

Подход Вейсса для нахождения уравнения состояния сегнетоэлектрика, легированного металлами

А.С. Старков^{1,2}, М.А. Мишнёв¹, И.А. Старков¹

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

²Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО

Аннотация: Предложена теоретическая модель для описания термодинамических свойств легированных сегнетоэлектрических кристаллов на основе модифицированного подхода среднего поля Вейсса. В качестве примера использования разработанного подхода рассматривается перовскитная керамика титанат бария с включениями лантана. Полученное совпадение аналитических и экспериментальных результатов позволяет надеяться на применимость разработанной теории к расчёту и других легированных сегнетоэлектриков.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, модель Вейсса, коэффициенты Ландау, титанат бария, лантан

1. Введение

Охлаждение, основанное на калорических эффектах, по сравнению с широко распространённым пароконпресссионным обладает более высокой эффективностью, экологичностью, и также возможностью охлаждения микрообъектов [1–4]. Наиболее перспективным из калорических эффектов, на наш взгляд, является электрокалорический эффект (ЭКЭ) [3], который заключается в изменении тепловых свойств (температуры, энтропии, теплоёмкости) при приложении или снятии электрического поля. Наибольшим ЭКЭ обладают сегнетоэлектрики при температурах, близких к температуре фазового перехода, где велика зависимость диэлектрической проницаемости от температуры. Несмотря на существование различных подходов для усиления электрокалорического эффекта [5, 6], прогресс в создании современных охлаждающих на ЭКЭ в значительной степени сдерживается из-за отсутствия материалов с большим значением ЭКЭ при комнатных температурах. Одним из способов получения сегнетоэлектриков с заданными свойствами является легирование, когда происходит замещение одного атома кристаллической решётки на другой. При этом расчёт свойств легированного материала оказывается чрезвычайно трудной задачей. Имеющиеся методы нахождения усреднённых физических характеристик не работают. Это связано как с нелинейностью уравнений, так и с тем фактом, что легирование не является чисто механическим процессом, а приводит к качественному изменению кристаллической решётки. Для описания тепловых свойств сегнетоэлектриков используется модели Изинга и Вейсса и также вытекающая из них модель Гинзбурга-Ландау (ГЛ). Изначально обе теории предназначались для описания фазовых переходов второго порядка [7], но включение нелинейных слагаемых в выражение для среднего поля позволило описать достаточно точно фазовые переходы типа порядок-беспорядок [8] при использовании модели Изинга. В данной работе для описания свойств легированных сегнетоэлектрических кристаллов типа смещения, к которым относится титанат бария (BaTiO_3), предлагается использовать подход среднего поля Вейсса и его модификацию. В качестве примера легирующей добавки рассматривается лантан (La).

2. Классическая теория среднего поля Вейсса для сегнетоэлектриков

При действии постоянного электрического поля E атомы в кристаллической решётке сегнетоэлектрика ориентируются так, что их дипольные моменты стремятся стать параллельно электрическому полю. В результате установления равновесного состояния возникает поляризация P , сонаправленная с электрическим полем. Согласно теории среднего поля Вейсса [9], поле сил, действующих на дипольный момент атома сегнетоэлектрика, может быть сведено к сумме электрического поля E и некоторого добавочного поля, учитывающего воздействие на данный атом смежных атомов сегнетоэлектрика и пропорционального его поляризации. Это предположение означает, что на отдельный диполь действует не только приложенное электрическое поле, но и остальные диполи системы. Эффективное электрическое поле E_{ef} в сегнетоэлектрике есть сумма истинного электрического поля E и добавочного поля βP : $E_{ef} = E + \beta P$, где β есть некоторая положительная постоянная, характеризующая свойства данного сегнетоэлектрика. В более точной формулировке эффективное поле может быть записано в виде ряда [8]

$$E_{ef} = E + \beta P + \gamma P^3 + \delta P^5 + \dots, \quad (1)$$

в котором ограничиваются только выписанными слагаемыми. Здесь γ, δ, \dots есть некоторые постоянные, связанные с квадрупольным, октупольным и т.д. моментами данного сегнетоэлектрика.

Пусть в единице объема сегнетоэлектрика содержится N элементарных ячеек с постоянным дипольным моментом p_0 . Под элементарной ячейкой понимаем минимальный набор атомов, который периодически повторяется. Поместим начало сферической системы координат (r, ϑ, φ) в произвольную точку и будем исследовать электрическое поле в этой точке. Полярную ось направим по направлению внешнего поля E . Если бы поле E отсутствовало, то оси молекул были бы равномерно распределены по всем направлениям. При наличии внешнего поля распределение осей молекул находится из закона Больцмана

$$dN = ce^{-U/k_B T} dV, \quad (2)$$

где c – нормировочная постоянная, определяемая из условия $\int dN = N$, $k_B = 1.38 \times 10^{16}$ эрг/К – универсальная постоянная Больцмана, $U = -p_0 E \cos \vartheta$ – потенциальная энергия ячейки в рассматриваемом поле сил, которая зависит только от угла ϑ . После нахождения постоянной c , оставим в распределении (2) зависимость только от угла ϑ и перепишем его в виде

$$dN = \frac{2\alpha N}{\text{sh}\alpha} e^{\alpha \cos \vartheta} \sin \vartheta d\vartheta. \quad (3)$$

Здесь, в отличие от (2), dN – число молекул, углы осей которых с направлением поля лежат в промежутке от ϑ до $\vartheta + d\vartheta$, и введено обозначение $\alpha = p_0 E_{ef} / k_B T$. Таким образом, отклонение распределения молекул от равномерного, определяемое распределением (3), тем больше, чем больше напряженность поля E и чем меньше температура. Это и понятно, так как с повышением температуры растет энергия теплового движения, нарушающего упорядоченность распределения. Определим теперь результирующий дипольный момент единицы объема тела, т.е. его поляризацию P . Вектор P считаем параллельным эффективному полю E_{ef} , поэтому его значение будет равно сумме проекций моментов всех N атомов на направление полярной оси. Общий дипольный момент dN атомов, оси которых лежат между ϑ и $\vartheta + d\vartheta$, равен $p_0 dN$, а его проекция на полярную ось равна $p_0 \cos \vartheta dN$. Следовательно, поляризация тела равна $P = \int p_0 \cos \vartheta dN$ или [9, 10]

$$P = p_0 N \left(\operatorname{cth} \alpha - \frac{1}{\alpha} \right). \quad (4)$$

Формула (4) при $\beta = 0$ была впервые получена Ланжевенем, и функция $L(\alpha) = \operatorname{cth} \alpha - 1/\alpha$ называется функцией Ланжевена.

3. Уравнение Ландау-Гинзбурга

Для малых значений параметра α функция Ланжевена может быть разложена в ряд Маклорена

$$L(\alpha) = \alpha/3 - \alpha^3/45 + 2\alpha^5/945 + \dots \quad (5)$$

При малых значениях напряженности уравнение Ланжевена (4), как нетрудно проверить при использовании ряда (5), переходит в уравнение ГЛ

$$E = aP + bP^3 + cP^5, \quad (6)$$

коэффициенты которого имеют вид

$$a = \frac{3k_B T}{p_0^2 N} - \beta, \quad b = \frac{9}{5} \frac{k_B T}{p_0^4 N^3} - \gamma, \quad c = \frac{297}{175} \frac{k_B T}{p_0^6 N^5} - \delta. \quad (7)$$

Коэффициент a в уравнении (6) линейно зависит от температуры T и записывается в виде $a = a_0(T - T_C)$. Здесь a_0 есть некоторая постоянная, а T_C – температура фазового перехода или температура Кюри. Так как величины $\{a_0, b, c, T_C\}$ для многих сегнетоэлектриков известны, то выпишем соотношения, связывающие их и параметры модели Вейсса $\{\beta, \gamma, \delta, p_0, N\}$,

$$a_0 = \frac{3k_B}{p_0^2 N}, \quad T_C = \frac{p_0^2 \beta N}{3k_B}, \quad \beta = a_0 T_C, \quad p_0^2 N = \frac{3k_B}{a_0}. \quad (8)$$

Относительная диэлектрическая восприимчивость $\chi = 1/\epsilon_0 \partial P / \partial E$ в модели ГЛ есть

$$\chi = \frac{1}{\epsilon_0 (a + 3bP^2 + 5cP^4)}. \quad (9)$$

Здесь ϵ_0 – электрическая постоянная. При температурах, превышающих температуру Кюри, формула (9) может быть приближённо записана как

$$\chi = \frac{1}{\epsilon_0 a_0 (T - T_C)}. \quad (10)$$

Соотношение (10) позволяет достаточно точно определять параметры a_0 и T_C по известным экспериментальным зависимостям диэлектрической проницаемости от температуры.

4. Определение коэффициентов для легированного сегнетоэлектрика

Перейдём к рассмотрению легированного сегнетоэлектрика, в котором часть атомов из исходного сегнетоэлектрика M_m заменена на атомы M_i . Здесь и далее индексы m и i относятся к матрице (исходному сегнетоэлектрику или, в нашем случае, титанату бария) и включению (легирующему материалу, лантану). Величины, характеризующие свойства легированного сегнетоэлектрика, будем записывать без указанных индексов. Обозначим через ν долю замещённых атомов. Тогда доля исходных атомов будет $1 - \nu$. Предположим, что замещённые атомы располагаются достаточно равномерно и исходный образец можно разбить на множество подобластей

(набор элементарных ячеек), в каждой из которых концентрация включений будет одинакова и равна ν . Для легированного материала среднее значение дипольного момента ячейки p_0 и связанная с ним постоянная β является взвешенным средним от их значений в матрице и включении

$$\beta = (1-\nu)\beta_m + \nu\beta_i, \quad p_0 = (1-\nu)p_{0m} + \nu p_{0i}. \quad (11)$$

Равенство (11) есть следствие аддитивности дипольного момента. Перейдем к определению третьего параметра N , необходимого для нахождения коэффициента a и его зависимости от температуры. Количество специфицированных структурных элементов в одном моле вещества называется постоянной Авогадро N_A . Следовательно, отношение чисел N_i и N_m равно отношению молярных масс титаната лантана $\mu_i = 234.77$ г/моль и титаната бария $\mu_m = 233.192$ г/моль

$$N_i = N_m \frac{\mu_m}{\mu_i}, \quad N = N_m \left(1 + \frac{\mu_m - \mu_i}{\mu_i} \right). \quad (12)$$

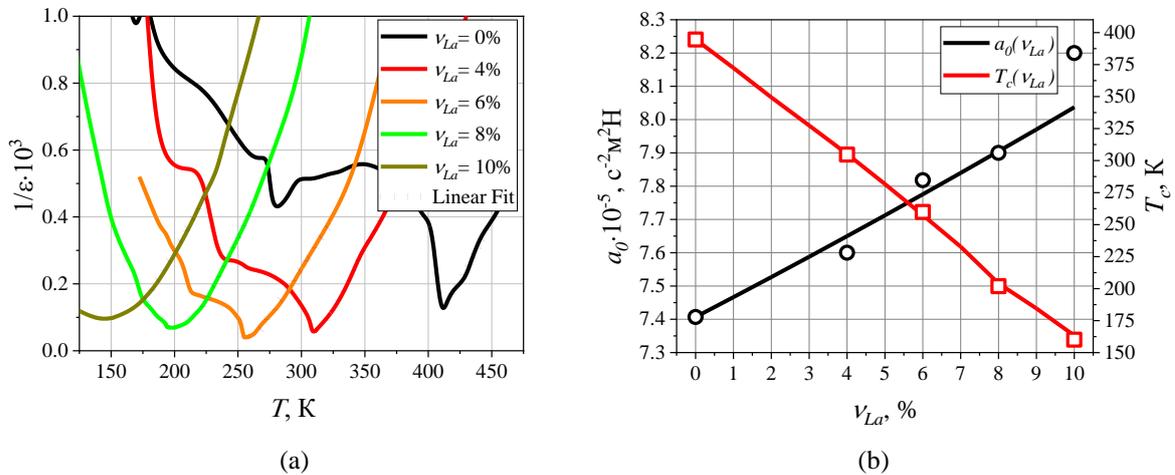


Рисунок 1. (а) Температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости $1/\epsilon$. При расчётах использовались экспериментальные данные работы [11]. Пунктирными линиями отмечены области линейной интерполяции для определения a_0 . (б) Зависимости коэффициентов $\{a_0, T_C\}$ от концентрации легирования La, прямые – теория, символы – эксперимент.

Отличие в параметрах N_i и N_m при не слишком больших значениях ν составляет десятые доли процента и в первом приближении различием этих параметров можно пренебречь. Для легирования другими металлами, например, магнием параметры N_i и N_m заметно отличны друг от друга, и их нельзя заменять на один. В результате для нахождения a_0 и T_C получаем окончательную формулу

$$a_0 = \frac{3k_B}{[(1-\nu)p_{0m} + \nu p_{0i}]^2 N}, \quad T_C = \frac{[(1-\nu)p_{0m} + \nu p_{0i}]^2 [\beta_m(1-\nu) + \beta_i\nu] N}{3k_B}. \quad (13)$$

Формулы (13) выражают коэффициенты a_0 и T_C для легированного сегнетоэлектрика через аналогичные коэффициенты для матрицы и включения.

5. Выводы и результаты

Для проверки полученных теоретических зависимостей (13) было проведено сравнение с имеющимися экспериментальными данными [11]. По зависимости диэлектрической проницаемости от температуры на основе формулы (10) были получены зависимости

коэффициентов $\{a_0, T_C\}$ от процента легирования лантаном (см. рис 1). По этим зависимостям была найдена аналогичная зависимость коэффициента β . Так как при близких значениях молярной массы бария и лантана в (13) единственным неизвестным параметром является отношение ρ_0/ρ_{0m} , то его значения подбирались из условия наилучшего соответствия разработанной теории экспериментальным данным. Вычисленные по экспериментальным данным зависимости коэффициентов a_0 и T_C с высокой степенью точности совпали с предсказываемыми на основе теории среднего поля Вейсса. Преимуществом используемой модели является то, что параметры Вейсса $\{\beta, \rho_0, \gamma, \delta\}$ можно считать аддитивными величинами, т.е. подчиняющимися закону (11). А коэффициент N однозначно определяется молярной массой вещества. Коэффициенты Ландау-Гинзбурга $\{a, b, c\}$ аддитивными не являются, но могут быть пересчитаны по параметрам Вейсса. Так как имеющихся экспериментальных данных недостаточно для нахождения коэффициентов $\{b, c\}$, то сравнение их теоретических значений с экспериментальными не проводилось. Для нахождения коэффициентов Ландау-Гинзбурга простая модель Вегарда, в которой складываются свободные энергии пропорционально содержанию сегнетоэлектрика [12], даёт существенно менее точные результаты, чем предлагаемая в данной работе модель Вейсса. Зависимость коэффициентов Ландау-Гинзбурга для смеси от аналогичных коэффициентов, её составляющих является алгебраической и при малых v является линейной по v . Хорошее совпадение расчётных и экспериментальных данных позволяет надеяться на применимость разработанной теории к моделированию и других легированных сегнетоэлектриков.

Исследование выполнено за счет **гранта Российского научного фонда (проект № 19-79-10074)**

Список литературы

1. Sinyavsky Y. V., Brodyansky V. M. Experimental testing of electrocaloric cooling with transparent ferroelectric ceramic as a working body //Ferroelectrics. – 1992. – Т. 131. – №. 1. – С. 321-325.
2. Starkov A., Pakhomov O., Starkov I. Solid-state cooler: New opportunities //Ferroelectrics. – 2012. – Т. 430. – №. 1. – С. 108-114.
3. Karmanenko S. et al. New approaches to electrocaloric-based multilayer cooling //Electrocaloric Materials. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2014. – С. 183-223.
4. Lyubina J. Magnetocaloric materials for energy efficient cooling //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2017. – Т. 50. – №. 5. – С. 053002.
5. Valant M. Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies //Progress in Materials Science. – 2012. – Т. 57. – №. 6. – С. 980-1009.
6. Старков А. С., Пахомов О. В., Старков И. А. Параметрическое усиление электрокалорического эффекта при периодическом изменении внешнего поля //Письмо в ЖТФ. – 2011. – №. 23. – С. 105-110.
7. Starkov A. S., Pakhomov O. V., Starkov I. A. Effect of thermal phenomena on a second-order phase transition in the Landau-Ginzburg model //JETP letters. – 2010. – Т. 91. – №. 10. – С. 507-511.
8. Gonzalo J. A. Effective field approach to phase transitions and some applications to ferroelectrics. – World Scientific, 2006. – Т. 76.
9. Tamm I. E. Fundamentals of the Theory of Electricity (Moscow: Fizmatlit). – 2003.
10. Starkov A. S., Pakhomov O. V., Starkov I. A. Theoretical model for thin ferroelectric films and the multilayer structures based on them //Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2013. – Т. 116. – №. 6. – С. 987-994.
11. Morrison F. D., Sinclair D. C., West A. R. Doping mechanisms and electrical properties of La-doped BaTiO₃ ceramics //International Journal of Inorganic Materials. – 2001. – Т. 3. – №. 8. – С. 1205-1210.
12. Aragón C., Wang C. L., Gonzalo J. A. Deviations from Vegard's law in the Curie temperature of mixed ferroelectric solid solutions //Ferroelectrics. – 2006. – Т. 337. – №. 1. – С. 233-237.