

Старков И.А.¹, Мыльников И.Л.^{2,3}, Старков К.А.³, Старков А.С.³

¹Санкт-Петербургский национальный исследовательский

Академический университет РАН

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический

университет «ЛЭТИ»

³Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет

информационных технологий, механики и оптики

Флексокалорический эффект в сегнетоэлектрическом слое

В работе проведено теоретическое исследование распределения поляризации и механических напряжений в сегнетоэлектрическом слое при учёте флексоэлектрического эффекта. Предполагается, что сегнетоэлектрик не обладает ни пьезоэлектрическими, ни электрострикционными свойствами. Особое внимание уделяется постановке условий на границе раздела двух сред. Исследуется влияние градиентных слагаемых в термодинамическом потенциале на граничные условия. Показано, что корректная постановка граничных условий невозможна без учета квадрата градиента деформации. Наличие этого слагаемого ведёт к существованию пограничного слоя вблизи границ флексоэлектрика, в котором градиент деформации может достигать $10^5 - 10^6 \text{ м}^{-1}$.

Ключевые слова: Тонкие плёнки, флексоэлектрический эффект, флексокалорический эффект, градиент деформации, титанат-станнат бария.

В некоторых диэлектриках под воздействием механических напряжений может возникать поляризация (прямой пьезоэлектрический эффект). В отличие от электрострикции прямой пьезоэффект наблюдается только в кристаллах без центра симметрии. В centrosymmetric кристаллах возможно появление поляризации при наличии неоднородной деформации – прямой флексоэлектрический эффект (ФЭЭ [1]). Существует и обратный ФЭЭ – возникновение неоднородной деформации при наличии электрического поля. Несмотря на то, что этот эффект известен весьма давно и встречается не только в кристаллах, но и в биологических материалах, значительный интерес к флексоэлектрикам появился только в последнее десятилетие. Это объясняется появлением наноструктурированных метаматериалов [2], обладающих пьезоэлектрическими свойствами, благодаря ФЭЭ. К тому же оценка флексоэлектрических коэффициентов (ФЭК), полученная [3] из теоретических соображений, оказалась заниженной. Так как ФЭЭ пропорционален диэлектрической проницаемости [1, 3], то его наибольшие значения должны достигаться для сегнетоэлектриков. Опыты, проведённые над сегнетоэлектриками со структурой типа перовскита, показали, что экспериментально измеренное значение ФЭЭ на три порядка превышает теоретическую оценку [1]. Помимо этого, ФЭЭ должен усиливаться по мере уменьшения размеров образца и на наноуровне может быть весьма значительным. Следовательно, флексоэлектричество следует учитывать при расчёте наноразмерных элементов сегнетоэлектрических устройств. Кроме того, температурная зависимость ФЭК приводит к флексокалорическому эффекту (ФКЭ), впервые предсказанному в [4]. Указанный эффект заключается в изменении температуры или

энтропии неоднородно деформированного образца при приложении электрического поля и может быть использован для создания твёрдотельных охладителей [5].

Для описания флексоэлектрического образца будем использовать плотность энергии w . Уравнения и граничные условия получаются из условия экстремальности w на основе вариационных принципов. Пусть образец занимает объём V , ограниченный поверхностью S . Введём также вектора смещений u с компонентами u_i , ($i = 1, 2, 3$), и потенциал φ . Обычным образом определим по ним электрическое поле $E = -\varphi_{,i}$ и тензора деформаций $u_{ij} = (u_{i,j} + u_{j,i})/2$ и градиента деформаций $v_{ijk} = u_{k,ij}$. Здесь и далее индекс после запятой означает дифференцирование по соответствующей переменной в декартовой системе координат x_1, x_2, x_3 . Будем предполагать, что плотность энергии w , помимо электрического поля E_i , зависит как от тензора деформации u_{ij} , так и от его градиента v_{ijk} . Кроме того, предполагается, что в w входит зависимость от компонентов поляризации P_i и их производных $P_{i,j}$. Тогда полная энергия W , запасённая в объёме V , имеет вид

$$W \equiv \int_V w(u_{ij}, v_{ijk}, E_i, P_i, P_{i,j}) dV. \quad (1)$$

Запись W в виде (1) означает, что рассматриваемый образец обладает как упругими, так и электрическими свойствами, которые зависят не только от деформации и электрического поля, но и от градиентов деформации и поляризации. Для записи результатов варьирования (1) обозначим через σ_{ij} , τ_{ijk} , D_i , J_{ij} тензор напряжений, тензор "высших" напряжений [6], электрическое смещение и сопряжённую к поляризации величину

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial w}{\partial u_{ij}}, \quad \tau_{ijk} = \frac{\partial w}{\partial v_{ijk}}, \quad D_i = \frac{\partial w}{\partial E_i}, \quad J_{ij} = \frac{\partial w}{\partial P_{i,j}}. \quad (2)$$

В дальнейшем величины будем использовать соглашение Эйнштейна: по повторяющимся индексам производится суммирование. Отметим, что переменные σ_{ij} , τ_{ijk} , D_i , J_{ij} и u_{ij} , v_{ijk} , E_i , $P_{i,j}$ являются обобщёнными силами и координатами, сопряжёнными друг другу. Для получения граничных условий заметим, что величины $\delta u_{k,j}$ на поверхности S нельзя считать независимыми, так как они определяются значениями δu_k . Ввиду этого представим $\delta u_{k,j}$ в виде

$$\delta u_{k,j} = d_j^{\parallel} \delta u_k + n_j d^{\perp} \delta u_k, \quad d^{\perp} \equiv n_k \frac{\partial}{\partial x_k}, \quad d_j^{\parallel} \equiv (\delta_{jk} - n_j n_k) \frac{\partial}{\partial x_k}, \quad (3)$$

т.е. разделим производную на нормальную и тангенциальные составляющие [6]. Использование теоремы Остроградского-Гаусса позволяет преобразовать объёмные интегралы к поверхностным и

$$\begin{aligned} \delta W = \int_V \left[(\sigma_{jk,j} - \tau_{ijk,ij}) \delta u_k + D_{i,i} \delta \varphi + \left(\frac{\partial w}{\partial P_i} - J_{ij,j} \right) \delta P_i \right] dV + \\ + \int_S [(\sigma_{jk} - \tau_{ijk,i}) n_j \delta u_k + \tau_{ijk} n_i \delta u_{k,j} + D_j n_j \delta \varphi + J_{ij} n_j \delta P_i] dS, \end{aligned} \quad (4)$$

где n_j – компоненты вектора нормали к S . Условие экстремальности (1), согласно (4), приводит к уравнениям

$$\zeta_{jk,j} = 0, \quad D_{i,i} = 0, \quad \frac{\partial w}{\partial P_i} = J_{ij,j}, \quad (5)$$

в которых обобщённое напряжение ζ_{jk} задаётся равенством $\zeta_{jk} = \sigma_{jk} - \tau_{ijk,i}$. Из равенства (4) также вытекают 20 граничных условий

$$[\varphi] = 0, \quad [u_k] = 0, \quad [P_k] = 0, \quad [d^{\perp} u_k] = 0, \quad [R_k] = 0, \quad [T_k] = 0, \quad [n_k D_k] = 0, \quad [n_k J_{ik}] = 0. \quad (6)$$

Здесь введены обозначения

$$T_k \equiv n_i \zeta_{ik} + n_i n_j \tau_{ijk} (d_i^{\parallel} n_j) - d_j^{\parallel} (n_i \tau_{ijk}), \quad R_k \equiv n_i n_j \tau_{ijk}. \quad (7)$$

Символ $[X]$ означает скачок величины X при переходе через границу раздела. Первые 3 условия заключаются в обычной непрерывности потенциала, смещений и поляризации.

Непрерывность нормальной составляющей электрического смещения $n_k D_k$ также входит в стандартные граничные условия электростатики. Условие непрерывности T_k является обобщением условия непрерывности $n_i \sigma_{ij}$ в обычной теории упругости. Новым являются только условия непрерывности $d^\perp u_k$ и R_k . Таким образом, электроупругое поле во флексоэлектрике должно удовлетворять 5 уравнениям (5), 20 условиям на внутренних границах раздела сред (6) и 10 условиям на внешних границах, которые задаются условиями эксперимента. Подчеркнём, что приведённый выше вывод уравнений и граничных условий для флексоэлектрика не зависит от вида w .

Для описания тепловых свойств будем считать энергию (1) зависящей также от температуры T . Тогда стандартным образом определяется удельная энтропия $s = -\partial w / \partial T$ и полная энтропия $S = -\partial W / \partial T$. Варьирование энтропии происходит по аналогии с варьированием энергии и приводит к формуле

$$\delta S = \int_V \left[\gamma_i^u \delta u_i + \left(\frac{\partial D_i}{\partial T} \right)_{,i} \delta \varphi + \left(\frac{\partial^2 w}{\partial P_i \partial T} - \frac{J_{ij,j}}{\partial T} \right) \delta P_i \right] dV + \int_S \left[\left(\frac{\partial \sigma_{jk}}{\partial T} - \frac{\partial \tau_{ijk,i} n_j}{\partial T} + \frac{\partial T_k}{\partial T} \right) \delta u_k + \frac{\partial R_k}{\partial T} d^\perp \delta u_k + \frac{\partial D_j n_j}{\partial T} \delta \varphi + \frac{\partial J_{ij} n_j}{\partial T} \delta P_i \right] dS. \quad (8)$$

Здесь введены обозначения

$$\gamma_{ij} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial T}, \quad \gamma_{ijk} = \frac{\partial \tau_{ijk}}{\partial T}, \quad \gamma_i = \frac{\partial^2 w}{\partial E_i \partial T}, \quad \gamma_{ij}^g = \frac{\partial J_{ij}}{\partial T}, \quad (9)$$

$$\gamma_i^u = \left(\frac{\partial \sigma_{jk}}{\partial T} \right)_{,j} - \left(\frac{\partial \tau_{ijk}}{\partial T} \right)_{,ij}, \quad \gamma_i^p = \frac{\partial^2 w}{\partial P_i \partial T} - \left(\frac{\partial J_{ij}}{\partial T} \right)_{,j}.$$

Коэффициенты γ естественно назвать пироккоэффициентами. Из этих коэффициентов известны пироэлектрический γ_i и пироэластичные γ_{ij} . Остальные коэффициенты являются новыми и обусловлены градиентными величинами в w . Из (8) вытекает, что существуют 2 вида калорических эффектов – объёмные и поверхностные. Напомним, что ФЭЭ эффект может быть объёмным, поверхностным и динамическим [1]. В данной работе зависимость от времени отсутствует, поэтому имеется только 2 вида ФЭЭ. Поверхностные эффекты, если пренебречь температурной зависимостью векторов нормали, для свободных границ (при выполнении (6)) вклада в изменение энтропии не дают. Для закреплённой границы такой вклад есть.

В качестве простейшего примера использования выведенных выше уравнений, рассмотрим задачу о флексоэлектрическом слое. Толщину флексоэлектрика обозначим через l и направим ось аппликат перпендикулярно слою. Будем рассматривать скалярный вариант, т.е. предполагать наличие одной компоненты у векторов смещения и поляризации, зависящих только от $z = x_3$. Производные по z будем обозначать штрихами. Разность потенциалов на границах слоя обозначим через U и будем считать заданной величину давления на границе $z = 0$. Плотность энергии в одномерной модели для указанного слоя записывается в виде [1]

$$w = \frac{a_1}{2} P^2 + \frac{a_2}{4} P^4 + \frac{a_3}{4} P^6 + \frac{c}{2} (u')^2 - f^{(1)} (Pu'' - P'u') + quP^2 + \frac{g}{2} (P')^2 + \frac{h}{2} (u'')^2 + P\varphi' + \frac{\varepsilon_0}{2} (\varphi')^2. \quad (10)$$

Здесь a_1, a_2, a_3 – коэффициенты Гинзбурга-Ландау, c – модуль упругости, f – ФЭК, g и h – градиентные коэффициенты, q – коэффициент электрострикции, ε_0 – электрическая постоянная. В соответствии с теорией Гинзбурга-Ландау предполагается, что от температуры зависит только коэффициент a_1 и флексоэлектрический коэффициент f . Экспериментальные данные по зависимости от температуры градиентных членов g, h отсутствуют. В рассматриваемом случае энтропия имеет вид

$$s = \frac{\partial a_1}{\partial T} P^2 + \frac{\partial f}{\partial T} (Pu'' - P'u'). \quad (11)$$

По формуле для энтропии (11) достаточно просто рассчитывается изменение температуры ΔT [5]. Изменение энтропии и температуры, как следует из (11), состоит из двух слагаемых. Первое слагаемое определяется изменением поляризации, как в обычном электрокалорическом эффекте, а во второе входят производные поляризации и деформации (ФКЭ). Отметим, что и изменение поляризации зависит от градиентных слагаемых, т.е. учёт градиентных членов в (10) приводит как к появлению второго слагаемого в (11), так и изменению первого.

Решение уравнений для P и u , вытекающих из (10), в рассматриваемом одномерном случае проблем не вызывает. Значения материальных параметров в (10) выбраны такими же как и в [9] и отвечают титанату бария. Зависимость $f(T)$ моделировалась экспериментальными данными из [7]. Результаты вычислений координатной зависимости поляризации представлены на Рис.1, а на Рис.2 представлено изменение температуры при флексокалорическом эффекте для различных значений толщины слоя.

Обсудим полученные результаты. Наличие градиентных слагаемых в (10) приводит к появлению пограничных слоёв у границ флексоэлектрика (см. Рис.1). Изменение поляризации в пограничном слое сопоставимо по величине со значениями поляризации в неограниченном сегнетоэлектрике. Смещение в пограничном слое, вызванное ФЭЭ, является малым, но производная от деформации может быть большой и может достигать 10^5-10^6 м^{-1} , что согласуется с экспериментальными данными [1]. Значительный градиент деформации приводит к заметному флексокалорическому эффекту. Наибольшее значение изменения температуры $\Delta T_{flexo} = 0.13 \text{ К}$ достигается вблизи фазового перехода при температуре $T = 388 \text{ К}$, что примерно в 3 раза больше аналогичной величины при электрокалорическом эффекте.

Также типичным для ФКЭ является наличие двух экстремумов выше и ниже температуры фазового перехода. Данный эффект является малым и для слоёв, толщиной более $0.5 \mu\text{м}$ на три-четыре порядка меньше ЭКЭ для тех же значений электрического поля. Однако можно указать две области, где ФКЭ может быть весьма значительным. Во-первых, на границе слоя и подложки существуют деформации, вызванные рассогласованием постоянных решетки (misfit strain). Эти деформации приводят к существованию градиента порядка 10^6 м^{-1} в приповерхностном слое толщиной несколько нанометров. Тогда изменение температуры при мгновенном изменении электрического поля достигает 60°С [10]. Во-вторых, значительные градиенты деформации и поляризации возникают вблизи доменных стенок. Иными словами, при описании доменных стенок наряду с ЭКЭ следует учитывать и ФКЭ. Поскольку движение доменной стенки сопровождается выделением или поглощением тепла, для описания формы домена следует использовать задачу Стефана для уравнения теплопроводности. Укажем также еще одну область, где влияние ФКЭ может быть заметным. Это расчет потерь в диэлектрике. В настоящий момент существует две гипотезы, подтвержденные экспериментально. Согласно первой, потери вызываются преобразованием электрического поля в акустические волны и их последующим излучением в окружающее пространство [12], а согласно второй – ЭКЭ [11]. С нашей точки зрения, ФЭКЭ также может вносить вклад в потери, особенно при наличии доменных стенок. Рассчитанные значения КЭ в тонких слоях сегнетоэлектриков позволяют надеяться на существенный прогресс в построении твёрдотельного охлаждения. Одним из наиболее перспективных материалов, на наш взгляд является титанат-станнат бария – BST. температура фазового перехода у него близка к комнатной, а ФЭК примерно в два раза больше, чем у титаната бария. Следовательно, можно ожидать удвоения флексокалорического эффекта.

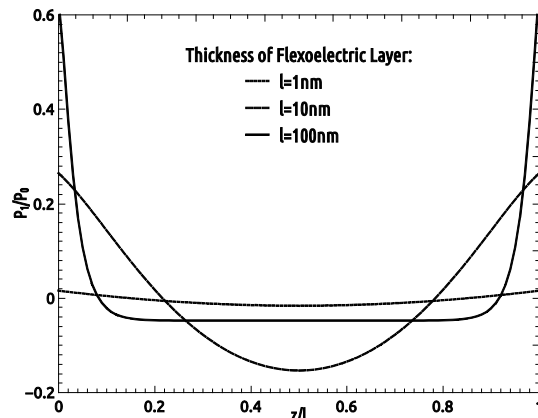


Рис. 1. Зависимость флексоэлектрической части поляризации P_1 от безразмерной координаты для различных толщин слоя $l = 1, 10, 100$ нм.

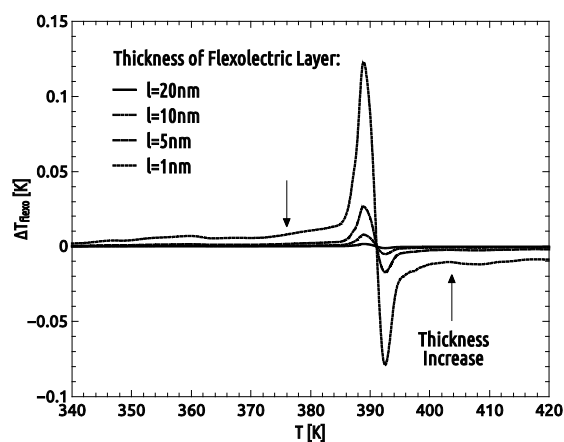


Рис. 2. Изменение температуры при флексокалорическом эффекте для различных толщин слоя $l = 1, 5, 10, 20$ нм при электрическом поле 10 МВ/м.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-01036 мол_а.

Библиографический список

1. P. Zubko, G. Catalan, A. K. Tagantsev Flexoelectric effect in solids. Annual Review of Materials Research. 2013. P. 387-421.
2. N. D. Sharma, C. M. Landis, P. Sharma Piezoelectric thin-film superlattices without using piezoelectric materials, Journal of Applied Physics. 2010. P. 024304.
3. Коган Ш. М., Пьезоэлектрический эффект при неоднородной деформации и акустическое рассеяние носителей тока в кристаллах. Физика Твёрдого Тела. 1963. С. 2829-2831.
4. Старков А.С., Старков И.А. Мультикалорический эффект в твёрдом теле: новые аспекты. Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. 2014. С. 297-303.
5. I.A. Starkov, A.S. Starkov On the thermodynamic foundations of solid-state cooler based on multiferroic materials. International Journal of Refrigeration. 2014. P. 249-256.
6. R.D. Mindlin Second gradient of strain and surface-tension in linear elasticity. International Journal of Solids and Structures. 1965. P. 417-438.
7. W. Ma, L.E. Cross Flexoelectricity of barium titanate. Applied Physics Letters. 2006. P. 232902.
8. A.S. Starkov, I.A. Starkov Impact of the flexocaloric effect on polarization in the flexoelectric layer. International Journal of Solids and Structures. 2016. P. 65-69.
9. I.A. Starkov, A.S. Starkov A generalized thermodynamic theory of the multicaloric effect in single-phase solids. International Journal of Solids and Structures. 2016. P. 187-194.
10. Старков А.С., Старков И.А. Мультикалорический эффект в пьезоэлектрическом слое. Физика Твёрдого Тела. 2016. С. 1739-1743.
11. M. Marvan, A.K. Jonscher, J. Fähnrich Electrocaloric effect as a cause of dielectric loss. Journal of the European ceramic society. 2001. P. 1345-1348.