоэлектрического включения и фазовый переход в нем.

Схематично влияние давления всестороннего сжатия, обусловленное температурными напряжениями, на температуру фазового перехода сегнетоэлектрического включения показано на рис. 1. Точка пересечения прямых есть точка фазового перехода при наличии температурных напряжений. Повышение температуры перехода будет происходить, если  $dT_C/dp > 0$ , только в двух случаях:

$$1/\gamma > dT_C/dp \text{ и } T_0 < T_C, \tag{4}$$

$$1/\gamma > dT_C/dp \text{ и } T_0 > T_C. \tag{5}$$

Естественно, что величина смещения  $\Delta T_C$  зависит от величины  $\gamma$ , увеличиваясь с ростом  $\gamma$ . При невыполнении первого неравенства в условиях (4), (5) фазовый переход не происходит. Если  $\gamma \rightarrow 0$ , то  $T_C \rightarrow T_0$  в обоих случаях на рис. 1.

Пространственное распределение поля напряжений  $\sigma_{ik}$  описывается связанной системой уравнений [13]

$$\begin{aligned} & \frac{1}{E} \left( \delta_{ik} \Delta \delta_{ll} - \frac{\partial^2 \sigma_{ll}}{\partial x_i \partial x_k} \right) - \frac{1+\nu}{E} \Delta \sigma_{ik} + (q_1 + 2q_2) \\ & \times \left( \delta_{ik} \Delta (P_l^2) - \frac{\partial^2 (P_l^2)}{\partial x_i \partial x_k} \right) + 2q_2 \left( \frac{\partial^2 (P_n P_k)}{\partial x_i \partial x_n} + \frac{\partial^2 (P_n P_l)}{\partial x_k \partial x_n} \right. \\ & \left. - \delta_{ik} \frac{\partial^2 (P_n P_m)}{\partial x_m \partial x_n} + \Delta (P_i P_k) \right) = 0, \end{aligned} \tag{6}$$

где  $E$  и  $\nu$  — соответственно модуль Юнга и коэффициент Пуассона материала, связанные с коэффициентами Ламэ следующими соотношениями:

$$\lambda = \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-\nu)}, \quad \mu = \frac{E}{2(1+\nu)}, \tag{7}$$

$q_1, q_2$  — отличные от нуля компоненты тензора электрострикционных коэффициентов  $q_{iklm}$  в изотропной среде,  $\Delta$  — оператор Лапласа в декартовой системе координат.

Уравнение для  $z$ -компоненты вектора поляризации  $\mathbf{P}$

$$-\kappa \Delta P_z - \alpha P_z + \beta P_z^3 + \frac{\partial \varphi}{\partial z} - 2q_1 \sigma_{ll} P_z - 4q_2 \sigma_{33} P_z = 0, \tag{8}$$

где  $\kappa$  — корреляционная постоянная,  $\alpha, \beta$  — коэффициенты в разложении термодинамического потенциала сегнетоэлектрического кристалла по степеням поляризации,  $\varphi$  — электрический потенциал, обусловленный пространственным распределением зарядов в сегнетоэлектрической частице.

Уравнение для электрического потенциала  $\varphi$

$$\Delta \varphi - \frac{4\pi}{\varepsilon} \frac{\partial P_z}{\partial z} = 0, \tag{9}$$

где  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость материала.

Система уравнений (7)–(9) описывает распределение связанных физических полей в сегнетоэлектрическом включении. При ее записи предполагалось, что сегнетоэлектрик одноосный с вектором спонтанной поляризации  $\mathbf{P}$ , направленным вдоль координатной оси  $Oz$ , т.е.  $\mathbf{P} = \{0, 0, P_z\}$ , а также, что сегнетоэлектрик не является пьезоэлектриком в парафазе.

Для диэлектрической матрицы в выписанной системе уравнений достаточно положить  $P_z = 0$ .

Система уравнений (7)–(9) достаточно сложна даже для численного анализа. Для ее упрощения естественно предположить, что ввиду малости электрострикционных коэффициентов влиянием поляризации на упругие напряжения можно пренебречь, развязав тем самым уравнения (7) и уравнения (8), (9). Далее, если предположить, что  $q_1 \ll q_2$ , система из шести уравнений

теории упругости сведется к одному уравнению для давления всестороннего сжатия  $p = -\sigma_{11}/3$ .

Итак, система уравнений (7)–(9) для сегнетоэлектрической частицы имеет вид

$$-\kappa \Delta P_z = \alpha P_z + \beta P_z^3 + \frac{\partial \varphi}{\partial z} + 6q_1 p P_z = 0, \quad (10)$$

$$\Delta \varphi - \frac{4\pi}{\varphi} \frac{\partial P_z}{\partial z} = 0, \quad (11)$$

$$\Delta p = 0. \quad (12)$$

Для диэлектрической матрицы решаем только уравнения (11) и (12), полагая  $P_z = 0$ .

Системы уравнений решены со следующими граничными условиями:

на границе  $\Gamma$  между сегнетоэлектриком и диэлектрической матрицей

$$P_z|_{\Gamma} = 0, \quad p|_{\Gamma} = (3\lambda + 2\mu)(\alpha_{FE} - \alpha_{DE})(T - T_0),$$

$$\left. \frac{d\varphi^{FE}}{dn} \right|_{\Gamma} = \left. \frac{d\varphi^{DE}}{dn} \right|_{\Gamma}, \quad (13)$$

на внешней границе  $\Gamma_1$  диэлектрической матрицы

$$P_z|_{\Gamma_1}, \quad p|_{\Gamma_1} = 0, \quad \varphi|_{\Gamma_1} = 0. \quad (14)$$

Пусть имеется диэлектрическая матрица с сегнетоэлектрическим включением эллиптической формы. Декартову систему координат выберем таким образом, чтобы ось  $Oz$  была направлена вдоль большой полуоси  $b$  сегнетоэлектрического эллипсоида.

Решая краевую задачу (10)–(14) для композита численным методом с помощью пакета прикладных программ Comsol Multiphysics, получаем зависимость температуры фазового перехода сегнетоэлектрической частицы от давления всестороннего сжатия, размера и формы включения (рис. 2, 3). Как видно из этих рисунков, зависимость температуры перехода сегнетоэлектрического компонента композита в анализируемом интервале давлений имеет линейный характер. Величина давления рассчитывается для заданных температур  $T$  и  $T_0$  и материальных констант матрицы и включения по формуле (3). При известных размерах и форме включений температуре фазового перехода будет отвечать соответствующая точка на кривой. Для численного расчета использованы параметры кристалла триглицинсульфата:  $T_0 = 322$  К,  $\alpha_0 = 3.52 \cdot 10^7$  м · F<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>,  $\beta = 1.02 \cdot 10^{14}$  м<sup>5</sup> · F<sup>-1</sup> · C<sup>-2</sup>. Малая и большая полуоси эллипсоида принимались равными 3 и 15, 5 и 25, 3 и 9 нм соответственно. Значения диэлектрической проницаемости матрицы и включения выбраны равными 50 и 100 соответственно. При отсутствии температурных напряжений вследствие размерных эффектов, а также зависимости от формы происходит понижение температуры перехода сегнетоэлектрического включения от нескольких градусов до нескольких десятков градусов [14–16]. При учете температурных напряжений

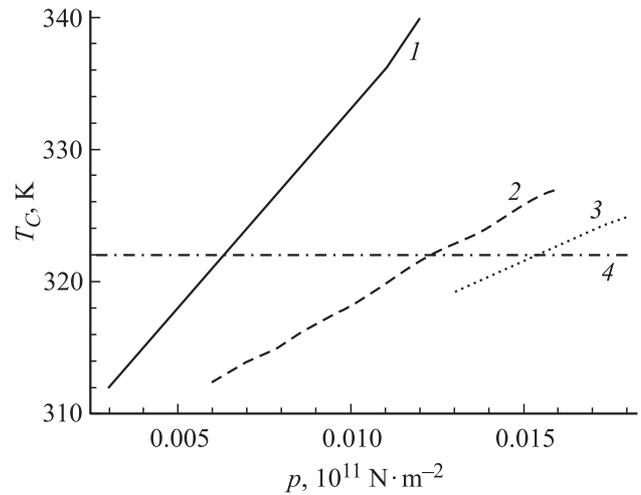


Рис. 2. Зависимость температуры фазового перехода  $T_C$  сегнетоэлектрической частицы от величины давления всестороннего сжатия  $p$  при различных значениях коэффициента электрострикции  $q_1 = 0.18$  (1),  $0.09$  (2) и  $0.072$  м<sup>4</sup> · C<sup>-2</sup> (3). 4 —  $T_{C\infty} = 322$  К.

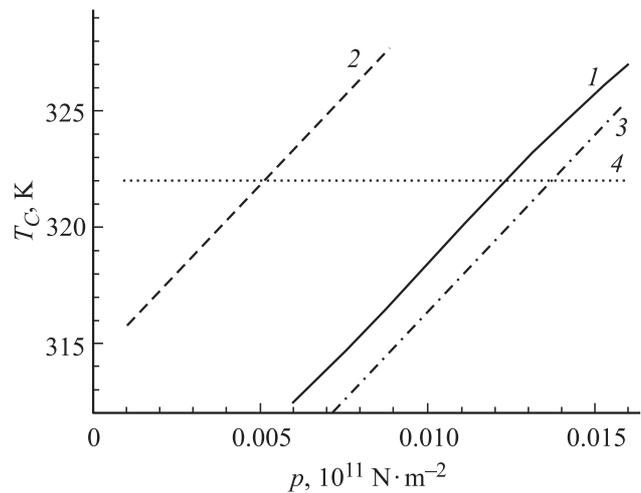
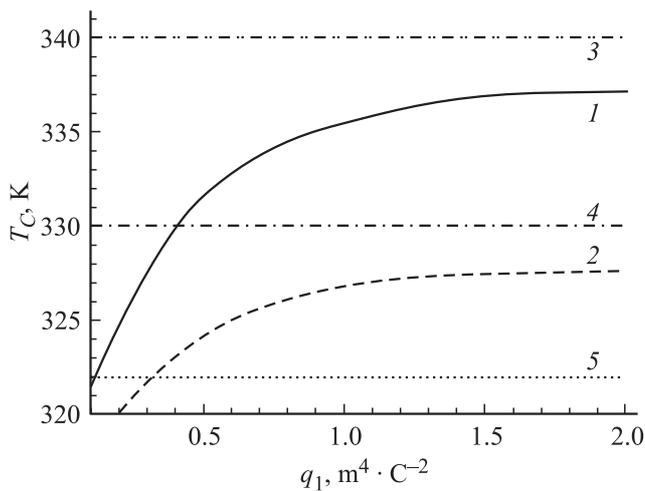


Рис. 3. Влияние размера и формы сегнетоэлектрической частицы на температуру ее фазового перехода  $T_C$  в условиях всестороннего сжатия давлением  $p$  при  $q_1 = 0.18$  м<sup>4</sup> · C<sup>-2</sup>.  $a$  и  $b$ , нм: 1 — 3 и 15, 2 — 5 и 25, 3 — 3 и 9. 4 —  $T_{C\infty} = 322$  К.

температура фазового перехода сегнетоэлектрического включения приближается к температуре перехода в объемном сегнетоэлектрике, а при достижении давлением некоего критического значения, зависящего от параметров материала, может превышать ее (рис. 2, 3). Максимальное превышение, конечно, для каждого композита свое и может составлять градусы и более.

На рис. 4 приведена зависимость температуры фазового перехода от величины коэффициента электрострикции  $q_1$  для двух случаев, соответствующих разным температурам  $T_0$ , с целью более глубокого понимания роли температурных напряжений. Нелинейный характер зависимости температуры фазового перехода как функ-



**Рис. 4.** Зависимость температуры  $T_C$  сегнетоэлектрической частицы от величины коэффициента электрострикции  $q_1$ . 1 —  $T_C(q_1)_{T_0=340\text{ К}}$ , 2 —  $T_C(q_1)_{T_0=330\text{ К}}$ , 3 —  $T_0 = 340\text{ К}$ , 4 —  $T_0 = -330\text{ К}$ , 5 —  $T_{C\infty} = 322\text{ К}$ .

ции коэффициента электрострикции  $q_1$  свидетельствует о важности существенно неоднородного распределения напряжений в материале. В отличие от однородного макроскопического образца в этом случае эффект влияния электрострикции не сводится к простой перенормировке коэффициента  $\alpha$  в разложении Ландау свободной энергии. Как видно из полученных зависимостей, при увеличении коэффициента электрострикции температура перехода растет, асимптотически приближаясь к температуре  $T_0$ . Для случая  $T_0 = 330\text{ К}$  температура перехода сегнетоэлектрической частицы становится выше соответствующей температуры объемного кристалла при  $q_1 \sim 0.33\text{ м}^4 \cdot \text{С}^{-2}$ . В случае  $T_0 = 340\text{ К}$  температура фазового перехода композита превышает ее уже при  $q_1 \sim 0.13\text{ м}^4 \cdot \text{С}^{-2}$ .

Подводя итог рассмотрению, заключаем, что температура фазового перехода сегнетоэлектрического компонента может значительно изменяться при учете температурных напряжений. Знак отклонения температуры фазового перехода зависит от конкретных материальных констант композиционного материала, а именно  $\lambda^{\text{DE}}$ ,  $\mu^{\text{DE}}$ ,  $\lambda^{\text{FE}}$ ,  $\mu^{\text{FE}}$ ,  $\alpha_{\text{DE}}$ ,  $\alpha_{\text{FE}}$ ,  $q_{iklm}$ , а также от технологических режимов получения композита. При подходящем сочетании указанных параметров температура сегнетоэлектрического фазового перехода в композите будет выше, что наблюдалось в экспериментальных работах. Повышение температуры фазового перехода частиц триглицинсульфата, находящихся в силикатной матрице SBA-15, составляет 4–5 К относительно монокристалла, того же кристалла в опаловой матрице — 1–2 К [9], в матрице  $\text{SiO}_2$  — около 50 К, в матрице  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 30–35 К [17]. Другой возможный механизм повышения обсуждается в работе [18].

Заметим, что рассмотренный механизм может также вносить вклад в размытие фазового перехода твердых

растворов со структурой перовскита [19,20], а также других типов материалов, обладающих релаксорными свойствами.

## Список литературы

- [1] 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.
- [2] Ф. Иона, Д. Ширане. Сегнетоэлектрические кристаллы. Мир, М. (1965). 555 с.
- [3] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 736 с.
- [4] М.В. Горев, И.Н. Флеров, К.С. Александров. ФТТ **33**, 2210 (1991).
- [5] Л.Н. Коротков, В.А. Тарнавич, Т.Н. Короткова, Р.Р. Левицкий, С.И. Сороков, А.С. Вдович. Тез. докл. XIX Всерос. конф. „Физика сегнетоэлектриков“. М. (2011). С. 111.
- [6] M. Kinka, Ju. Banys, A. Naberezhnov. *Ferroelectrics* **348**, 67 (2007).
- [7] E.V. Colla, E.Yu. Koroleva, W.A. Kumzerov, B.N. Savenko, S.B. Vakhrushev. *Ferroelectric Letters* **20**, 143 (1996).
- [8] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Е.В. Стукова, А.Ю. Милинский, С. Тien. ФТТ **52**, 1347 (2010).
- [9] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Ю.А. Шацкая, А.Ю. Милинский, М.И. Самойлович, D. Michel, C. Tien. ФТТ **53**, 1146 (2011).
- [10] О.А. Караева, Л.Н. Коротков, А.А. Набережных, Е. Rysiakiewicz-Pasek. ФТТ **51**, 1304 (2009).
- [11] С.В. Барышников, Е.В. Стукова, Е.В. Чарная, С. Тien, M.K. Lee, W. Bohlmann, D. Michel. ФТТ **48**, 551 (2006).
- [12] О.М. Голицына, С.Н. Дрождин, В.Н. Нечаев, А.В. Висковатых, В.М. Кашкаров, А.Е. Гриднева, В.В. Чернышев. ФТТ **55**, 479 (2013).
- [13] В.Н. Нечаев, А.В. Висковатых. Вестн. ВГТУ **9**, 108 (2013).
- [14] В.Н. Нечаев, А.В. Шуба, А.В. Висковатых. Изв. РАН. Сер. физ. **74**, 1273 (2010).
- [15] В.Н. Нечаев, А.В. Висковатых. Вестн. ВГТУ **7**, 54 (2011).
- [16] В.Н. Нечаев, А.В. Шуба, А.В. Висковатых. *Наукоемкие технологии* **12**, 1, 10 (2011).
- [17] О.В. Рогазинская, С.Д. Миловидова, А.С. Сидоркин, В.В. Чернышев, Н.Г. Бабичева. ФТТ **51**, 1430 (2009).
- [18] В.Н. Нечаев, А.В. Шуба. ФТТ **56**, 949 (2014).
- [19] G.A. Samara. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, R367 (2003).
- [20] L.E. Cross. *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).