

06,11

## Об изменении механизма фазового перехода в сегнетоэлектрическом включении нанокompозита сегнетоэлектрик—диэлектрик в зависимости от его размеров

© 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 6 октября 2014 г.)

Путем численного анализа нелинейной системы уравнений показано, что фазовый переход в сегнетоэлектрическом включении начиная с некоторого размера, зависящего от его формы, происходит в неоднородное „доменоподобное“ состояние. Исследованы структура этого состояния и температурная область его существования. Обсуждаются возможности экспериментального проявления неоднородного состояния; в частности, подробно проанализированы особенности диэлектрической проницаемости таких систем.

Согласно классическим представлениям Ландау и Лифшица [1], температура фазового перехода второго рода рассматривается как точка потери устойчивости высокотемпературной фазы, и фазовый переход в низкотемпературную фазу при ее достижении происходит одновременно во всем образце с установлением однородного распределения параметра порядка. Такая же ситуация предполагается, если при изменении параметра порядка в материале возникают дальнедействующие поля: электрические, упругие, как, например, в сегнетоэлектриках, сегнетоэластиках. В неоднородных материалах, например в образцах с точечными дефектами, происходит сдвиг температуры фазового перехода, пропорциональный концентрации этих дефектов, но в целом картина фазового перехода не меняется [2,3]. В частицах достаточно малых размеров (далее критерий малости обсуждается подробно) или включениях нанокompозитных материалов сдвиг температуры фазового перехода зависит от размеров частицы, ее формы и т.д. [4,5]. Профиль изменения параметра порядка (поляризации) может меняться по объему образца в зависимости от граничных условий, учитывающих взаимодействие частицы с окружением, однако принципиальных изменений в механизме фазового перехода не наблюдается. Существенные изменения возможны при переходе от нано- к мезомасштабу. В работе [6] показано, что при достижении определенного размера фазовый переход во включении происходит сразу в неоднородное состояние, визуально напоминающее доменную структуру или волну несоизмеримой фазы. Подчеркнем, что под неоднородным состоянием в работе понимается не просто состояние с пространственной зависимостью параметра порядка, имеющее место для любых ограниченных образцов, а состояние, в котором параметр порядка меняет знак при изменении координаты вдоль включения. Цель настоящей работы — изучение условий возникновения и

особенностей таких фазовых переходов, а также возможностей проявления их в экспериментально измеряемых характеристиках материалов. Отметим, что фазовый переход в неоднородное состояние с распределением поляризации веерного типа по объему образца в многоосных сегнетоэлектриках рассматривался в работах [7] применительно к объяснению свойств релаксоров.

Рассмотрим сегнетоэлектрическую частицу, находящуюся в диэлектрической матрице. Распределение вектора поляризации  $\mathbf{P} = \{0, 0, P_z\}$  и напряженности электрического поля  $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$  в данном случае полностью описывается системой уравнений, полученной в результате варьирования термодинамического потенциала системы сегнетоэлектрической частицы—диэлектрической матрицы, вывод которой подробно описан в работе [8].

Будем считать, что сегнетоэлектрическое включение в диэлектрической матрице представляет собой одноосный сегнетоэлектрик с сегнетоактивной осью, параллельной координатной оси  $Oz$ . Тогда система уравнений, описывающая его состояние, будет иметь следующий вид:

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

Здесь  $P_z$  —  $z$ -я компонента вектора поляризации  $\mathbf{P}$ , играющая роль параметра порядка при фазовом переходе;  $\varphi$  — электрический потенциал;  $\varepsilon_1$  — вклад в диэлектрическую проницаемость электронной подсистемы включения;  $\alpha, \beta$  — коэффициенты в разложении Ландау термодинамического потенциала сегнетоэлектрического кристалла;  $\alpha = \alpha_0(T_0 - T)$ ;  $T_0$  — температура фазового перехода бесконечного сегнетоэлектрика,  $\kappa$  — корреляционная постоянная,  $E^{\text{ext}}$  — напряженность внешнего электрического поля.

Для диэлектрической матрицы справедливо уравнение Лапласа

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

где  $\varepsilon_2$  — диэлектрическая проницаемость матрицы.

Граничные условия к уравнениям (1)–(3) на границе  $\Gamma$  между сегнетоэлектриком и матрицей имеют вид

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

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

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

Граничные условия на внешних границах композита, имеющего форму куба с ребром  $L$ , рассмотрим в виде

$$\varphi = 0 \text{ — на нижней грани,}$$

$$\varphi = -E^{\text{ext}}L \text{ — на верхней,}$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{n}} = 0 \text{ — на боковых гранях куба.}$$

При записи (4)–(6) использованы следующие обозначения:  $s$  — параметр, характеризующий взаимодействие сегнетоэлектрической частицы с матрицей,  $\mathbf{n}$  — единичный вектор внешней нормали к поверхности  $\Gamma$ . При нахождении температуры фазового перехода напряженность внешнего электрического поля  $E^{\text{ext}}$  в (1) полагалась равной нулю, при определении диэлектрической проницаемости материала  $E^{\text{ext}}$ , естественно, учитывалась.

Нелинейная краевая задача (1)–(6) решалась численно методом конечных элементов в пакете прикладных программ Comsol Multiphysics. Точность расчетов в этом пакете регулируется, и в этом смысле можно говорить о точном решении поставленной задачи. В качестве объекта исследования выбрана система сегнетоэлектрик–диэлектрик, представляющая собой сегнетоэлектрическую частицу триглицинсульфата ( $\alpha_0 = 3.92 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ,  $\beta = 8 \cdot 10^{-10} \text{ units ESU}$ ,  $T_0 = 322 \text{ K}$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ) [9] в форме эллипсоида вращения с полуосями  $a$  и  $b$  ( $b \geq a$ ), помещенную в диэлектрическую матрицу оксида кремния ( $\varepsilon_2 = 4$ ). Коэффициент  $\tau = b/a$  характеризует форму эллипсоида. Корреляционная постоянная  $\kappa = 0.09 \text{ nm}^2$ .

Получены температурные зависимости профиля распределения параметра порядка в направлении, перпендикулярном полярной оси (рис. 1), средней по объему включения поляризации  $\bar{P} = 1/V \cdot \int_V P_z dV$  (где  $V$  — объем включения) и диэлектрической проницаемости системы от температуры (рис. 2), а также зависимости температуры фазового перехода от размеров включения.

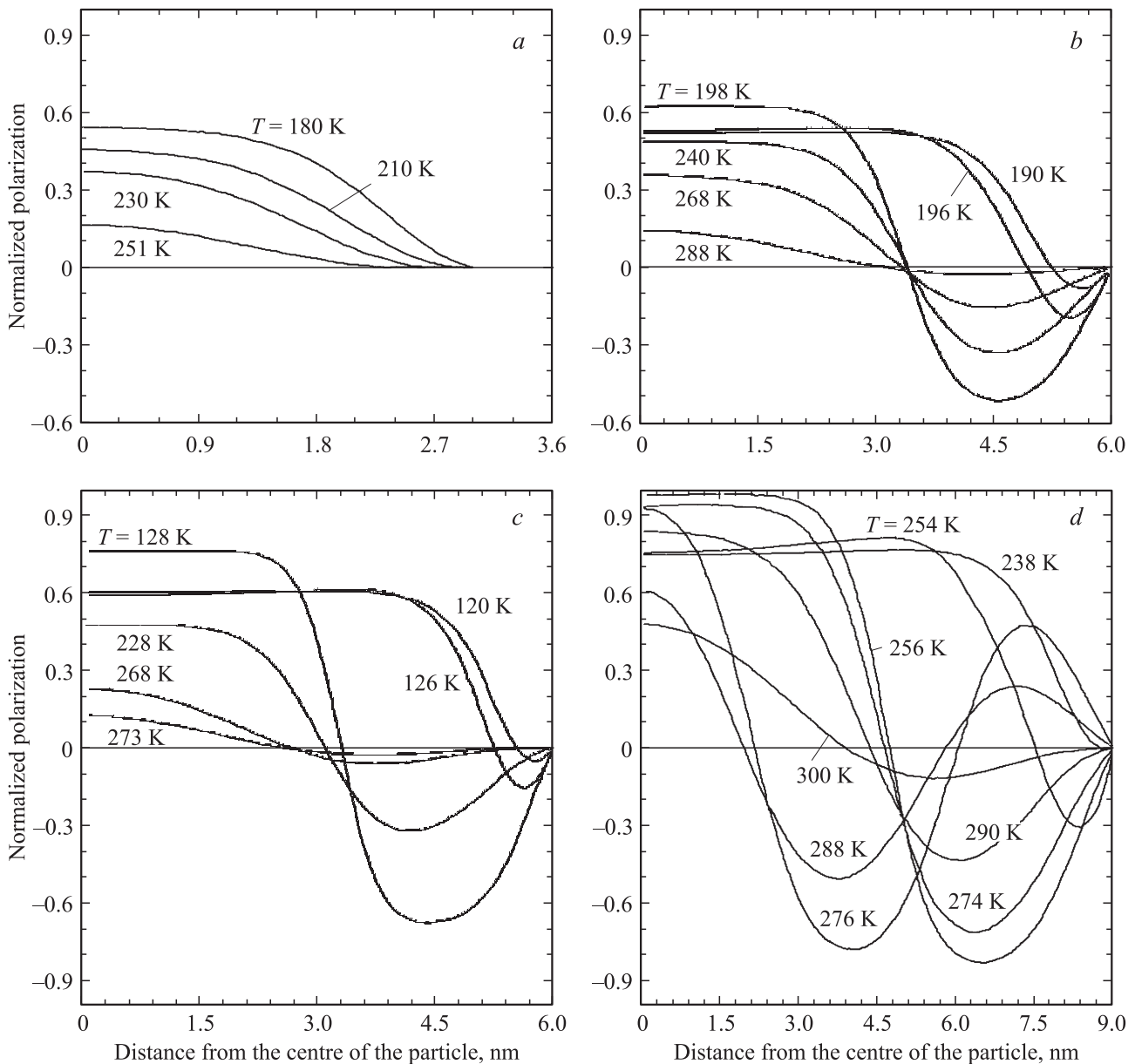
Как видно из рис. 1,  $a$ , для сегнетоэлектрических включений с параметром  $\tau = 5$  и размером  $a \leq 3 \text{ nm}$

сегнетоэлектрический фазовый переход из высокотемпературной в низкотемпературную фазу происходит в полном соответствии с классическими представлениями: при определенной температуре, отличной от  $T_0$  и зависящей от размеров включения, появляется ненулевая поляризация, которая растет с удалением от точки фазового перехода; соответственно растет и средняя поляризация образца, причем знак ее сохраняется.

Для частиц с размером  $a > 3 \text{ nm}$  (рис. 1,  $b$ – $d$ ) наблюдается фазовый переход в неоднородное „доменоподобное“ состояние, характеризующееся наличием областей с противоположной ориентацией поляризации в направлении, перпендикулярном полярной оси. В направлении полярной оси разбиения на домены не происходит. Формирование областей с противоположным направлением поляризации индивидуально для каждого типа включений и зависит от их размера и формы. Для сегнетоэлектрической частицы с параметрами  $a = 6 \text{ nm}$ ,  $\tau = 5$  (рис. 1,  $b$ ) при температуре  $288 \text{ K}$  наблюдается фазовый переход в неоднородное состояние, а также наличие двух областей с противоположным направлением поляризации: центральная область и внешняя. Далее происходит рост поляризации в каждом из доменов без изменения их размеров до температуры  $198 \text{ K}$ . Затем наблюдается быстрый рост центральной области, приводящий при температуре  $196 \text{ K}$  к практически „монодоменному“ состоянию. При уменьшении коэффициента вытянутости эллипсоида при том же значении малой полуоси (рис. 1,  $c$ ) на фоне снижения температуры перехода из парафазы в сегнетофазу наблюдается более выраженное неоднородное состояние как по абсолютной величине поляризации в каждой из областей, так и в более широкой области существования этого состояния —  $145 \text{ K}$  (для предыдущего случая данный интервал составляет  $90 \text{ K}$ ). При увеличении размера сегнетоэлектрической частицы анализ температурной эволюции „доменоподобного“ состояния значительно усложняется (рис. 1,  $d$  и 3), увеличивается количество областей с противоположным направлением параметра порядка. Так, для частицы с параметрами  $a = 9 \text{ nm}$ ,  $\tau = 5$  выделяются следующие температурные области: выше  $300 \text{ K}$  — парафаза,  $300$ – $287 \text{ K}$  — „двухдоменное“,  $287$ – $251 \text{ K}$  — „трехдоменное“,  $251$ – $243 \text{ K}$  — „четырёхдоменное“,  $243$ – $198 \text{ K}$  — „двухдоменное“, ниже  $198 \text{ K}$  — „монодоменное“ состояние.

Анализ полученных результатов позволяет выделить некоторые общие закономерности, характерные для фазового перехода в сегнетоэлектрических включениях ( $a > 3 \text{ nm}$ ,  $\tau = 5$ ). Во-первых, можно отметить наличие следующих стадий эволюции профиля поляризации при удалении от температуры фазового перехода.

1. Фазовый переход в неоднородное состояние и последующий рост поляризации в областях с противоположным ее направлением. Здесь может наблюдаться быстрая перестройка и перераспределение областей, изменение их количества при изменении температуры.



**Рис. 1.** Профилограммы распределения поляризации, нормированной на величину  $P_0 = \sqrt{\alpha_0/\beta}$ , в сегнетоэлектрической частице от расстояния от ее центра в направлении, перпендикулярном полярной оси, при различных температурах для частиц разного размера и формы. *a* —  $a = 3$  nm,  $\tau = 5$ ; *b* —  $a = 6$  nm,  $\tau = 5$ ; *c* —  $a = 6$  nm,  $\tau = 3$ ; *d* —  $a = 9$  nm,  $\tau = 5$ .

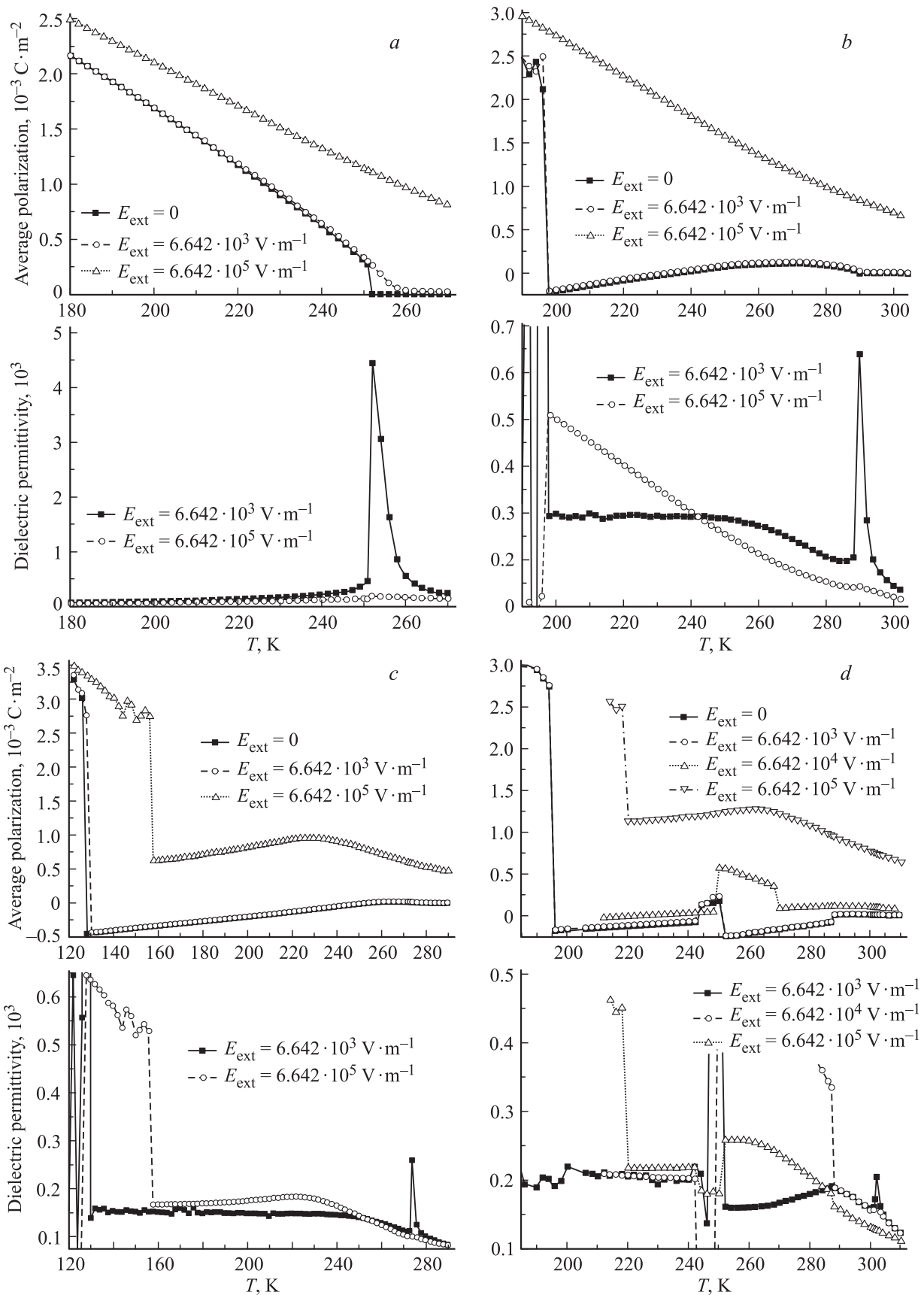
2. Рост центральной области до образования однородного „монокристаллического“ состояния.

3. Увеличение параметра порядка в „монокристаллической“ области с уменьшением температуры.

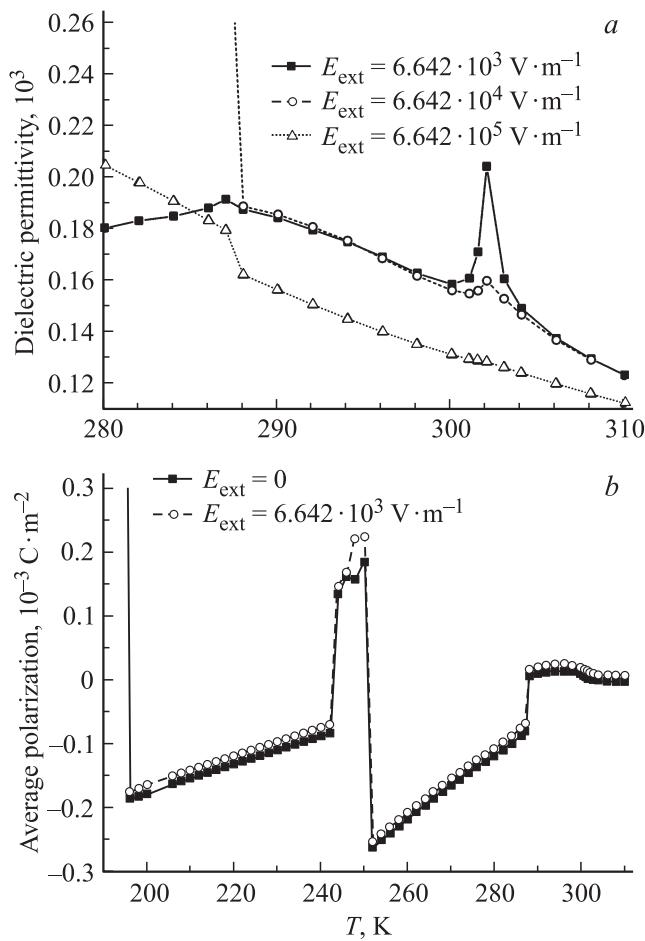
Во-вторых, наблюдается немонотонное осциллирующее поведение средней поляризации единицы объема как функции температуры (рис. 2). В-третьих, неоднородное состояние всегда существует в определенной температурной области вблизи точки фазового перехода, ширина которой зависит от формы включения.

Причина фазового перехода в неоднородное состояние такая же, как и в случае разбиения массивного сегнетоэлектрика на домены: стремление системы понизить

свободную энергию за счет уменьшения электрической энергии деполаризующих полей, сопровождающих появление поляризации во включении. На это обстоятельство, во-первых, указывает сильная зависимость размера включения, при котором изменяется сценарий фазового перехода, от его формы (рис. 1). Во-вторых, прямым доказательством указанной роли электрических полей служит исследование структурных фазовых переходов, не сопровождающихся возникновением дальнедействующих электростатических полей в низкотемпературной фазе, результаты которого представлены на рис. 4. Как видно, фазовый переход в этом случае при всех размерах включений (ограничение по размерам связано лишь с



**Рис. 2.** Температурные зависимости средней по объему частицы поляризации и диэлектрической проницаемости при различных значениях напряженности электрического поля для частиц разного размера и формы. *a* —  $a = 3 \text{ nm}$ ,  $\tau = 5$ ; *b* —  $a = 6 \text{ nm}$ ,  $\tau = 5$ ; *c* —  $a = 6 \text{ nm}$ ,  $\tau = 3$ ; *d* —  $a = 9 \text{ nm}$ ,  $\tau = 5$ .



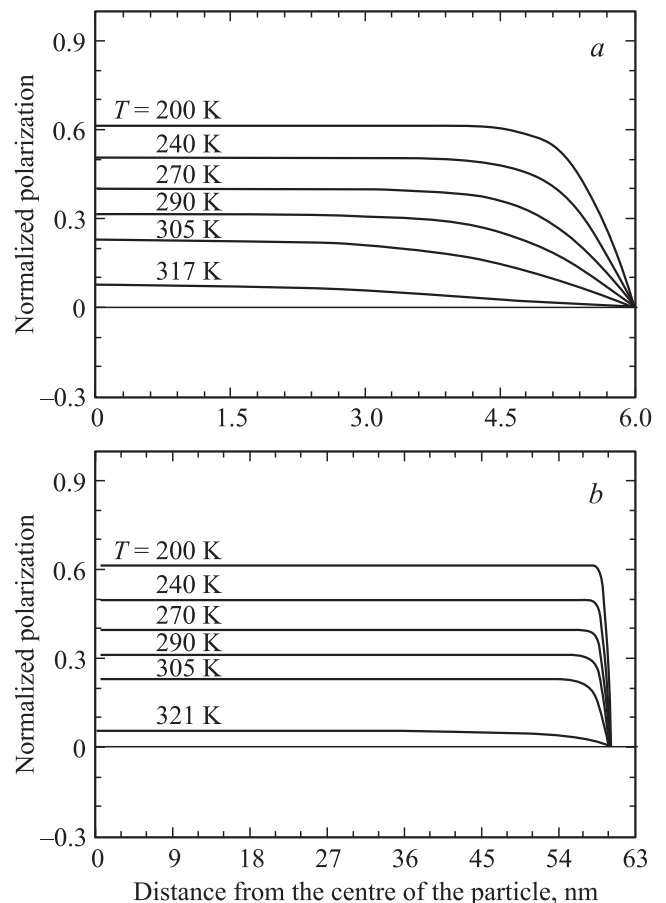
**Рис. 3.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрической частицы (а) и средней по ее объему поляризации (б) при различных значениях напряженности электрического поля ( $a = 9 \text{ nm}$ ,  $\tau = 5$ ).

аппаратными возможностями вычислительной техники, имеющейся у нас) происходит в однородное „монокристаллическое“ состояние, которое сохраняется во всем температурном интервале (рис. 4). Стадийность процесса температурной эволюции параметра порядка, характерная для сегнетоэлектрического фазового перехода, здесь отсутствует. Описанные результаты получены путем численного решения нелинейной системы (1)–(6), где положено  $\varphi = 0$ .

Особенности распределения поляризации, естественно, должны отражаться в температурных зависимостях физических свойств этих материалов. Обсудим некоторые возможности экспериментального наблюдения проявления неоднородной „доменоподобной“ структуры.

В первую очередь новое неоднородное основное состояние системы должно сказаться на ее поведении во внешних электрических полях. Путем численного решения системы (1)–(6) с учетом  $E^{\text{ext}}$  получены зависимости средней по объему включения поляризации  $\bar{P}$  от величины приложенного внешнего поля  $E^{\text{ext}}$ . Далее стандартным образом найдена диэлектрическая прони-

цаемость как функция внешнего поля, результаты расчетов приведены на рис. 2, 3. Для сравнения в качестве эталонной ситуации выбираем сегнетоэлектрическое включение таких размеров, при которых неоднородное „доменоподобное“ состояние не образуется (рис. 2, а). Типичное поведение диэлектрической проницаемости в зависимости от температуры для таких систем — наличие резкого максимума при температуре фазового перехода, величина которого сильно зависит от внешнего поля, существенно уменьшаясь с его ростом. В случае фазового перехода в неоднородное состояние в малых внешних полях поведение диэлектрической проницаемости напоминает описанное выше с тем отличием, что после прохождения максимума имеется достаточно высокое и широкое по температуре плато диэлектрической проницаемости, сохраняющееся во всей температурной области существования неоднородной фазы. Поведение же нелинейной диэлектрической проницаемости в этом случае кардинальным образом отличается от случая малых частиц. Как видно из рис. 2, для этих систем на



**Рис. 4.** Профилограммы распределения поляризации, нормированной на величину  $P_0 = \sqrt{\alpha_0/\beta}$ , в частице, испытывающей структурный фазовый переход, от расстояния от ее центра в направлении, перпендикулярном полярной оси, при различных температурах для частиц разного размера  $a$  —  $a = 6 \text{ nm}$ ,  $\tau = 5$ ; б —  $a = 60 \text{ nm}$ ,  $\tau = 5$ .

температурной зависимости диэлектрической проницаемости в области существования неоднородной фазы характерно наличие нескольких максимумов, по-видимому связанных с перестройкой квазидоменной структуры в сильном внешнем поле, а также значительные величины диэлектрической проницаемости в промежутках между ними, что также связано с наличием неоднородной структуры.

Фазовый переход в неоднородное состояние, естественно, будет оказывать влияние и на другие термодинамические характеристики изучаемых материалов. Действительно, основываясь на известной термодинамической формуле [10] для вклада поляризации в теплоемкость образца  $C_p$

$$C_p = -\frac{1}{2} \alpha_0 T \frac{\partial^2 \tilde{P}}{\partial T^2} \quad (7)$$

и данных о поведении средней поляризации  $\tilde{P}$  как функции температуры (рис. 2), можно говорить о скачках теплоемкости в области существования неоднородной фазы при температурах перестройки квазидоменной структуры.

Неоднородная электрическая структура сегнетоэлектрических включений будет также оказывать влияние на кинетические характеристики материалов, в частности на рассеяние света. Этот вопрос предполагается рассмотреть в отдельной работе.

В заключение отметим место настоящей работы в ряду других исследований неустойчивостей в физике конденсированного состояния. Как известно, если фазовый переход происходит в центре зоны Бриллюэна, то в макроскопических системах образуется однородная упорядоченная фаза, за исключением случаев, когда в системе за счет взаимодействия параметра порядка, например, с акустическими колебаниями в термодинамическом потенциале формируется инвариант „типа Лифшица“ и образуется несоизмерная фаза [11]. Переход в нашем случае сразу же в неоднородное состояние обусловлен ограниченными малыми размерами включения, что формально отражается в используемых граничных условиях, и учетом дальнедействующих электростатических полей. Важно отметить, что для того, чтобы электростатические поля сработали и образовалось неоднородное состояние, размер сегнетоэлектрического включения должен достичь определенной критической величины, зависящей от его формы и свойств поверхности. Принципиальная возможность похожего сценария развития фазового перехода в неограниченных двумерных системах теоретически показана в работе [12], где в качестве одной из причин такого поведения указывается наличие дальнедействующих деполяризующих полей. В ферромагнитных тонких пленках при наличии поперечной магнитной анизотропии достаточной величины также возможен переход из однородного в неоднородное полидоменное состояние [13]. В наноструктурированных гибридных системах сверхпроводник–ферромагнетик могут

возникать неоднородные сверхпроводящие состояния типа Ларкина–Овчинникова–Фульде–Ферелла [14,15]. В последнем случае неоднородное упорядоченное состояние есть следствие неоднородной структуры материала.

## Список литературы

- [1] И.М. Лифшиц. ЖЭТФ **42**, 1354 (1962).
- [2] А.П. Леванюк, В.В. Осипов, А.С. Сигов, А.П. Собянин. ЖЭТФ **76**, 345 (1979).
- [3] Б.М. Даринский, В.Н. Нечаев, В.Н. Федосов. ФТТ **22**, 3129 (1980).
- [4] В.Н. Нечаев, А.В. Шуба, А.В. Висковатых. Научные технологии **1**, 10 (2011).
- [5] В.Н. Нечаев, А.В. Висковатых. Вестн. ВГТУ **7**, 54 (2011).
- [6] В.Н. Нечаев, А.В. Шуба, А.В. Висковатых. Изв. РАН. Сер. физ. **74**, 1273 (2010).
- [7] L. Lahoche, I. Luk'yanchuk, G. Pascoli. Integr. Ferroelectrics **99**, 60 (2008).
- [8] В.Н. Нечаев, А.В. Шуба, А.В. Висковатых. Физико-математическое моделирование систем. Материалы VI Междунар. семинара. ВГТУ, Воронеж (2009). С. 38.
- [9] 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.
- [10] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 738 с.
- [11] Т.А. Асланян, А.Р. Леванюк. Письма в ЖЭТФ **28**, 76 (1978).
- [12] С.А. Бразовских. ЖЭТФ **68**, 175 (1975).
- [13] Y. Yafet, E.M. Gyorgy. Phys. Rev. B **38**, 9145 (1988).
- [14] A.I. Buzdin. Rev. Mod. Phys. **77**, 935 (2005).
- [15] A.Yu. Aladyshkin, A.V. Silhanek, W. Gillijns, V.V. Moshchalov. Supercond. Sci. Technol. **22**, 053 001 (2009).