

ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ОТ РАЗМЕРА ГРАНУЛЫ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

А. С. Старков^а, И. А. Старков^{б}*

^а *Университет ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Россия*

^б *Всероссийский научно-исследовательский институт эсиров
191119, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 18 сентября 2022 г.,
после переработки 10 января 2023 г.
Принята к публикации 11 января 2023 г.

Рассматривается задача о нахождении диэлектрической проницаемости и электрокалорического эффекта в модели гранулы сегнетоэлектрической керамики. Предполагается, что гранула состоит из шарообразного сегнетоэлектрического ядра, покрытого диэлектрической оболочкой и помещенного в диэлектрическую матрицу. Толщина переходного слоя считается малой по сравнению с размером гранулы. Зависимость поляризации от электрического поля в ядре задается нелинейным уравнением Гинзбурга–Ландау. Изменение поляризации вызывается изменением внешнего электрического поля, которое на больших расстояниях от гранулы предполагается однородным. Вследствие эффекта электрострикции в трехфазной системе ядро–оболочка–матрица возникает упругое поле, описываемое линейными уравнениями. Для учета влияния доменных стенок на физические характеристики керамики в рассматриваемой модели предлагается использовать подход Киттеля–Мицци–Фуруиши. Предложенная расчетная схема позволяет уточнить зависимость числа доменов от размера шарообразной гранулы. Электрокалорический эффект в грануле представляется в виде суммы первичного и вторичного эффектов, возникающих вследствие упорядочивания дипольных моментов сегнетоэлектрика и из-за наличия деформации и теплового расширения. Исследование проводится для керамики сегнетоэлектрика со структурой перовскита, а в качестве примера рассматривается керамика титаната бария. Для выбранного материала представлены результаты расчетов зависимости диэлектрической проницаемости и отдельных составляющих электрокалорического эффекта от размера гранулы.

DOI: 10.31857/S0044451023050073
EDN: BDXBCC

1. ВВЕДЕНИЕ

Среди множества эффектов, связывающих электрические и тепловые явления, выделяются термодинамически обратимые эффекты — пирозлектрический и электрокалорический. Пирозлектрический эффект (ПЭЭ) заключается в возникновении пиротока при изменении температуры образца. Электрокалорический эффект (ЭКЭ) является обратным к пирозлектрическому и приводит к изменению тепловых свойств (температуры, энтропии, теплоемкости) образца при подаче или снятии электрического

поля. Интерес к этим явлениям вырос за последние 15 лет в силу потенциальных возможностей использования этих эффектов в новом поколении экологичных высокоэффективных твердотельных генераторов и охладителей [1–3]. К сожалению, разработанные в XXI веке экспериментальные образцы по производительности пока существенно уступают первому охладителю на ЭКЭ, созданному в XX веке [4].

Прогресс в создании твердотельных термопреобразователей энергии во многом сдерживается из-за отсутствия легко получаемых материалов, обладающих высоким ЭКЭ. Одними из возможных кандидатов в такие материалы являются керамические пленки на основе титаната бария BaTiO_3 , более дешевые и простые в изготовлении, чем кристаллы.

* E-mail: ferroelectrics@ya.ru

Максимальное изменение температуры при ЭКЭ для керамики BaTiO_3 достигается вблизи фазовых переходов, где наиболее сильна зависимость диэлектрической проницаемости от температуры. При напряжении 2 МВ/м это изменение составляет 1.3 К [5] вблизи фазового перехода от кубической к тетрагональной фазе и 0.42 К [6] для комнатных температур, где происходит фазовый переход от тетрагональной к орторомбической фазе. Выбор BaTiO_3 в качестве модельного сегнетоэлектрика продиктован также его хорошо изученными свойствами и наличием необходимого количества измеренных материальных параметров.

При теоретическом исследовании зависимости свойств керамики от размера зерен d , как правило, используется свободная энергия Гинзбурга–Ландау–Девоншира (ГЛД), которая задается полиномом от компонент вектора поляризации. Если векторы электрического поля \mathbf{E} и поляризации \mathbf{P} имеют только одну компоненту, то модель ГЛД упрощается до модели Гинзбурга–Ландау (ГЛ). При этом существенным недостатком имеющихся теоретических моделей ЭКЭ в керамике является практически полное игнорирование упругих свойств керамики [7]. Хорошо известно [8, 9], что пьезоэлектрический коэффициент π , который определяет величины ЭКЭ и ПЭЭ, может быть представлен в виде суммы трех слагаемых:

$$\pi = \pi_1 + \pi_2 + \pi_3, \quad (1)$$

которые описывают первичный, вторичный и третичный эффекты соответственно.

Первичный эффект объясняется прямым воздействием электрического поля. При его приложении в изотермическом процессе происходит, как правило, упорядочивание дипольных моментов сегнетоэлектрика, что ведет к уменьшению энтропии. При адиабатическом приложении электрического поля температура увеличивается, так как возрастает средняя энергия диполей.

Третичный эффект появляется при наличии градиента температуры, неоднородной деформации или неоднородности поляризации. К нему относятся флексокалорический эффект (изменение тепловых свойств образца, вызванное градиентом поляризации или деформации [9]) и термополяризационный эффект (появление деформации из-за температурного градиента [10]). Обычно этот эффект весьма мал, и им можно пренебречь по сравнению с первичным и вторичным ЭКЭ.

Вторичный эффект может появляться вследствие магнитоэлектрического эффекта, но наибо-

лее часто он возникает из-за наличия деформации, существующей благодаря пьезоэффекту или эффекту электрострикции. Кроме того, заметный вклад во вторичные эффекты должно вносить тепловое расширение образца. Как показывают оценки [11], вклад упругого вторичного эффекта в полный ЭКЭ составляет 19% для керамики состава $0.68 \text{BaTiO}_3 - 0.32 \text{SrTiO}_3$, обладающей фазовым переходом первого рода. Для сегнетоэлектрических пленок, свойства которых сильно зависят от упругих напряжений [12], вклад вторичного эффекта должен быть больше.

Строго говоря, наличие взаимодействующих полей означает, что калорический эффект в керамике должен рассматриваться как мультикалорический [9]. Ниже за изучаемым эффектом сохраним название ЭКЭ, так как исследуется изменение тепловых свойств сегнетоэлектрика, связанное с изменением электрического поля.

Зависимость ЭКЭ от размера d хоть и изучалась во множестве работ как экспериментально, так и теоретически, но проведенные исследования не позволяют однозначно указать оптимальный размер гранул, при котором ЭКЭ достигает наибольшего значения. Согласно экспериментальным измерениям, максимум ЭКЭ может достигаться как при $d = 10 \text{ мкм}$ [6], так и при $d = 2.5 \text{ мкм}$ [5]. Подобный разброс объясняется вариативностью технологических процессов получения керамики, которая приводит к различающейся микроструктуре и различному распределению зерен по размерам [6]. Для керамик $x \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - (1-x) \text{PbTiO}_3$ при $x = 0.9$ и $x = 0.7$ максимум ЭКЭ достигается при $d = 3.6 \text{ мкм}$ и $d = 2.2 \text{ мкм}$ соответственно [13].

Таким образом, для нахождения оптимального размера гранул можно ограничиться интервалом $0.2 \text{ мкм} < d < 30 \text{ мкм}$. При этом предположении третичный эффект в (1) можно учитывать приближенно ($\pi_3 < \pi_2 \leq \pi_1$), но пренебрежение вторичным эффектом ведет к недопустимо большой ошибке, и его необходимо принимать во внимание.

Поликристаллические пленки представляют собой совокупность гранул. Каждая гранула состоит из сегнетоэлектрического ядра, которое окружено переходным слоем толщиной порядка 1–2 нм с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon \sim 100\text{--}200$ (dead layer, passive layer) [14, 15]. Существование переходного слоя объясняется различными причинами (наличием барьера Шоттки, точечными дефектами, особенностями микроструктуры и т. д.), но независимо от причин возникновения этого слоя его вклад в электрические свойства гранулы можно заменить

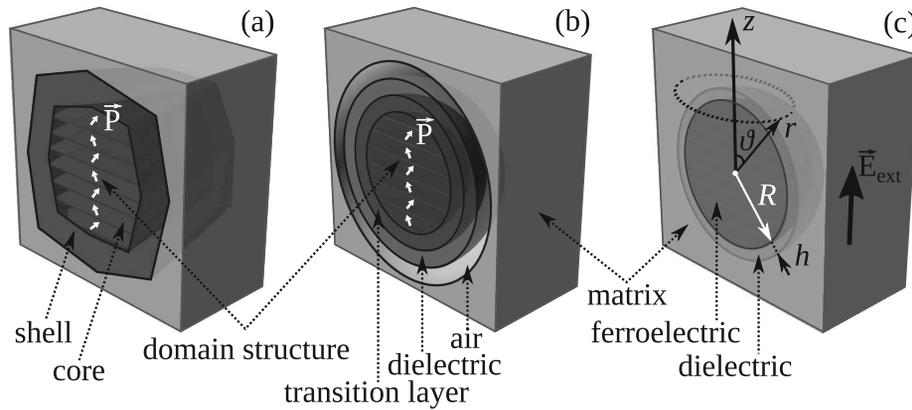


Рис. 1. Схема моделирования керамики: *a* — реальная гранула сегнетоэлектрической керамики с доменной структурой, определяющей поляризацию; *b* — пятифазная модель гранулы керамики, включающая два диэлектрических слоя и слой воздуха; *c* — упрощенная модель керамической гранулы, содержащая один эффективный диэлектрический слой

на вклад диэлектрического слоя с некоторой диэлектрической проницаемостью ϵ_d [16]. Такая замена возможна, если объем переходного слоя много меньше объема гранулы. При рассматриваемых соотношениях между толщиной диэлектрического слоя и размером гранулы это предположение, очевидно, выполняется. Наличие переходного слоя приводит к существенному изменению свойств сегнетоэлектрика. В частности, если размер гранулы меньше некоторого критического значения, оцениваемого в 10–30 нм для BaTiO_3 , то спонтанная поляризация в таких сегнетоэлектриках отсутствует [14, 17].

Существуют модели, где учитывается не один диэлектрический слой, а два. В модели работы [18] внутреннее ядро является сегнетоэлектриком, находящимся в тетрагональной фазе. Внешний слой также сегнетоэлектрик, но в кубической фазе. Для этих областей постоянные атомной решетки не изменяются, а для промежуточного слоя эти величины линейным образом зависят от координаты и обеспечивают переход от тетрагональной к кубической фазе.

Помимо одного или двух диэлектрических слоев при моделировании керамики следует принимать во внимание промежутки между гранулами — поры, которые заполнены газообразной средой, содержащей смесь воздуха и пары пластификатора. Наличие воздуха может быть учтено введением еще одного слоя, окружающего ядро гранулы, толщина которого определяется отношением плотности керамики к плотности кристаллического BaTiO_3 [6]. В результате получаем модель с тремя переходными слоями.

Эту модель можно упростить, если воздушный и оба диэлектрических слоя заменить на один эффективный, свойства которого определяются свойствами составляющих слоев. Для сферических пьезоэлектрических слоев постоянной толщины выражения для упругих и электрических постоянных эффективного слоя получены в работе [19]. К сожалению, толщина воздушного слоя, в отличие от диэлектрического, очень сильно меняется. Ввиду этого при задании свойств переходного слоя приходится использовать только качественные оценки. Таким образом, в качестве основной модели для изучения свойств керамики может рассматриваться система ядро–оболочка (core–shell), см. рис. 1.

Естественно предполагать, что ядро является сегнетоэлектрическим и его свойства описываются моделью ГЛД. В качестве формы ядра может рассматриваться шар, сфероид или эллипсоид. Эллипсоидальная модель гранулы приводит к появлению эллиптических интегралов как в случае чисто электростатической задачи [20], так и для пьезоэлектрической среды [21] и не может быть обобщена на случай нелинейно взаимодействующих электрического и упругого полей (электрострикции). Для сфероидальной модели гранулы (ядро–оболочка) решение электростатической задачи найдено в работе [22] при линейной зависимости поляризации от электрического поля.

В случае скалярной нелинейной модели ГЛ, даже без учета электроупругих эффектов (пьезоэлектричества, электрострикции), явные формулы возможно выписать только для электрического поля, параллельного одной из осей сфероида [23]. Учет упругости приводит к тому, что даже для сферической формы ядра строгое аналитическое решение задачи электроупругости не удается получить из-за нелинейности свойств сегнетоэлектрика. Ее влияние на свойства гранулы можно учесть лишь при некоторых упрощающих предположениях, например, если не учитывать деформацию сдвига [6]. Если счи-

тать поляризацию в ядре постоянной, то деформация, возникающая вследствие электроупругих эффектов, является однородной. Хорошо известно, что общая однородная деформация может быть представлена в виде суммы однородного всестороннего (гидростатического) растяжения (или сжатия) и однородного сдвига [24]. Наличие сдвига приводит к появлению дополнительных компонент в электрическом поле и поляризации, т.е. к нарушению предположения о постоянстве и однородности поляризации.

Самым простым способом избежать возникающего противоречия является пренебрежение деформацией сдвига. Так как среднее значение деформации сдвига по шару равно нулю [24], суть подхода, предложенного в работе [6], заключается в замене локальных значений деформации в уравнении ГЛ на их средние по шару значения.

Некоторые характеристики керамики могут быть получены при использовании метода усреднений [15]. К сожалению, теория усреднений композитных сред хорошо разработана лишь для линейных уравнений [25–27] и не позволяет определять нелинейные свойства керамики. Например, можно с некоторой точностью определить значение постоянной Кюри C и температуры Кюри–Вейсса T_0 [15]. Но температура T_C , при которой спонтанная поляризация теряет стабильность, может быть получена только при решении нелинейных уравнений. Кроме того, методы усреднения дают более-менее точные формулы только тогда, когда концентрация включений не слишком значительна. В поликристаллической керамике гранулы составляют большую часть, их концентрация велика, что означает чрезвычайно низкую точность формул композитных сред для сегнетоэлектрической керамики. И, наконец, теория усреднения композитных сред предполагает одинаковые форму и размер включений.

Диэлектрическая проницаемость системы для всех формул усреднения композитных сред является непрерывной функцией от диэлектрической проницаемости включений и матрицы. Если диэлектрическая проницаемость включения имеет скачок, то и диэлектрическая проницаемость всего композита также имеет скачок. Для керамики это означает наличие разрывов первого рода для ее диэлектрической проницаемости, вычисленной по формулам усреднения композитов. Поскольку фазовый переход в керамике является размытым и диэлектрическая проницаемость является непрерывной функцией температуры, формулы усреднения композитов

для описания диэлектрической проницаемости керамики непригодны по крайней мере в некоторой окрестности фазового перехода.

Использование простых моделей линейной теории усреднения приводит к весьма неточной формуле для диэлектрической проницаемости керамики, причем некоторые другие важные характеристики (коэффициент управляемости, температура фазового перехода) в рамках указанного подхода не могут быть получены. Следовательно, для корректного описания свойств керамики нужно рассматривать модель гранулы, основанную на нелинейных уравнениях.

В данной работе исследуется модель гранулы, состоящая из шарообразного сегнетоэлектрического ядра радиуса R , покрытого диэлектрической оболочкой толщиной h и диаметром $d = 2(R+h)$ и помещенного в диэлектрическую среду (матрицу). Величина $\eta = h/R$ является малым параметром, что позволяет не учитывать величины, имеющие порядок η^3 и выше. Отношение объемов переходного слоя и сегнетоэлектрического ядра, как нетрудно проверить, равно 3η . Следовательно, при нахождении аддитивных физических величин для гранулы (например, теплоемкости) можно пренебречь вкладом переходного слоя. Его наличие оказывает влияние на распределение электрического и упругого полей в ядре, что приводит к изменению свойств гранулы.

Предполагается, что поляризация и напряженность электрического поля имеют только одну компоненту, которые обозначим через P и E . Предположения о наличии только одной компоненты у \mathbf{P} и \mathbf{E} достаточно при исследовании ЭКЭ, так как наибольшие значения ЭКЭ достигаются при температурах, близких к температуре фазового перехода от кубической к тетрагональной фазе. Зависимость $P(E)$ в ядре описывается полиномом пятого порядка, т.е. скалярной моделью ГЛ, учитывающей электрострикционные явления. Из-за нелинейности уравнений ГЛД любое изменение, ведущее к появлению нескольких компонент поляризации, приводит к задачам, для которых получение точных аналитических решений невозможно. В силу этого используется упрощающее предположение о замене деформации в шаре на ее средние значения, ранее использовавшееся в работе [6].

Электрострикционные свойства диэлектрического слоя описываются также в упрощенном варианте. Электрическое поле в матрице вдали от гранулы считается однородным. Помимо этого предполагается, что на гранулу со стороны матрицы действует гидростатическое давление p , возникающее вслед-

ствие электрострикции в матрице. Также предполагается, что из-за различия коэффициентов температурного расширения и постоянных решетки рассматриваемых сред в матрице, оболочке и грануле имеется деформация несоответствия. Чтобы понять характер зависимости свойств керамики от формы гранулы, параллельно со сферической моделью гранул исследуется цилиндрическая, поскольку шар и бесконечный цилиндр можно рассматривать как предельные случаи сфероида.

Основной целью работы является получение аналитических выражений для электрического и упругого полей в рассматриваемой системе ядро–оболочка–матрица и анализ зависимости диэлектрической проницаемости и ЭКЭ от R . Решение задачи электроупругости в трехфазной среде в отсутствие доменов получено в разд. 2, а влияние доменов рассматривается в разд. 3. Исследование ведется исключительно в рамках теории ГЛ, и все явления, выходящие за рамки этой теории, не рассматриваются.

2. ЭЛЕКТРОУПРУГОЕ ПОЛЕ В ГРАНУЛЕ

2.1. Основные уравнения электроупругости для сегнетоэлектриков

Свойства сегнетоэлектриков определяются тремя полями: электрическим, упругим и тепловым. Для их описания будем использовать потенциал φ , компоненты вектора смещений $u_i, i = 1, 2, 3$, и температуру T . По этим величинам определяется напряженность электрического поля $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$ и тензор деформаций $u_{ik} = (u_{i,k} + u_{k,i})/2$. Здесь и далее индекс после запятой означает дифференцирование по соответствующей переменной, $X_{,i} = \partial X/\partial x_i$. Свободная энергия для кристалла кубической симметрии представляется в виде суммы нескольких слагаемых [6, 12, 15]:

$$F = F_0 + F_{GL} + F_{elast} + F_{str} + F_{thermo}, \quad (2)$$

где F_0 — не зависящая от поля часть свободной энергии, F_{GL} — энергия ГЛ,

$$F_{GL} = a\frac{P^2}{2} + b\frac{P^4}{4} + c\frac{P^6}{6} - EP - \varepsilon_0\frac{E^2}{2}, \quad (3)$$

F_{elast} — упругая энергия,

$$F_{elast} = \frac{c_{11}}{2}(u_{11}^2 + u_{22}^2 + u_{33}^2) + c_{12}(u_{11}u_{22} + u_{22}u_{33} + u_{33}u_{11}) + \frac{c_{44}}{2}(u_{12}^2 + u_{23}^2 + u_{13}^2), \quad (4)$$

F_{str} — энергия электрострикции,

$$F_{str} = -q_{11}u_{33}P^2 - q_{12}(u_{11} + u_{22})P^2, \quad (5)$$

а F_{thermo} — часть упругой энергии, зависящая от температуры,

$$F_{thermo} = \beta(u_{11} + u_{22} + u_{33})(T - T_g). \quad (6)$$

Здесь $\{a, b, c\}$ — феноменологические параметры ГЛ, $\{c_{11}, c_{12}, c_{44}\}$ — упругие постоянные в матричных обозначениях (Фойгта), $\{q_{11}, q_{12}\}$ — электрострикционные коэффициенты, T_g — температура, при которой термоупругие деформации отсутствуют, а коэффициент β связан с коэффициентом теплового расширения α соотношением $\beta = -(c_{11} + 2c_{12})\alpha$. От температуры T в стандартной модели ГЛ зависит только коэффициент $a = a_0(T - T_0)$, где $a_0 = 1/\varepsilon_0 C$, T_0 — температура Кюри–Вейсса, т. е. температура появления метастабильной параэлектрической фазы, C — постоянная Кюри и ε_0 — электрическая постоянная. Свободная энергия ГЛ аппроксимируется многочленом шестой степени (3), но никаких ограничений на аппроксимацию многочленом более высокой степени не возникает. В дальнейшем в свободную энергию (2) добавим градиентные слагаемые, вызванные существованием доменов.

Варьирование свободной энергии (2) по поляризации, компонентам вектора смещения и потенциалу приводит к уравнению ГЛ $\partial F/\partial P = 0$, закону Гука $\sigma_{ij} = \partial F/\partial u_{ij}$ и определению электрического смещения $D = \varepsilon_0 E + P$. Выпишем в развернутом виде уравнение ГЛ, связывающее напряженность электрического поля и поляризацию:

$$E = aP + bP^3 + cP^5 - 2P[q_{12}(u_{11} + u_{22}) + q_{11}u_{33}]. \quad (7)$$

Закон Гука при наличии электрострикции и теплового расширения принимает вид

$$\begin{aligned} \sigma_{11} &= c_{11}u_{11} + c_{12}u_{22} + c_{12}u_{33} + \beta(T - T_g) - q_{12}P^2, \\ \sigma_{22} &= c_{12}u_{11} + c_{11}u_{22} + c_{12}u_{33} + \beta(T - T_g) - q_{12}P^2, \quad (8) \\ \sigma_{33} &= c_{12}u_{11} + c_{12}u_{22} + c_{11}u_{33} + \beta(T - T_g) - q_{11}P^2, \\ \sigma_{23} &= 2c_{44}u_{23}, \quad \sigma_{13} = 2c_{44}u_{13}, \quad \sigma_{12} = 2c_{44}u_{12}. \end{aligned}$$

Для двумерной задачи закон Гука получается из (8) отбрасыванием части слагаемых, пропорциональных $u_{2,i}, i = 1, 2, 3$. Помимо соотношений (7), (8) введенные величины должны удовлетворять стандартным уравнениям электростатики и теории упругости [8]:

$$\operatorname{div} D = 0, \quad \sum_{j=1}^3 \sigma_{ij,j} = 0. \quad (9)$$

Система уравнений (7)–(9) позволяет полностью определять упругое и электрическое поля в сегнетоэлектрическом образце, если заданы условия на внешних границах образца и границах раздела различных сред. В дальнейшем внутренние границы будем считать свободными от зарядов, что приводит к непрерывности нормальной составляющей электрического смещения. В задаче упругости будем требовать непрерывность нормальных составляющих тензора напряжений.

В силу нелинейного вхождения поляризации в уравнение (7) и в закон Гука (9) аналитическое решение системы (7)–(9) можно получить только в редких случаях. Одним из таких случаев является постоянство поляризации и деформации в сегнетоэлектрике. Эта возможность реализуется в неограниченном пространстве, когда решением уравнения (8) является

$$\begin{aligned} u_{11} = u_{22} &= \alpha(T - T_g) + Q_{12}P^2, \\ u_{33} &= \alpha(T - T_g) + Q_{11}P^2. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь Q_{12} , Q_{11} — коэффициенты электрострикции, связанные с напряжением [12], несколько различающиеся в плоской и пространственной задачах. Соотношения (10) означают, что тепловое расширение не зависит от направления, а различие коэффициентов электрострикции приводит к различной деформации по направлению электрического поля и поперек него. Постоянство поляризации позволяет вначале решать упругую задачу, а затем использовать полученное решение при исследовании уравнения ГЛ (7). Подчеркнем, что постоянство P требуется только в сегнетоэлектрическом ядре. В переходном слое и в матрице поляризация и деформация могут меняться произвольным образом в силу линейности описывающих их уравнений.

Цель дальнейшего — решение упругой задачи в трехфазной среде (ядро–оболочка–матрица) и исследование уравнения (7) при найденных значениях деформации и напряженности электрического поля.

Наличие доменов приводит к существованию областей, в которых направление поляризации и ее вклад в деформацию различны. Ввиду этого представим электрическое и упругое поля в среде в виде суммы двух слагаемых. Электростатическое поле разделим на то, которое существует из-за наличия внешнего поля E_{ext} , и деполаризационное поле, вызванное скачком поляризации на границе ядра. Аналогичным образом поступим с упругим полем.

2.2. Электростатическое поле в грануле

Одновременно будем рассматривать сферическую и цилиндрическую модели гранулы, поскольку уравнения электроупругости для цилиндрических и сферических координат различаются только несколькими коэффициентами. Параметр, который сопоставляется этим двум моделям, обозначим через n : $n = 2$ для сферической модели и $n = 1$ для цилиндрической. Будем полагать, что ядро имеет форму шара или круга (цилиндра) и обозначим его радиус через R .

Введем систему координат (r, ϑ) , начало которой разместим в центре ядра. Здесь r — расстояние до начала координат, а ϑ — полярный угол (см. рис. 1с). Гранула помещена во внешнее электрическое поле, напряженность которого есть E_{ext} и которое направлено параллельно оси z . Радиус внешней оболочки обозначим через $R + h$, где h — толщина диэлектрического слоя. Отношение $\eta = h/R$ считается малым, но требование малости η является чисто физическим, поскольку при уменьшении R и фиксированном h возникает необходимость строго учитывать третичные (градиентные) эффекты. Диэлектрические проницаемости слоя и матрицы обозначим через ε_d и ε_m . В дальнейшем индексами « f », « d », « m » будем снабжать (там, где это необходимо) физические величины в ядре, слое и матрице. Электрическое и упругое поля в шаре удовлетворяют уравнениям (7)–(10). Для упрощения вычислений будем предполагать, что матрица и слой не обладают ни пьезоэлектрическими, ни электрострикционными свойствами. Вначале рассмотрим электрическое и упругое поля в отсутствие доменов.

Наличие решения P_0 у системы (7)–(9) приводит к существованию потенциала φ_0 даже в отсутствие внешнего электрического поля E_{ext} . Так как φ_0 и связанное с ним упругое поле не меняются при изменении E_{ext} , вклад в диэлектрическую проницаемость они не дают. Ввиду этого в дальнейшем под потенциалом φ будем понимать ту часть потенциала, которая вызвана наличием внешнего поля. Этот потенциал в трехфазной системе ядро–гранула–матрица будем отыскивать точно в таком же виде, как и для диэлектрического шара, покрытого диэлектрической оболочкой [15, 23]:

$$\begin{aligned} \varphi_m &= \left(-r + A_m \frac{R^{n+1}}{r^n}\right) E_{ext} \cos \vartheta, \quad r > R + h, \\ \varphi_d &= \left(A_1 r + A_2 \frac{R^{n+1}}{r^n}\right) E_{ext} \cos \vartheta, \quad R < r < R + h, \quad (11) \\ \varphi_f &= A_f E_{ext} r \cos \vartheta, \quad r < R. \end{aligned}$$

При любых значениях постоянных $A_m, A_{1,2}, A_f$ потенциалы (11) являются решениями уравнения Лапласа, к которому сводится первое уравнение в (9).

Для определения перечисленных постоянных обратимся к граничным условиям непрерывности потенциала и нормальной компоненты электрического смещения. Подстановка (11) в граничные условия приводит к системе линейных алгебраических уравнений

$$\begin{aligned} -1 + A_m &= A_1 + A_2\rho, \\ -1 - nA_m &= (A_1 - nA_2\rho)\varepsilon_{dm}, \\ A_1 + A_2 &= A_f, \\ \varepsilon_d(B_1 - nB_2) &= A_f + \frac{P - P_0}{\varepsilon_0}. \end{aligned} \tag{12}$$

Здесь введены обозначения $\rho = R^{n+1}/(R+h)^{n+1} = 1/(1+\eta)^{n+1}$, $\varepsilon_{dm} = \varepsilon_d/\varepsilon_m$. От толщины слоя в системе (12) зависит только коэффициент ρ . В случае диэлектрического шара в правой части последнего уравнения системы (12) влияние поляризации описывается множителем ε_f перед коэффициентом A_f , а сама поляризация отсутствует. При нелинейной зависимости поляризации от электрического поля эти величины необходимо рассматривать по отдельности.

Для записи решений системы (12) введем обозначения

$$\begin{aligned} b_{11} &= \varepsilon_d(n+1), & b_{21} &= \varepsilon_{dm} + n - \rho n(1 - \varepsilon_{dm}), \\ b_{12} &= -(1 + \varepsilon_d n), & b_{22} &= \rho n(1 - \varepsilon_{dm}), \end{aligned} \tag{13}$$

$$\Delta = b_{11}b_{22} - b_{12}b_{21}, \quad \varkappa_f = \frac{(n+1)b_{11}}{\Delta}, \quad \lambda_f = \frac{b_{21}}{\Delta}.$$

Выпишем только значения электрического поля в грануле:

$$E_f = \varkappa_f E_{ext} + \frac{\lambda_f}{\varepsilon_0} (P - P_0). \tag{14}$$

Коэффициент \varkappa_f назовем формфактором, λ_f — коэффициентом вторичной деполяризации, так как наличие первичного деполяризующего поля уже учтено в формфакторе. Отметим, что формула (14) является точной, вытекает из системы (12) при помощи элементарных алгебраических преобразований и никаких приближений не содержит. В эту формулу входят два значения электрического поля, вследствие чего она применима для описания нелинейных сред.

После определения электрического поля в грануле для нахождения поляризации из уравнения ГЛ остается только найти тензор деформаций. Решению этой задачи посвящен следующий раздел.

2.3. Деформации в трехфазной среде

Хорошо известно, что в диэлектрическом шаре или цилиндре, расположенном в диэлектрическом пространстве и помещенном в однородное внешнее поле, электрическое поле внутри является однородным. Для сегнетоэлектрического шара сохранение этого свойства возможно в том случае, когда тензор деформации в шаре постоянен. Из предположения об однородности поляризации в уравнениях (8) вытекает однородность деформации. Общая однородная деформация может быть представлена в виде суммы однородного всестороннего (гидростатического) растяжения (или сжатия) и однородного сдвига [24]. Наличие сдвига приводит к появлению зависимости деформации от угла ϑ , т.е. к нарушению предположения об однородности поляризации. Поскольку среднее значение деформации сдвига по шару равно нулю [24], этой частью деформации можно пренебречь и рассматривать только всестороннее сжатие.

В силу симметрии как нагрузки, так и исследуемой системы единственной отличной от нуля компонентой вектора смещения будет радиальная u_r . Ненулевые компоненты тензора деформации при этом имеют вид [24]

$$u_{rr} = u_{r,r}, \quad u_{\vartheta\vartheta} = u_r/r.$$

На границах разделов сред (при $r = R, R+h$) должны быть непрерывны смещение u_r и σ_{rr} . При отсутствии гранулы в матрице задается ненулевая компонента тензора деформации $\sigma_{rr}^{(m)} = -p$. Давление p включает в себя силу, возникающую вследствие различных коэффициентов температурного расширения, электрострикции в матрице и деформации несоответствия с переходным слоем.

Для удобства записи последующих вычислений введем обозначения

$$K_n = c_{11} + nc_{12}, \quad \mu = c_{11} - c_{12}.$$

Коэффициент K_n есть коэффициент всестороннего сжатия, а коэффициент μ с точностью до множителя 2 совпадает с одним из коэффициентов Ламе [24]. В ядре из деформации выделим однородное сжатие, вызванное электрострикцией $Q_{nf}P^2$, где Q_n — среднее значение электрострикционных коэффициентов,

$$Q_2 = (Q_{11} + Q_{12})/2,$$

$$Q_3 = (Q_{11} + 2Q_{12})/3.$$

Предположим, что в переходном слое никакие силы не действуют. Принимая во внимание общее решение уравнений упругости в случае гидростатических сил [24] и условия в нуле и на бесконечности, будем

отыскивать радиальную компоненту вектора смещения в виде

$$\begin{aligned} u_r^{(m)} &= -\frac{pr}{K_{nm}} + B_m \frac{R^{n+1}}{r^n}, \quad r > R + h, \\ u_r^{(d)} &= B_1 r + B_2 \frac{R^{n+1}}{r^n}, \quad R < r < R + h, \\ u_r^{(f)} &= (Q_{nf} P^2 + B_f) r, \quad r < R. \end{aligned} \quad (15)$$

Для нахождения неизвестных коэффициентов $B_m, B_{1,2}, B_f$ из граничных условий получаем систему

$$\begin{aligned} B_f - B_1 - B_2 &= -Q_n P^2, \\ B_1 + B_2 \rho - B_m \rho &= -\frac{p}{K_{nm}}, \\ B_f K_{nf} - B_1 K_{nd} - n B_2 \mu_{nd} &= -Q_n K_{nf} P^2, \\ B_1 K_{nd} + n \rho B_2 \mu_d + n \rho B_m \mu_m &= -p. \end{aligned} \quad (16)$$

Представим давление p в виде слагаемого, пропорционального разности температур $T - T_g$, и слагаемого p_0 , не зависящего от температуры, $p = p_0 + \bar{\alpha}(T - T_g)$. Здесь $\bar{\alpha}$ — некоторый эффективный коэффициент температурного расширения, определяемый различием коэффициентов $\alpha_m, \alpha_d, \alpha_f$. Поскольку в правой части системы (16) имеются три различные величины, $\bar{\alpha}(T - T_g)$, p_0 и $Q_n P^2$, каждый коэффициент B_i представляется в виде трех слагаемых:

$$B_i = p_0 B_{ip} + Q_n P^2 B_{iq} + \bar{\alpha}(T - T_g) B_{iT}, \quad (17)$$

$$i = m, 1, 2, f.$$

Введенные коэффициенты $B_{ip,q,T}$ определяются только упругими коэффициентами трех фаз и коэффициентом ρ , который задает зависимость от размера гранулы. Их явный вид не выписываем в силу их громоздкости. Из определения тензора деформаций и закона Гука (8) получаем следующие выражения для тензоров деформации и напряжений:

$$\begin{aligned} u_{11} = u_{22} = u_{33} &= Q_n P^2 + B_f = \\ &= (B_{fq} + Q_n) P^2 + \bar{\alpha}(T - T_g) B_{f\alpha} + p_0 B_{fp}, \\ \sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} &= \\ &= K_{nf} u_{11} + K_{nf} \bar{\alpha}(T - T_g) - Q_n K_{nf} P^2. \end{aligned} \quad (18)$$

Равенств (7), (13), (14), (18) достаточно для описания зависимости поляризации в грануле от температуры и электрического поля для монодоменного сегнетоэлектрика. Напомним, что для цилиндра следует положить $u_{22} = 0, \sigma_{22} = 0$.

3. УЧЕТ ДОМЕННЫХ СТЕНОК

3.1. Модель Киттеля – Мицуи – Фуруиши

В приведенных выше рассуждениях влияние доменов на электроупругое поле не учитывалось, что возможно для монодоменного сегнетоэлектрика. Поскольку, начиная с некоторого размера гранулы, число доменов возрастает с увеличением размера гранулы, необходимо при расчетах принимать во внимание и доменную структуру в грануле. Существование периодических термодинамически стабильных доменов с противоположно направленными магнитными полями было впервые предсказано Ландау и Лифшицем в 1935 г. [28]. Наличие доменов минимизирует деполяризационное поле, возникающее из-за разрыва намагниченности на границах образца. Учет энергии доменных стенок позволяет найти зависимость периода w доменной структуры от толщины образца H . Спустя 11 лет Киттель [29] пришел к выводу, что $w \propto \sqrt{H}$. Для сегнетоэлектриков аналогичную зависимость впервые получили Мицуи и Фуруиши [30]. Вследствие этого, модель доменной структуры, в которой толщиной доменной стенки пренебрегают, в теории сегнетоэлектричества принято называть моделью Киттеля – Мицуи – Фуруиши (КМФ) [31]. Период w в этой модели определяется минимумом свободной энергии, в которую входит энергия доменных стенок и электростатическая энергия деполяризующего поля. Составляющие свободной энергии по-разному ведут себя при $w \rightarrow 0$ и $w \rightarrow \infty$: если одна составляющая неограниченно возрастает, то вторая убывает до нуля. Из-за этого и существует значение w , которое дает минимум свободной энергии.

В данной статье идеи указанных выше работ используются для определения зависимости расстояния между доменными стенками (толщины доменов w) в сегнетоэлектрическом шаре или цилиндре, покрытом диэлектрической оболочкой и помещенном в диэлектрическую матрицу. Представим часть термодинамического потенциала F_D , зависящую от существования доменов, в виде суммы трех слагаемых:

$$F_D = F_{DW} + F_{dep} + F_{Delast}, \quad (20)$$

где F_{DW} — энергия доменных стенок, F_{dep} — энергия деполяризации, F_{Delast} — часть упругой энергии, зависящая от доменов.

Рассмотрим шар радиуса R , в котором имеется ламинарная доменная структура (см. рис. 1b). Будем рассматривать случай, когда число доменов N велико, $N \gg 1$. Расстояние между доменами предполага-

ется постоянным и связанным с их числом простым соотношением $w = 2R/N$. Энергию одиночной доменной стенки обозначим через ζ . Тогда удельная энергия всех доменных стенок есть

$$F_{DW} = \frac{\zeta}{V} \sum_{n=1}^{N-1} S_n = \frac{\zeta}{w} - \frac{\zeta w}{4R^2}, \quad (21)$$

где V — объем шара, S_n — площадь доменной стенки с номером n . Вторым слагаемым в (21) будем пренебрегать, так как оно может быть включено в оставшуюся часть энергии F_D , пропорциональную w . Для круга формула (21) остается справедливой, если заменить объем шара V на площадь круга. Меняется только второе слагаемое.

Как следует из экспериментальных результатов работы [32], наличие свободных зарядов на границах гранулы уменьшает электрическое поле, связанное с доменами, до пренебрежимо малых значений, т. е. можно положить $F_{dep} = 0$. Это означает, что изменение поляризации, особенно сильное вблизи выхода доменов на границу ядра, приводит к неприменимости модели ГЛ и необходимости выхода за ее пределы. Ввиду этого будем использовать общие свойства F_{Delast} и малость параметра w/R . Для этого разложим F_{Delast} в ряд Маклорена по степеням w/R и ограничимся только двумя первыми ненулевыми членами ряда. Постоянное слагаемое в этом ряду будет отсутствовать, так как при $w \rightarrow 0$ упругая энергия, связанная с доменами, исчезает,

$$F_{Delast} = U_1 \frac{w}{R} + \frac{U_2}{2} \frac{w^2}{R^2}. \quad (22)$$

Коэффициенты U_1 и U_2 есть постоянные, которые равны соответственно первой и второй производным от F_{Delast} по w/R при $w = 0$. Для последующих выкладок удобнее заменить разложение (22) на эквивалентное ему:

$$F_{Delast} = U_1 \frac{w}{R} \left(1 + t \frac{w}{R}\right)^{-1}, \quad (23)$$

в котором параметр $t = -U_2/2U_1$. Выбор разложения (23) вместо (22) продиктован следующими обстоятельствами. Во-первых, аналогичный (23) вид имеет разложение деполяризующей энергии в задаче о доменах в полосе [31, 33]. Во-вторых, при больших значениях w выражение (22) приводит к росту F_{Delast} , а из общефизических соображений следует, что эта энергия остается конечной, что соответствует разложению (23). И наконец, разложение (23) приводит к более простым формулам для зависи-

мости $w(R)$. В результате приходим к следующему выражению для F_D :

$$F_D = \frac{\zeta}{w} + U_1 \frac{w}{R} \left(1 + t \frac{w}{R}\right)^{-1}. \quad (24)$$

Условие минимальности F_D позволяет определить искомую зависимость толщины доменов от радиуса шара:

$$w = \sqrt{RL_K} \left(1 - t \sqrt{\frac{L_K}{R}}\right)^{-1}. \quad (25)$$

Характерная длина Киттеля в (25) определяется через параметры ζ и U_1 следующим образом: $L_K = \zeta/U_1$. Как следует из формулы (25), толщина w доменной структуры при больших значениях R стремится к величине $\sqrt{L_K R}$, т. е. закон Киттеля справедлив не только для доменной структуры в слое [31], но и для шара и цилиндра. Зависимость $w(R)$ имеет минимум при некотором значении $R = R_{min}$. При $R < R_{min}$ толщина доменов должна неограниченно увеличиваться при уменьшении размера гранулы. Для слоя [31, 33] увеличение происходит по экспоненциальному закону. Это связано со свойствами решения уравнения Лапласа в плоском случае: если по одной координате имеются осцилляции, то по другой координате должно быть экспоненциальное убывание или экспоненциальный рост. В полярной и сферической системах координат осциллирующее по углу решение уравнения Лапласа по радиальной координате убывает или растет степенным образом.

Из анализа выражения (25) следует, что минимальное значение F достигается при $R_{min} = 4t^2 L_K$, а при $R \rightarrow R_\infty = t^2 L_K$ толщина домена стремится к бесконечности. Отметим, что радиусы R_{min} и R_∞ связаны простым соотношением $R_{min} = 4R_\infty$. Характерную длину Киттеля выберем равной $L_K = 20$ нм как среднее экспериментальных зависимостей $w(R)$ [34–36]. Безразмерный параметр t при данном значении L_K может быть получен, если известно значение R_{min} . Основываясь на оценках [31], положим $t = 0.5$, что приводит к $R_\infty = 1.25$ нм.

Поскольку деформация u_{ii}^{DW} , вызванная существованием доменов, в рамках теории ГЛ не определяется, ее также оценим, исходя из общефизических соображений. Эта деформация вызвана эффектом электрострикции. Будем предполагать u_{ii}^{DW} деформацией всестороннего растяжения, пропорциональной P^2 :

$$u_{11}^{DW} = u_{22}^{DW} = u_{33}^{DW} = \xi Q P^2,$$

где $\xi = \xi(R)$ — некоторый безразмерный параметр. Можно показать, что при больших значе-

ниях $R > 2$ мкм, когда число доменных стенок N велико, параметр ξ обратно пропорционален N , $\xi \propto w/R$ [32,37]. Данное соотношение является следствием отбрасывания той части деформации, среднее значение которой есть нуль. При меньших значениях радиуса отброшенные слагаемые начинают вносить все большую погрешность. К тому же при малых R становится трудно оценить вклад доменов у полюсов шара. Для монодоменного состояния величина ξ не зависит от N и пропорциональна некоторой степени R . В качестве функции, которая при больших R ведет себя как $R^{-1/2}$, а при малых — как $R^{1/2}$, выберем корень из дробно-линейной функции. В результате получаем

$$\xi = \xi_0 \sqrt{\frac{LKR}{R^2 + s^2}}, \quad (26)$$

$$u_{11}^{DW} = u_{22}^{DW} = u_{33}^{DW} = \xi_0 QP^2 \sqrt{\frac{LKR}{R^2 + s^2}},$$

где ξ_0 и s — некоторые феноменологические параметры. Как следует из (26), при $R = s$ деформация имеет экстремум.

Для обоснования формы зависимости $\xi(R)$ в (26) введем в рассмотрение коэффициент тетрагональной деформации v , который определяется отношением параметров элементарной ячейки от единицы [31]. Коэффициент v связан с деформацией электрострикции простым соотношением $v = \hat{Q}P^2$, где \hat{Q} есть некоторая линейная комбинация коэффициентов электрострикции (формула (2) в [38]). Поскольку именно электрострикция приводит к изменению феноменологического параметра ГЛ b , зависимость $b(R)$ полностью определяется зависимостью $v(R)$. Значит, зависимость коэффициентов v и ξ от размера гранулы должна быть одинаковой.

Экспериментально полученная зависимость $v(R)$ состоит из двух участков. При малых R ($R < 0.5$ мкм) эта зависимость является линейной, при $R > 0.7$ мкм зависимость v от размера гранулы пропадает (см. [32], рис. 6). Переход от линейной к постоянной зависимости $v(R)$ происходит в интервале $0.5 \text{ мкм} < R < 0.7 \text{ мкм}$. Имеющихся экспериментальных данных для однозначного определения зависимостей $v(R)$ и $\xi(R)$ недостаточно, поэтому в качестве аппроксимации $\xi(R)$ выбрана зависимость (26), которая обеспечивает переход от линейной к постоянной зависимости как для $v(R)$, так и для $\xi(R)$.

4. ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ГРАНУЛЕ

4.1. Определение феноменологических параметров для гранулы

При проведении расчетов будем рассматривать керамику титаната бария и использовать известные значения коэффициентов Ландау [39]:

$$\begin{aligned} a &= 2.06 \cdot 10^5 (T - 388) \text{ Дж} \cdot \text{м} \cdot \text{Кл}^{-2}, \\ b &= -5.24 \cdot 10^7 \text{ Дж} \cdot \text{м}^5 \cdot \text{Кл}^{-4}, \\ c &= 2.6 \cdot 10^8 \text{ Дж} \cdot \text{м}^9 \cdot \text{Кл}^{-6}. \end{aligned}$$

Величины коэффициентов электрострикции и значения упругих постоянных были взяты из работы [40]:

$$\begin{aligned} q_{11} &= 14.20 \cdot 10^9 \text{ Дж} \cdot \text{м} \cdot \text{Кл}^{-2}, \\ q_{12} &= -0.74 \cdot 10^9 \text{ Дж} \cdot \text{м} \cdot \text{Кл}^{-2}, \\ c_{11} &= 27.50 \cdot 10^{10} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3}, \\ c_{12} &= 17.90 \cdot 10^{10} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3}, \\ c_{44} &= 5.43 \cdot 10^{10} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3}. \end{aligned}$$

Энергия доменной стенки ζ определялась по приведенным выше постоянным и градиентному коэффициенту $g = 51 \cdot 10^{-11} \text{ Дж} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{Кл}^{-2}$ по формулам (25), (26) из [40]. Как следует из формул (7), (14), (18), (26), зависимость поляризации в грануле от внешнего электрического поля описывается уравнением

$$\hat{\varkappa} E_{ext} = \hat{a}P + \hat{b}P^3 + cP^5 \quad (27)$$

с параметрами термодинамического разложения $\hat{\varkappa}(R)$, $\hat{a}(R)$, $\hat{b}(R)$, зависящими от размера гранулы, и постоянным коэффициентом c . Уравнение (27) есть следствие предположения, что вклады в феноменологические параметры ГЛ, вызванные существованием доменов, наличием переходного слоя, упругими свойствами гранулы, не зависят друг от друга. Это означает, что в зависимостях параметров $\hat{\varkappa}(R)$, $\hat{a}(R)$, $\hat{b}(R)$ ограничиваемся только линейными по η и ξ величинами:

$$\begin{aligned} \hat{\varkappa} &= \varkappa + \varkappa_1 + \varkappa_h \eta, \\ \hat{a} &= a_0(1 + k_{a1} + k_{a2}\eta)T - T_0(1 + k_{a3} + k_{a4}\eta), \\ \hat{b} &= b(1 + k_{b1} + k_{b2}\eta + k_D\xi). \end{aligned} \quad (28)$$

Здесь \varkappa есть формфактор в отсутствие переходного слоя. Коэффициенты \varkappa_1 , \varkappa_h , k_i , $i = a1, a2, a3, b1, b2$, которые определяются упругими свойствами гранулы и наличием переходного слоя, могут быть получены из формул (14), (15), (17), (18) при подстановке в уравнение ГЛ (7). Единственным коэффициентом, который вызван существованием доменов, является

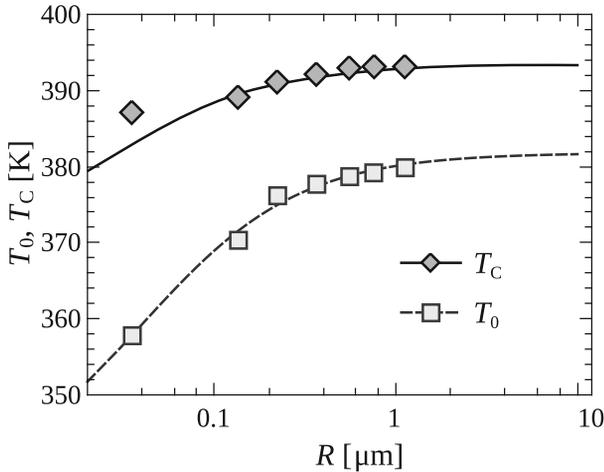


Рис. 2. Зависимость температуры Кюри–Вейсса T_0 и температуры фазового перехода T_C от радиуса R шарообразной гранулы. Результаты теоретических расчетов по формуле (29) представлены кривыми, символы — экспериментальные данные [42]. Для экспериментальных точек параметр R соответствует половине размера гранулы

$k_D = -6Q^2/b$. В дальнейшем коэффициент перед температурой в выражении для \hat{a} обозначим через

$$\hat{a}_0 = a_0(1 + k_{a1} + k_{a2}\eta).$$

Определение феноменологических параметров ГЛ начнем с формфактора. Заменяем разность $(P - P_0)\epsilon_0$ в формуле (14) на χE_f , где χ есть относительная восприимчивость. Зависимость электрического поля в грануле от η в первом приближении учитывать не будем и, пренебрегая величинами порядка χ^{-1} , положим $\hat{\kappa}(R) = \kappa = 1$. Пренебрежение зависимостью от размера гранулы в формфакторе возможно только для описания некоторых эффектов, для которых зависимость от электрического поля не является определяющей. При нахождении коэрцитивного поля или при описании электрического гистерезиса необходимо считать κ функцией R .

Поскольку свойства переходного слоя, как и величина давления p , известны весьма приблизительно, то постоянные слагаемые в феноменологических параметрах ГЛ положим равными нулю ($k_{a3} = 0, k_{b1} = 0$) и будем использовать следующие оценки для параметров: $h = 2$ нм, $k_{a1} = -1, k_{a2} = 4$. Зависимости температуры Кюри–Вейсса T_0 и температуры фазового перехода T_C от размера гранулы в соответствии с выражением (27) и теорией фазовых переходов первого рода [41] задаются соотношениями

$$\begin{aligned} T_0(R) &= T_0 \frac{1 + k_{a4}\eta}{1 + k_{a2}\eta}, \\ T_C(R) &= T_0(R) + \frac{3\hat{b}^2}{16\hat{a}_0c}. \end{aligned} \quad (29)$$

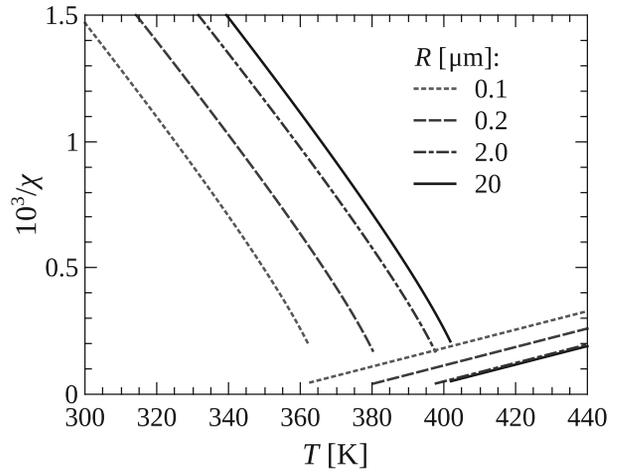


Рис. 3. Температурная зависимость обратной диэлектрической восприимчивости χ^{-1} при различных значениях радиуса шарообразной гранулы

Графики зависимостей $T_0(R)$ и $T_C(R)$ представлены на рис. 2. Эти температуры монотонно убывают с уменьшением размера гранулы, причем закон убывания близок к гиперболическому и хорошо согласуется с экспериментальными данными для керамики титаната бария [42]. Для реальной керамики каждая гранула имеет свою форму, и эта форма отличается от шарообразной. Поскольку керамика состоит из множества гранул, ее свойства можно рассчитывать исходя из усредненной формы гранул. Проведенные в [42] измерения показали близость формы гранулы к шарообразной, что позволяет использовать экспериментальные данные этой работы для сравнения с разработанной выше теорией.

Температурная зависимость обратной диэлектрической восприимчивости, рассчитанная по формуле

$$\epsilon_0\chi = \frac{\partial P}{\partial E} = \frac{1}{\hat{a} + 3\hat{b}P^2 + 5cP^5}, \quad (30)$$

представляется в виде

$$\begin{aligned} \frac{1}{\epsilon_0\chi} &= 4\hat{a}_0(T_C(R) - T_0(R)) \left[\frac{1}{3} + \frac{T_C(R) - T}{T_C(R) - T_0(R)} + \right. \\ &+ \left. \frac{2}{3} \sqrt{1 + 3 \frac{T_C(R) - T}{T_C(R) - T_0(R)}} \right], \quad T < T_C(R), \quad (31) \\ \frac{1}{\epsilon_0\chi} &= \hat{a}_0(T - T_0(R)), \quad T \geq T_C(R). \end{aligned}$$

Отметим, что рассчитывалась величина χ для отдельной гранулы. Зависимость от температуры величины χ^{-1} представлена на рис. 3.

Для расчета диэлектрической проницаемости керамики необходимо принять во внимание закон распределения гранул по размерам, что приводит к исчезновению точек разрыва графика [6] и различию

диэлектрических проницаемостей керамики и гранулы. Тем не менее есть несколько величин, которые примерно одинаковы для гранулы и для керамики: максимальные значения диэлектрической проницаемости и температур T_C и T_0 . Наибольшее значение диэлектрической восприимчивости в теории ГЛ достигается при температуре фазового перехода и равно $1/\varepsilon_0 \hat{a}_0 [T_C(R) - T_0(R)]$. Если имеется множество гранул, размер которых распределен по некоторому закону с наиболее вероятным значением $R = \bar{R}$, то для оценки максимального значения восприимчивости выберем значение при $T = T_C(\bar{R})$. Это значение при любом законе распределения гранул является сглаженным и равно полусумме предельных значений для температуры разрыва [43]:

$$\chi_m(\bar{R}) = \frac{\chi(\bar{R}, T_C(\bar{R}) + 0) + \chi(\bar{R}, T_C(\bar{R}) - 0)}{2} = \frac{0.625}{\varepsilon_0 \hat{a}_0 (T_C(R) - T_0(R))}. \quad (32)$$

График зависимости $\varepsilon_m(\bar{R}) = \chi_m(\bar{R}) + 1$ изображен на рис. 4. Важным моментом является наличие максимума этой зависимости. Ни одна из предложенных ранее моделей не могла объяснить его существование количественно. В настоящей работе максимум $\varepsilon_m(\bar{R})$ при $R = 0.6$ мкм объясняется предложенной зависимостью $\hat{b}(R)$, вызванной наличием доменов.

При сравнении с экспериментальными данными для $\varepsilon_m(\bar{R})$ [42] теоретические значения диэлектрической восприимчивости (32) умножались на относительную плотность керамики, равную 0.9. Представленные на рис. 2, 4 графики однозначно говорят о применимости разработанной теории.

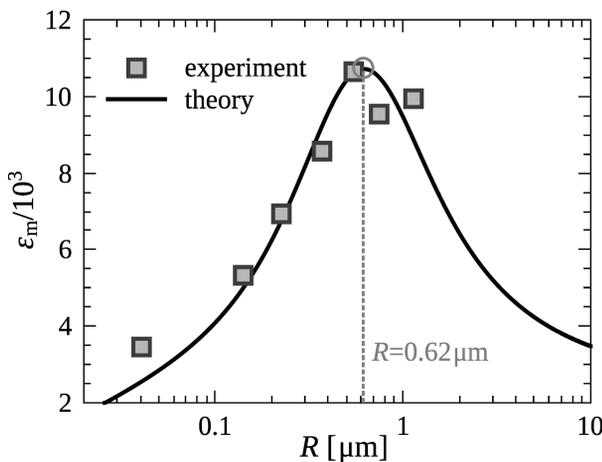


Рис. 4. Зависимость максимальной диэлектрической проницаемости титаната бария от радиуса шарообразной гранулы. Экспериментальные значения взяты из [42] и отвечают среднему размеру гранулы

4.2. Термодинамика электрокалорического эффекта в грануле

Как уже говорилось выше, в силу малого влияния переходного слоя на ЭКЭ будем принимать во внимание только тепловые свойства ядра. Индекс у поляризации в дальнейшем будем опускать, так как ни слой, ни матрица в последующих рассуждениях не участвуют. Будем считать деформацию функцией температуры и поляризации. Плотность энтропии $S = -\partial F / \partial T$ для свободной энергии (2) имеет вид

$$S = S_0(T) - \frac{\hat{a}_0}{2} P^2 - \beta v - \sum_{i,j} \sigma_{ij} \frac{\partial u_{ij}}{\partial T}. \quad (33)$$

Здесь через v обозначен след тензора деформации $v = u_{11} + u_{22} + u_{33}$, а $S_0 = -\partial F_0 / \partial T$. Отметим, что обычно ограничиваются только первыми двумя слагаемыми в правой части (33). Третье слагаемое учитывает влияние упругой деформации, вызванной тепловым расширением ядра гранулы. Последнее слагаемое описывает эластокалорический эффект [9]. Качественные оценки показывают, что вклад третьего слагаемого в энтропию превосходит вклад четвертого, а их общий вклад в часть энтропии, зависящей от поля ($S - S_0$), может составлять до 40%, что согласуется с оценками [11]. Формула (33) является универсальной и применима для тел произвольной формы и для произвольных процессов. В частности, она описывает изменение энтропии при одновременном воздействии электрического и упругого полей, т.е. при мультикалорическом эффекте.

Для дифференциала энтропии в случае изменения только электрического поля справедлива формула

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial E_{ext}} dE_{ext}. \quad (34)$$

Коэффициент при дифференциале электрического поля называется пирозлектрическим коэффициентом, $\pi \equiv \partial S / \partial E$,

$$\pi = \frac{\partial P}{\partial T} - \beta \frac{\partial v}{\partial E_{ext}} - \sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial E_{ext}} \left(\sigma_{ij} \frac{\partial u_{ij}}{\partial T} \right). \quad (35)$$

Разделить пироккоэффициент π на три слагаемых, как в соотношении (1), не представляется возможным из-за нелинейного характера зависимости поляризации. Первое слагаемое определяется не только электрическим полем (первичный эффект), но и зависимостью от упругого поля (вторичный эффект) и градиента поляризации (третичный эффект).

Для энтропии, задаваемой формулой (33), коэффициент π в (35) отличается от широко используемого равенства $\pi = \partial P / \partial T$ [41], поскольку дефор-

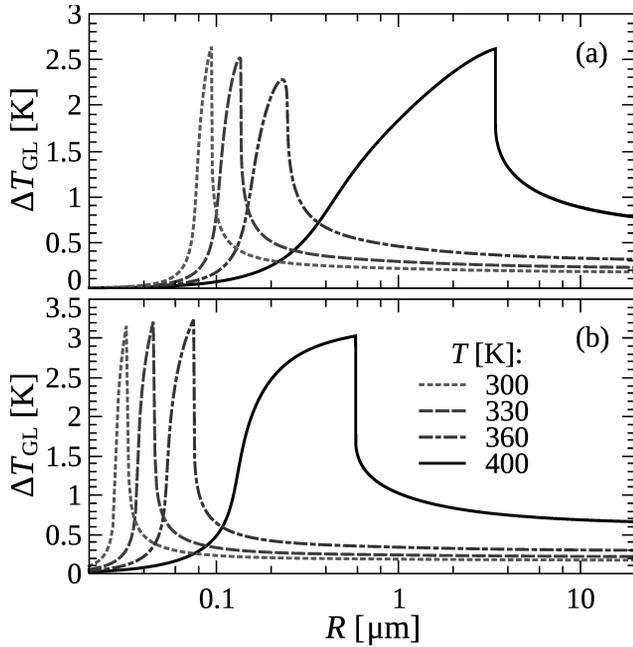


Рис. 5. Зависимости изменения температуры ΔT_{GL} , определяемого свободной энергией F_{GL} , от размера шарообразной (a) и цилиндрической (b) гранул при различной температуре среды и изменении электрического поля 2 МВ/м

мазия из-за эффекта электрострикции зависит от электрического поля. Наличие дополнительных слагаемых в (33) приводит к отличию величины ΔT , измеренной в эксперименте, от рассчитанной через $\partial P/\partial T$. Коэффициент при дифференциале температуры выражается через теплоемкость C_E при постоянном электрическом поле, $(\partial S/\partial T)_E = C_E/T$. Во введенных обозначениях уравнение ЭКЭ в дифференциалах записывается в виде

$$dT = -\frac{\pi T}{C_E} dE_{ext}. \quad (36)$$

Несмотря на то, что дифференциальное уравнение (34) имеет очевидный интеграл $S = \text{const}$, изменение температуры обычно записывают в виде

$$\Delta T = -\int_{E_i}^{E_f} \frac{\pi T}{C_E} dE_{ext}. \quad (37)$$

Коэффициент $\gamma = -\pi T/C_E$ называется электрокалорическим коэффициентом. Формула (37) не очень удобна для расчетов из-за наличия интеграла и изменения теплоемкости C_E с изменением электрического поля. Поэтому предпочтительнее использовать теплоемкость C_P [44, 45]. Для этого в качестве независимой переменной выберем поляризацию P , а напряженность электрического поля будем считать ее функцией, $E_{ext} = E_{ext}(P)$. Энтропия S не зависит от E_{ext} , а зависимость от поляризации вхо-

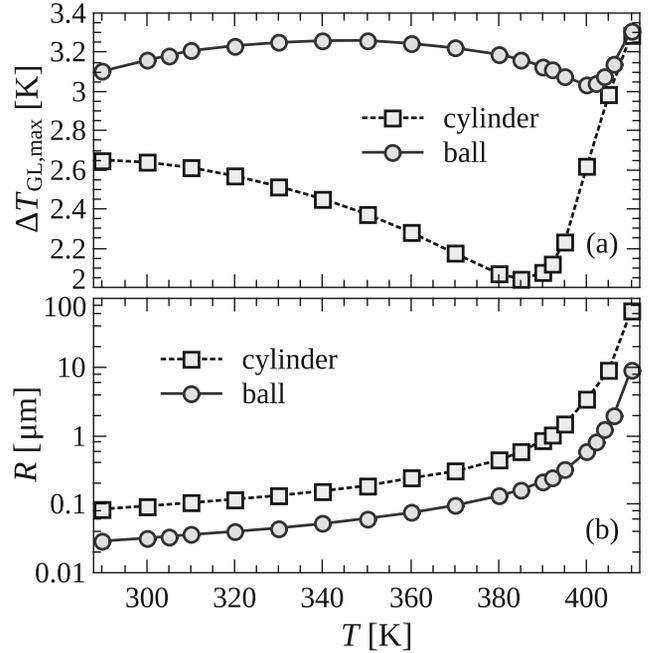


Рис. 6. a) Температурная зависимость максимального по R изменения температуры ΔT_{GL} при ЭКЭ и b) соответствующие размеры гранул шарообразной и цилиндрической формы при изменении электрического поля 2 МВ/м

дит только через деформацию. Вклад деформации в энтропию, вызванный эффектом электрострикции, в несколько раз меньше вклада электрического поля. Следовательно, изменение теплоемкости C_E при приложении электрического поля значительно больше изменения теплоемкости C_P , которую можно считать не зависящей от поля и равной теплоемкости в отсутствие поля $C_0 = \partial S_0/\partial T$. Изменением $C_P = C_0$ в адиабатическом процессе можно пренебречь, но можно аппроксимировать C_P линейной функцией от температуры [46]. Тогда изменение температуры при ЭКЭ представляется в виде суммы трех слагаемых:

$$\begin{aligned} \Delta T &= \Delta T_{GL} + \Delta T_{thermo} + \Delta T_{elast} \equiv \\ &\equiv -\frac{T}{C_P} (\Delta S_{GL} + \Delta S_{thermo} + \Delta S_{elast}). \end{aligned} \quad (38)$$

Здесь изменение энтропии относится только к ее части, которая зависит от электрического поля. Изменение энтропии электрострикции включено в ΔT_{GL} . Первое слагаемое описывает первичный ЭКЭ, второе и третье — вторичный. Основной вклад в ΔT вносят первые два слагаемых, которые имеют вид

$$\Delta S_{GL} = \frac{\hat{a}_0}{2} (P_f^2 - P_i^2), \quad \Delta S_{thermo} = \beta(v_f - v_i). \quad (39)$$

Здесь индекс «i» относится к начальному состоянию системы, а индекс «f» — к конечному, которые задаются напряженностями E_i и E_f соответственно.

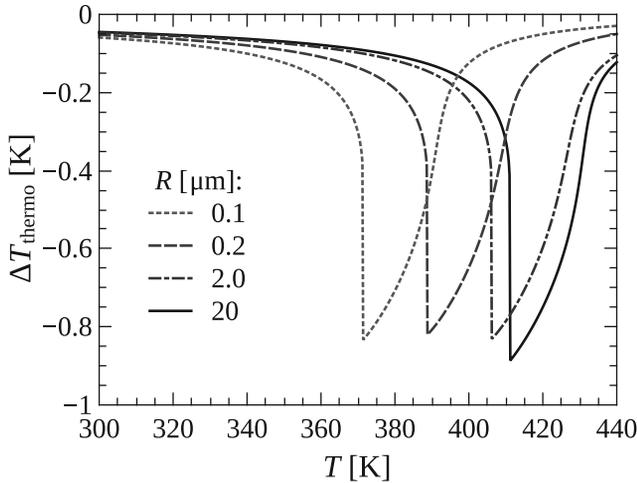


Рис. 7. Температурные зависимости изменений температуры ΔT_{thermo} для различных размеров шарообразной гранулы. Изменения вызваны тепловым расширением при изменении электрического поля 2 МВ/м

Зависимости ΔT_{GL} и ΔT_{thermo} представлены на рис. 5–7. Как следует из полученных кривых, зависимость изменения температуры от размера гранулы подобна зависимости от температуры Кюри–Вейсса: уменьшение T_0 , как и уменьшение R , ведет к сдвигу максимума ΔT_{GL} . Но зависимость от R является более сложной, так как происходит не только сдвиг кривой $\Delta T_{GL}(R)$, но и изменение ее формы. Меняется как ширина указанной кривой, так и величина максимума по температуре, представленная на рис. 6. Наиболее сильно температурные зависимости ΔT_{GL} и ΔT_{thermo} меняются при температуре Кюри–Вейсса, где они имеют разрыв первого рода. Уменьшение радиуса гранулы приводит к уменьшению температуры T_0 , т. е. к смещению точки разрыва в сторону низких температур.

Следует также подчеркнуть сильную зависимость ЭКЭ от формы гранулы. Величины ЭКЭ для сферической и цилиндрической гранул становятся примерно одинаковыми только при температурах, превышающих температуру фазового перехода. Также обратим внимание на различные знаки ЭКЭ, вызванные изменением поляризации и наличием теплового расширения. Как видно на рис. 7, уменьшение суммарного ЭКЭ из-за вклада теплового расширения составляет 20–30%.

5. ВЫВОДЫ

В работе предложено рассматривать керамику как нелинейную композитную среду, в которой включения имеют форму шара, покрытого переходным слоем и помещенного в диэлектрическую мат-

рицу. Свойства переходного слоя определяются как диэлектрическим слоем, так и наличием воздушных пор в керамике. В предположении однородности поляризации удалось решить задачу электроупругости для одиночной гранулы при отсутствии доменов и найти вклад упругих свойств гранулы в параметры уравнения ГЛ.

Учет доменов в предложенном варианте модели КМФ для шарообразной гранулы приводит к точно решаемым задачам электростатики и упругости, но их решение не может быть использовано для определения зависимости феноменологических параметров ГЛ от размера гранулы из-за наличия свободных зарядов, приводящих к исчезновению деполяризующего поля на границе гранулы. Зависимость размера доменов w задавалась первыми коэффициентами разложения упругой энергии гранулы в ряд по параметру $\eta = w/R$ (формула (24)). Для соответствия экспериментальной зависимости $\hat{b}(R)$ был введен феноменологический параметр s (см. формулу (26)), который позволил впервые количественно описать зависимость диэлектрической проницаемости керамики от радиуса ядра R .

Зависимость свойств керамики от размера гранул ранее объяснялась различными причинами: влиянием внутренних напряжений, подвижностью доменных стенок, изменением плотности доменной структуры. В данной работе предложено учитывать все перечисленные факторы не по отдельности, а одновременно, добавив наличие переходного слоя. В первом приближении, в силу малости этих факторов, их можно рассматривать независимо друг от друга.

Поляризация в грануле, как показано в работе, удовлетворяет модифицированному уравнению ГЛ (27), которое отличается от аналогичного уравнения для кристалла наличием формфактора $\hat{\chi}$ и параметрами термодинамического разложения $\hat{a}(R)$, $\hat{b}(R)$. Коэффициент c для керамики и кристалла один и тот же. Это вызвано тем обстоятельством, что деформация при электрострикции пропорциональна квадрату поляризации и не влияет на коэффициенты при более высоких степенях P .

Точно такая же ситуация должна иметь место и для феноменологических параметров свободной энергии ГЛД. Коэффициенты при вторых степенях компонент вектора поляризации изменяются только из-за наличия переходного слоя и упругих свойств ядра. Наличие доменной структуры наиболее сильно влияет на параметры разложения при четвертой степени поляризации, а коэффициенты при более высоких степенях от размера гранулы не зависят.

Зависимости параметров $\hat{a}(R)$, $\hat{b}(R)$ определяются разными физическими причинами. Для коэффициента \hat{a} эта зависимость диктуется упругими свойствами гранулы и наличием переходного слоя. Существование доменных стенок на коэффициент \hat{a} влияния не оказывает из-за наличия свободных зарядов. Наоборот, параметр \hat{b} наиболее сильно зависит от существования доменов. Температурная зависимость деформации приводит к зависимости постоянной Кюри от размера гранул, заметной только при малых R . Более сильный размерный эффект демонстрирует зависимость температуры $T_0(R)$. Зависимость $\hat{a}(R)$ является монотонной, а величина $\hat{b}(R)$ имеет экстремум при $R = s$, который обеспечивает максимум диэлектрической проницаемости при данном размере гранулы.

Учет слагаемых в выражении для свободной энергии (2), связанных с упругим полем, приводит к появлению дополнительных членов в энтропии (33), которые учитывают влияние вторичных эффектов, вызванных взаимодействием электрического и упругого полей. Влияние третичных эффектов является заметным только вблизи доменных границ. Можно показать, что для $R = 0.6$ мкм вклад температурной зависимости энергии доменных стенок в энтропию гранулы составляет порядка 1% от вклада S_{GL} .

Выведенные выражения для параметров термодинамического разложения позволяют определять не только тепловые, но и другие физические характеристики гранулы (спонтанную поляризацию, коэрцитивную силу, гистерезисную кривую, пьезоэлектрические модули) и описывать их зависимость от размера гранулы. Полученные зависимости ЭКЭ для гранул сферической и цилиндрической формы однозначно указывают на сильную зависимость величины изменения температуры от формы гранулы. Наибольшее изменение температуры практически во всем температурном диапазоне достигается для шарообразной гранулы.

Для полного описания свойств керамики, помимо выведенных в работе формул, необходимо знать еще функцию распределения гранул по размерам. Нормальное распределение достаточно точно описывает диэлектрическую проницаемость вблизи температуры фазового перехода и выше этой температуры. При $T < T_0$ точность нормального распределения заметно уменьшается [6, 47]. Увеличение погрешности, на наш взгляд, вызвано зависимостью параметра \hat{b} от наличия доменов, существующих только в сегнетофазе. Кроме того, для точного описания температурной зависимости диэлектри-

ческой проницаемости необходимо уточнение вида распределения гранул по размерам, учитывающего наличие гранул как с тетрагональной, так и с орторомбической фазой.

При нахождении упругих напряжений и поляризации в грануле матрица считалась диэлектрической и ее воздействие на гранулу задавалось давлением p . Это позволяет использовать разработанную в работе теоретическая модель при расчете свойств магнитоэлектрических композитов. В этом случае матрица является магнитоотрицательным материалом, а давление p возникает вследствие эффекта магнитоотрицательности и разности коэффициентов теплового расширения ядра, слоя и гранулы. Результаты расчетов по формулам настоящей работы ясно показывают наличие сильной зависимости диэлектрической проницаемости и ЭКЭ в грануле сегнетоэлектрической керамики от ее размеров. Разработанная теоретическая модель позволяет описывать эти свойства количественно и может быть использована для оптимизации пироэлектрического и электрокалорического эффектов.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-58-26015).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Starkov, O. Pakhomov, and I. Starkov, *Ferroelectrics* **14**, 108 (2014).
2. G. Suchanek, O. Pakhomov, and G. Gerlach, *Electrocaloric Cooling*, InTechOpen, London (2017).
3. A. Greco, C. Aprea, A. Maiorino, and C. Masselli, *Int. J. Refrig.* **106**, 66 (2019).
4. Y. V. Sinyavsky and V. M. Brodyansky, *Ferroelectrics* **131**, 321 (1992).
5. B. C. Kim, K. W. Chae, and C. I. Cheon, *J. Korean Phys. Soc.* **76**, 226 (2020).
6. И. А. Старков, А. С. Анохин, И. Л. Мильников, М. А. Мишнев, А. С. Старков, *ФТТ* **4**, 443 (2022).
7. J. H. Qiu and Q. Jiang, *J. Appl. Phys.* **105**, 034110 (2009).
8. Дж. Най, *Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц*, Изд-во иностр. лит., Москва (1960).
9. А. С. Старков, И. А. Старков, *ЖЭТФ* **146**, 297 (2014).

10. А. Л. Холкин, В. А. Трепаков, Г. А. Смоленский, Письма в ЖЭТФ **32**, 103 (1982).
11. Е. П. Смирнова, Г. Ю. Сотникова, Н. В. Зайцева, А. А. Капралов, Г. А. Гаврилов, Письма в ЖТФ **44**, 49 (2018).
12. N. A. Pertsev, A. G. Zembilgotov, and A. K. Tagantsev, Phys. Rev. Lett. **80**, 1988 (1998).
13. M. Vrabelj, H. Uršič, Z. Kutnjak, B. Rožič, S. Drnovšek, A. Benčan, V. Bobnar, L. Fulanovič, and B. Malič, J. Eur. Ceram. Soc. **36**, 75 (2016).
14. T. Hoshina, S. Wada, Y. Kuroiwa, and T. Tsurumi, Appl. Phys. Lett. **93**, 192914 (2008).
15. A. Y. Emelyanov, N. A. Pertsev, S. Hoffmann-Eifert, U. Böttger, and R. Waser, J. Electroceram. **9**, 5 (2002).
16. А. С. Старков, О. В. Пахомов, И. А. Старков, ЖЭТФ **143**, 1144 (2013).
17. B. A. Strukov, S. T. Davitadze, S. G. Shulman, B. V. Goltzman, and V. V. Lemanov, Ferroelectrics **301**, 157 (2004).
18. T. Hoshina, J. Ceram. Soc. Jpn. **121**, 156 (2013).
19. I. A. Starkov and A. S. Starkov, J. Nanophotonics **10**, 033503 (2016).
20. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1992).
21. В. И. Алешин, Кристаллография **36**, 1352 (1991).
22. О. Г. Вендик, Н. Ю. Медведева, С. П. Зубко, Письма в ЖТФ **34**, 13 (2008).
23. A. S. Starkov, I. A. Starkov, A. I. Dedyk, G. Suchanek, and G. Gerlach, Phys. Stat. Sol. (b) **255**, 1700245 (2018).
24. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теория упругости*, Наука, Москва (1987).
25. А. С. Старков, И. А. Старков, ЖЭТФ **146**, 980 (2014).
26. В. Г. Эдвабник, Современные проблемы науки и образования **1-2**, 76 (2015).
27. Л. А. Апресян, Т. В. Власова, В. И. Красовский, В. И. Крыштов, С. И. Расмагин, ЖТФ **90**, 1175 (2020).
28. L. D. Landau and E. M. Lifshits, Phys. Z. Sowjetunion **8**, 153 (1935).
29. C. Kittel, Phys. Rev. **70**, 965 (1946).
30. T. Mitsui and J. Furuichi, Phys. Rev. **90**, 193 (1953).
31. A. K. Tagantsev, J. Fousek, and L. E. Cross, *Domains in Ferroic Crystals and Thin Films*, Springer, New-York (2010).
32. G. Arlt, D. Hennings, and G. de With, J. Appl. Phys. **58**, 1619 (1985).
33. A. M. Bratkovsky and A. P. Levanyuk, AIP Conf. Proc. **535**, 218 (2000).
34. Y. Huan, X. Wang, J. Fang, and L. Li, J. Eur. Ceram. Soc. **34**, 1445 (2014).
35. Y. Tan, J. Zhang, Y. Wu, Ch. Wang, V. Koval, B. Shi, H. Ye, R. McKinnon, G. Viola, and H. Yan, Sci. Rep. **5**, 1 (2015).
36. B. Dai, X. Hu, R. Yin, W. Bai, F. Wen, J. Deng, L. Zheng, J. Du, P. Zheng, and H. Qin, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **28**, 7928 (2017).
37. N. A. Pertsev and A. G. Zembilgotov, J. Appl. Phys. **78**, 6170 (1995).
38. Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M. T. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnson, and P. Nanni, Phys. Rev. B **70**, 024107 (2004).
39. Y. L. Li, L. E. Cross, and L. Q. Chen, J. Appl. Phys. **98**, 064101 (2005).
40. P. Marton, I. Rychetsky, and J. Hlinka, Phys. Rev. B **81**, 144125 (2010).
41. M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* Oxford Univ. Press, Oxford (1977).
42. V. A. Lukacs, M. Airimioaei, L. Padurariu, L. P. Curecheriu, C. E. Ciomaga, A. Bencan, G. Drazic, M. Avakian, J. L. Jones, G. Stoian, M. Deluca, R. Brunner, A. Rotaru, and L. Mitoseriu, J. Eur. Ceram. Soc. **42**, 2230 (2022).
43. В. И. Смирнов, *Курс высшей математики*, т. 2., Наука, Москва (1974).
44. А. С. Старков, О. В. Пахомов, И. А. Старков, Письма в ЖЭТФ **91**, 556 (2010).
45. G. G. Wiseman and J. K. Kuebler, Phys. Rev. **131**, 2023 (1963).
46. D. L. Shan, C. H. Lei, Y. C. Cai, K. Pan, and Y. Y. Liu, Int. J. Solids Struct. **216**, 59 (2021).
47. R. P. S. M. Lobo, N. D. Mohallem, and R. L. Moreira, J. Amer. Ceram. Soc. **78**, 1343 (1995).