

06,11

## О механизме повышения температуры фазового перехода в сегнетоактивных нанокompозитах

© 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: 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  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  и, наоборот, ее понижение для композитов с частицами  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  при уменьшении их диаметра. Авторы [6] сообщают о повышении температуры фазового перехода системы триглицинсульфат (ТГС)– $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 ( $\text{SiO}_2$ ) 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  $\alpha$ ,  $\beta$  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  $\varphi$  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,  $\varphi$  — электрический потенциал,  $\varepsilon_1$  — вклад в диэлектрическую проницаемость электронной подсистемы включения,  $\alpha, \beta$  — 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  $\varepsilon_2$  — диэлектрическая проницаемость матрицы.

Граничные условия к уравнениям (1)–(3) на поверхности  $\Gamma$  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  $\Gamma$ .

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 (ТЭС) 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 наноконструктивной структуры от толщины переходного слоя,

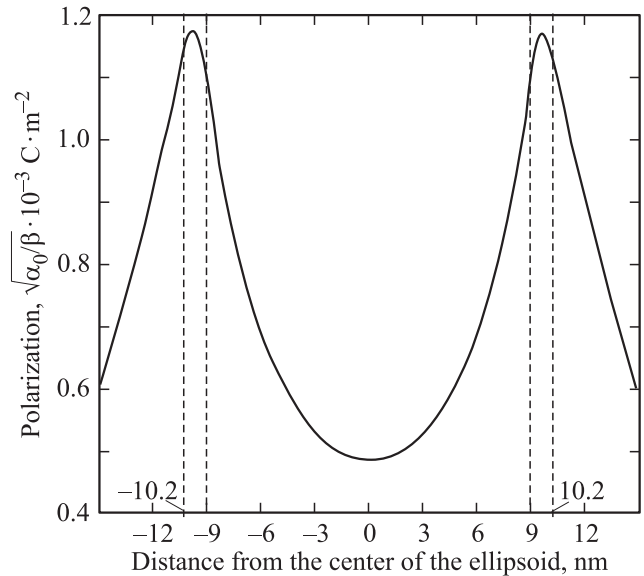


Рис. 1. Профиль распределения поляризации вдоль малой оси сегнетоэлектрического эллипсоида при  $T = 324$  К,  $a = 9$  нм,  $b = 45$  нм,  $d = 1.2$  нм.

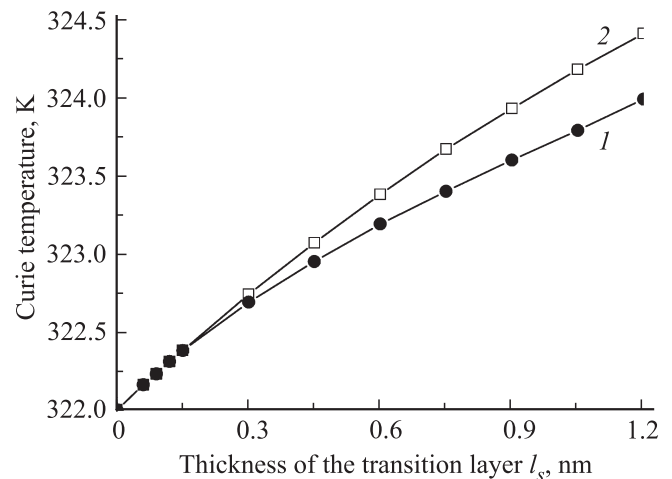


Рис. 2. Зависимость температуры фазового перехода сегнетоэлектрической частицы ( $a = 9$  нм,  $b = 45$  нм) от толщины переходного слоя  $l_s$  в рамках моделей с переходным слоем конечной толщины (1) и со слоем бесконечно малой толщины (2).

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 экстраполяции,  $\varsigma$  — 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).