

Математическое моделирование физических процессов

DOI: 10.18721/JPM.14103
УДК 539.3, 537.226.4

МИКРОСТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ СЕГНЕТОЭЛЕКТРОУПРУГОГО МАТЕРИАЛА С УЧЕТОМ ЭВОЛЮЦИИ ДЕФЕКТОВ

А.С. Семенов

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Российская Федерация

Для описания гистерезисного поведения сегнетоэлектриков/сегнетоэластиков в условиях сложного многоосного комбинированного электрического и/или механического нагружения предложена термодинамически согласованная микроструктурная модель сегнетоэлектроругого материала с учетом наличия и эволюции полярных точечных дефектов. Модель также учитывает многофазный состав, анизотропию свойств, доменную структуру и диссипативный характер движения доменных стенок. Предложена линейная теория эволюции заряженных точечных дефектов на основе выбора свободной энергии дефектов в виде квадратичной формы вектора поляризации и тензора деформации дефектов, уравнения эволюции которых получены на основе диссипативного неравенства. Установлена зависимость величины смещения петли гистерезиса от параметров свободной энергии дефектов. Сравнение результатов расчетов с экспериментальными кривыми диэлектрического, механического и электромеханического гистерезисов для легированных акцепторными добавками поликристаллической пьезокерамики PZT PIC-151, поликристаллического BaTiO₃, монокристаллических PMN-PZT и KTS показало хорошее совпадение.

Ключевые слова: поликристаллическая пьезокерамика, точечный дефект, определяющее уравнение, гистерезис, конечно-элементная гомогенизация, моделирование

Ссылка при цитировании: Семенов А.С. Микроструктурная модель сегнетоэлектроругого материала с учетом эволюции дефектов // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2021. Т. 14. № 1. С. 32–57. DOI: 10.18721/JPM.14103

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

A MICROSTRUCTURAL MODEL OF FERROELECTROELASTIC MATERIAL WITH TAKING INTO ACCOUNT THE DEFECTS' EVOLUTION

A.S. Semenov

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
St. Petersburg, Russian Federation

For the description of the hysteresis behavior of ferroelectrics/ferroelastics under multiaxial combined electrical and/or mechanical loading, a thermodynamically consistent microstructural model of ferroelectroelastic material is proposed taking into account the presence and evolution of polar point defects. The model also takes into account multiphase composition, anisotropy of properties, domain structure, and dissipative motion of domain walls. The linear theory of the charged point defects evolution is proposed based on the free energy of defects in the quadratic form of the polarization vector and strain tensor of defects. The dependence of the hysteresis loop shift (due to internal field bias) on parameters of the free energy of defects is shown. Comparison of computation results with experimental curves of dielectric, mechanical, and electromechanical hysteresis for polycrystalline piezoelectric PZT PIC-151, BaTiO₃, single-crystal PMN-PZT and KTS doped with acceptor additives, showed a good agreement.

Keywords: polycrystalline piezoceramics, point defect, constitutive equation, hysteresis, finite element homogenization

Citation: Semenov A.S., A microstructural model of ferroelectroelastic material with taking into account the defects' evolution, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 14 (1) (2021) 32–57. DOI: 10.18721/JPM.14103

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

Сегнетопьезокерамические (сегнетоэлектроруговые) материалы [1 – 3] являются наиболее ярким примером активных (смарт-) материалов и находят широкое практическое применение в качестве рабочих элементов топливных инжекторов, нанопозиционеров, микромоторов, приводов сканирующих туннельных микроскопов, гасителей вибраций, пьезотрансформаторов, элементов памяти и др. Для оценки точности позиционирования, прочности и долговечности рассматриваемых устройств возникает необходимость разработки уточненных моделей сегнетоэлектроругового материала [2, 4 – 12].

Точечные дефекты кристаллической решетки оказывают значительное влияние на процессы формирования и движения доменных границ, размеры и форму гистерезисных кривых, время переключения, диэлектрические, пьезоэлектрические и механические свойства [1, 3, 13 – 16], что подтверждается многочисленными экспериментами, выполненными на титанате бария BaTiO_3 [15, 17, 18], PZT [19 – 21], PLZT [22], PMS-PZT [23], PMN-PZT [24], BNT–BT [25], KNN [26], TGS [1, 13], KTS [27]. Однако в современных моделях сегнетоэлектроругового материала не проводится непосредственный учет наличия дефектов и их эволюции.

Точечные дефекты также оказывают существенное влияние на процессы деградации электромеханических свойств [16], возникающие либо в результате циклического электрического и/или механического воздействия (усталость), либо с течением времени при отсутствии внешней механической и электрической нагрузки (старение). Основные механизмы усталости и старения имеют

аналогичный характер и непосредственно связаны с наличием и эволюцией точечных дефектов.

Дефекты кристаллической решетки могут быть как собственными, так и созданными искусственно в процессе выращивания кристалла с помощью введения акцепторных или донорных легирующих примесей, а также путем воздействия на кристалл высокоэнергетическими частицами (включая облучение рентгеновскими и гамма-лучами, нейтронами и электронами) [13]. Наличие пространственно упорядоченных полярных дефектов заданной концентрации позволяет создать в кристалле внутреннее смещающее электрическое поле, способствующее сохранению устойчивого монодоменного состояния [13], достичь больших изменений деформации при малом изменении электрического поля [28]. Таким образом открывается возможность целенаправленного изменения электромеханических свойств сегнетоэлектроруговых материалов путем контролируемого создания дефектов структуры, представляющего один из способов доменной инженерии как разновидности технологического инжиниринга.

В связи с этим представляют значительный интерес экспериментальные и теоретические исследования влияния дефектов на процессы переключения и движение доменных стенок.

Целью данной работы является разработка и верификация термодинамически согласованной микроструктурной модели сегнетоэлектроругового материала с учетом эволюции полярных точечных дефектов, позволяющей описать гистерезисное поведение моно- и поликристаллических сегнето-

электроупругих материалов в условиях произвольных программ сложного многоосного комбинированного электрического и/или механического нагружения.

В работе [11] нами рассматривался учет неизменяющихся точечных дефектов в рамках микроструктурной модели. В данном исследовании представлено дальнейшее развитие этого подхода, связанное с учетом возможности изменения ориентации и концентрации точечных дипольных дефектов и его влияние на процессы переключения.

Модель без учета дефектов

Склерономная микроструктурная модель с учетом диссипативного характера движения доменных стенок для монокристалла была первоначально предложена в статье [5] на основе аналогии с моделью пластичности кристаллов и получила дальнейшее развитие в работах [6 – 12]. Модель имеет строгое термодинамическое обоснование и экспериментальное подтверждение [5, 7 – 10].

Формулировка определяющих уравнений ограничена инфинитезимальным изотермическим случаем. Предполагается, что тензор деформации $\boldsymbol{\varepsilon}$ и вектор электрической индукции \mathbf{D} допускают декомпозицию в виде суммы линейных (обратимых) ($\boldsymbol{\varepsilon}^l, \mathbf{D}^l$) и остаточных (аналог пластических) ($\boldsymbol{\varepsilon}^r, \mathbf{P}^r$) составляющих:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}^l + \boldsymbol{\varepsilon}^r, \quad (1)$$

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}^l + \mathbf{P}^r. \quad (2)$$

Для обратимых составляющих справедливы линейные соотношения, соответствующие линейному пьезоэлектрическому материалу:

$$\begin{cases} \boldsymbol{\varepsilon}^l = \boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\varepsilon}^r = {}^4\mathbf{S}^E \cdot \boldsymbol{\sigma} + {}^3\mathbf{d}^T \cdot \mathbf{E}, \\ \mathbf{D}^l = \mathbf{D} - \mathbf{P}^r = {}^3\mathbf{d} \cdot \boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{\kappa}^\sigma \cdot \mathbf{E}. \end{cases} \quad (3)$$

Эти соотношения допускают следующую обращенную форму:

$$\begin{cases} \boldsymbol{\sigma} = {}^4\mathbf{C}^D \cdot (\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\varepsilon}^r) - {}^3\mathbf{h}^T \cdot (\mathbf{D} - \mathbf{P}^r), \\ \mathbf{E} = -{}^3\mathbf{h} \cdot (\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\varepsilon}^r) + \boldsymbol{\beta}^\varepsilon \cdot (\mathbf{D} - \mathbf{P}^r), \end{cases} \quad (4)$$

где ${}^4\mathbf{S}^E$ – тензор модулей упругой податливости кристаллита при постоянном электрическом поле (4-го ранга), ${}^3\mathbf{d}$ – тензор пьезоэлектрических модулей кристаллита (3-го ранга), $\boldsymbol{\kappa}^\sigma$ – тензор модулей диэлектрической проницаемости кристаллита при постоянных напряжениях (2-го ранга). Тензоры ${}^4\mathbf{C}^D$, ${}^3\mathbf{h}^T$, $\boldsymbol{\beta}^\varepsilon$ определяются на основе тензоров ${}^4\mathbf{S}^E$, ${}^3\mathbf{d}^T$, $\boldsymbol{\kappa}^\sigma$ путем инверсии блочной матрицы.

Процессы необратимого деформирования и спонтанной поляризации пьезокерамики связаны с возможностью скачкообразного перемещения нецентрально-симметричных атомов кристаллической решетки. В тетрагональном кристалле реализуется $N = 6$ ориентаций спонтанной поляризации $\langle 001 \rangle$ (вдоль положительных и отрицательных направлений трех кристаллографических осей), соответствующих шести возможным вариантам доменов и

$$M = N(N - 1) = 30$$

системам переключения.

В ромбоэдрическом монокристалле реализуется $N = 8$ ориентаций спонтанной поляризации $\langle 111 \rangle$ (вдоль направлений четырех главных диагоналей кристаллической ячейки), соответствующих 8 возможным вариантам доменов и 56 системам переключения. В орторомбическом монокристалле реализуется $N = 12$ ориентаций спонтанной поляризации $\langle 011 \rangle$ (вдоль диагоналей граней кристаллической ячейки), соответствующих 12 возможным вариантам доменов и 132 системам переключения. Тензор остаточной деформации и вектор остаточной поляризации кристаллита могут быть записаны в этом случае как сумма вкладов отдельных доменов:

$$\boldsymbol{\varepsilon}^r = \sum_{I=1}^N c_I \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}_I^r, \quad (5)$$

$$\mathbf{P}^r = \sum_{I=1}^N c_I \tilde{\mathbf{P}}_I^r, \quad (6)$$

где c_I – объемная доля (концентрация) I -го домена в монокристалле, удовлетворяющая

ограничениям

$$0 \leq c_I \leq 1, \quad \sum_{I=1}^N c_I = 1. \quad (7)$$

В выражениях (5), (6) тильды используются для переменных, определяемых на уровне домена. Тензоры $\tilde{\mathbf{e}}_I^r$ и векторы $\tilde{\mathbf{P}}_I^r$ являются постоянными и определяются значениями спонтанной деформации и поляризации, а также геометрией элементарной ячейки.

Модули монокристалла ${}^4\mathbf{S}^E$, ${}^3\mathbf{d}$ и $\mathbf{\kappa}^\sigma$ вычисляются на основе модулей отдельных доменов ${}^4\tilde{\mathbf{S}}_I^E$, ${}^3\tilde{\mathbf{d}}_I$ и $\tilde{\mathbf{\kappa}}_I^\sigma$ с помощью соотношений, аналогичных (5) и (6):

$${}^4\mathbf{S}^E = \sum_{I=1}^N c_I {}^4\tilde{\mathbf{S}}_I^E, \quad {}^3\mathbf{d} = \sum_{I=1}^N c_I {}^3\tilde{\mathbf{d}}_I, \quad (8)$$

$$\mathbf{\kappa}^\sigma = \sum_{I=1}^N c_I \tilde{\mathbf{\kappa}}_I^\sigma.$$

Структура тензоров ${}^4\tilde{\mathbf{S}}_I^E$, ${}^3\tilde{\mathbf{d}}_I$ и $\tilde{\mathbf{\kappa}}_I^\sigma$ определяется типом кристаллической решетки. В рамках получившего широкое распространение на практике упрощенного подхода [5, 6, 9] с использованием изотропного приближения для тензора упругой податливости ${}^4\tilde{\mathbf{S}}_I^E$ и тензора модулей диэлектрической проницаемости $\tilde{\mathbf{\kappa}}_I^\sigma$, тензоры, характеризующие линейное поведение домена пьезоэлектрического материала, могут быть представлены в виде:

$${}^4\tilde{\mathbf{S}}_I^E = \tilde{s}_1 \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} + \tilde{s}_2 (\mathbf{1} \bar{\otimes} \mathbf{1} + \mathbf{1} \underline{\otimes} \mathbf{1}),$$

$${}^3\tilde{\mathbf{d}}_I = \tilde{d}_{31} (\mathbf{p} \otimes \mathbf{1} - \mathbf{p} \otimes \mathbf{p} \otimes \mathbf{p}) +$$

$$+ \tilde{d}_{33} \mathbf{p} \otimes \mathbf{p} \otimes \mathbf{p} + \quad (9)$$

$$+ (1/2) \tilde{d}_{15} (\mathbf{1} \otimes \mathbf{p} + \mathbf{1} \bar{\otimes} \mathbf{p} - 2\mathbf{p} \otimes \mathbf{p} \otimes \mathbf{p}),$$

$$\tilde{\mathbf{\kappa}}_I^\sigma = \tilde{\mathbf{\kappa}} \mathbf{1},$$

где использованы символы прямого и непрямого диадного умножения

$$(\mathbf{A} \otimes \mathbf{B})_{ijkl} = A_{ij} B_{kl},$$

$$(\mathbf{A} \bar{\otimes} \mathbf{B})_{ijkl} = A_{ik} B_{jl},$$

$$(\mathbf{A} \underline{\otimes} \mathbf{B})_{ijkl} = A_{il} B_{jk},$$

$$(\mathbf{A} \bar{\otimes} \mathbf{x})_{ijk} = A_{ik} x_j,$$

а $\mathbf{p} = \tilde{\mathbf{P}}_I^r / |\tilde{\mathbf{P}}_I^r|$ – единичный вектор направления поляризации домена.

Задание тензоров ${}^4\tilde{\mathbf{S}}_I^E$, ${}^3\tilde{\mathbf{d}}_I$ и $\tilde{\mathbf{\kappa}}_I^\sigma$, в соответствии с равенствами (9), потребует определения 6 констант материала:

$$\tilde{s}_1 = -\tilde{\nu} / \tilde{E},$$

$$\tilde{s}_2 = (1 + \tilde{\nu}) / \tilde{E}, \quad \tilde{d}_{31}, \quad \tilde{d}_{33}, \quad \tilde{d}_{15}, \quad \tilde{\mathbf{\kappa}}.$$

В рамках модели трансверсально-изотропного материала [10], с нормалью к плоскости изотропии, определяемой направлением поляризации \mathbf{p} , выражения для линейных модулей ${}^4\tilde{\mathbf{S}}_I^E$, ${}^3\tilde{\mathbf{d}}_I$ и $\tilde{\mathbf{\kappa}}_I^\sigma$ могут быть записаны в следующем виде [29]:

$${}^4\tilde{\mathbf{S}}_I^E = \tilde{s}_1 \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} + \tilde{s}_2 (\mathbf{1} \bar{\otimes} \mathbf{1} + \mathbf{1} \underline{\otimes} \mathbf{1}) +$$

$$+ \tilde{s}_3 (\mathbf{1} \otimes \mathbf{p} \otimes \mathbf{p} + \mathbf{p} \otimes \mathbf{p} \otimes \mathbf{1}) +$$

$$+ \tilde{s}_4 (\mathbf{1} \underline{\otimes} \mathbf{p} \otimes \mathbf{p} + \mathbf{p} \otimes \mathbf{p} \underline{\otimes} \mathbf{1}) +$$

$$+ \tilde{s}_5 \mathbf{p} \otimes \mathbf{p} \otimes \mathbf{p} \otimes \mathbf{p}, \quad (10)$$

$${}^3\tilde{\mathbf{d}}_I = \tilde{d}_{31} (\mathbf{p} \otimes \mathbf{1} - \mathbf{p} \otimes \mathbf{p} \otimes \mathbf{p}) + \tilde{d}_{33} \mathbf{p} \otimes \mathbf{p} \otimes \mathbf{p} +$$

$$+ (1/2) \tilde{d}_{15} (\mathbf{1} \otimes \mathbf{p} + \mathbf{1} \bar{\otimes} \mathbf{p} - 2\mathbf{p} \otimes \mathbf{p} \otimes \mathbf{p}),$$

$$\tilde{\mathbf{\kappa}}_I^\sigma = \tilde{\mathbf{\kappa}}_{11} (\mathbf{1} - \mathbf{p} \otimes \mathbf{p}) + \tilde{\mathbf{\kappa}}_{33} \mathbf{p} \otimes \mathbf{p},$$

Для задания ${}^4\tilde{\mathbf{S}}_I^E$, ${}^3\tilde{\mathbf{d}}_I$ и $\tilde{\mathbf{\kappa}}_I^\sigma$, в соответствии с формулами (10), требуется знание 10 констант материала:

$$\tilde{s}_1, \tilde{s}_2, \tilde{s}_3, \tilde{s}_4, \tilde{s}_5, \tilde{d}_{31}, \tilde{d}_{33}, \tilde{d}_{15}, \tilde{\mathbf{\kappa}}_{11}, \tilde{\mathbf{\kappa}}_{33}.$$

Скорость изменения концентрации I -го домена монокристалла выражается через суммирование по всем системам переключения изменений объемной доли I -го домена вследствие притока $\dot{c}^{J \rightarrow I}$ при переключении доменов из J в I и вследствие оттока $\dot{c}^{I \rightarrow J}$ при переключении из I в J :

$$\dot{c}_I = \sum_{\substack{J=1 \\ J \neq I}}^N (\dot{c}^{J \rightarrow I} - \dot{c}^{I \rightarrow J}). \quad (11)$$

Как следствие соотношений (5) и (11), скорости остаточных деформаций можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^r &= \sum_{I=1}^N \dot{c}_I \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}_I^r = \sum_{I=1}^N \sum_{\substack{J=1 \\ J \neq I}}^N (\dot{c}^{J \rightarrow I} - \dot{c}^{I \rightarrow J}) \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}_I^r = \\ &= \sum_{I=1}^N \sum_{\substack{J=1 \\ J \neq I}}^N \dot{c}^{J \rightarrow I} \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}_I^r - \sum_{J=1}^N \sum_{\substack{I=1 \\ I \neq J}}^N \dot{c}^{J \rightarrow I} \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}_J^r = \\ &= \sum_{I=1}^N \sum_{\substack{J=1 \\ J \neq I}}^N \dot{c}^{J \rightarrow I} (\tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}_I^r - \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}_J^r). \end{aligned} \quad (12)$$

Отсюда следует представление для тензора скорости остаточной деформации и аналогично получаемое выражение для вектора скорости поляризации:

$$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^r = \sum_{I=1}^N \sum_{\substack{J=1 \\ J \neq I}}^N \dot{c}^{J \rightarrow I} \Delta \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}_{J \rightarrow I}^r, \quad (13)$$

$$\dot{\mathbf{P}}^r = \sum_{I=1}^N \sum_{\substack{J=1 \\ J \neq I}}^N \dot{c}^{J \rightarrow I} \Delta \tilde{\mathbf{P}}_{J \rightarrow I}^r, \quad (14)$$

где тензоры и векторы

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}_{J \rightarrow I}^r &= \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}_I^r - \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}_J^r = \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{J \rightarrow I} \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}_0^r, \\ \Delta \tilde{\mathbf{P}}_{J \rightarrow I}^r &= \tilde{\mathbf{P}}_I^r - \tilde{\mathbf{P}}_J^r = \tilde{\boldsymbol{\beta}}_{J \rightarrow I} \tilde{\mathbf{P}}_0^r \end{aligned}$$

определяются константами, характеризующими кристаллическую решетку; $\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{J \rightarrow I}$ и $\tilde{\boldsymbol{\beta}}_{J \rightarrow I}$ – нормированные тензор и вектор Шмидта; $\tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}_0^r$ и $\tilde{\mathbf{P}}_0^r$ – спонтанная деформация и поляризация.

Аналогичным образом на основе уравнений (8) и (11) определяются скорости изменения упругих, пьезоэлектрических и диэлектрических модулей:

$${}^4 \dot{\mathbf{S}}^E = \sum_{I=1}^N \sum_{\substack{J=1 \\ J \neq I}}^N \dot{c}^{J \rightarrow I} \Delta {}^4 \tilde{\mathbf{S}}_{J \rightarrow I}^E, \quad (15)$$

$${}^3 \dot{\mathbf{d}} = \sum_{I=1}^N \sum_{\substack{J=1 \\ J \neq I}}^N \dot{c}^{J \rightarrow I} \Delta {}^3 \tilde{\mathbf{d}}_{J \rightarrow I},$$

$$\dot{\boldsymbol{\kappa}}^\sigma = \sum_{I=1}^N \sum_{\substack{J=1 \\ J \neq I}}^N \dot{c}^{J \rightarrow I} \Delta \tilde{\boldsymbol{\kappa}}_{J \rightarrow I}^\sigma. \quad (15)$$

Уравнения для вычисления кинематических переменных $\dot{c}^{J \rightarrow I}$, играющих фундаментальную роль при описании процессов переключения, вводятся из условия априорного удовлетворения термодинамическим ограничениям.

Ограничиваясь при разложении в ряд свободной энергии (термодинамического потенциала Гельмгольца) членами не выше второго порядка малости, приходим к выражению для свободной энергии в виде квадратичной формы по обратимым составляющим тензора деформации $\boldsymbol{\varepsilon}^l$ и вектора электрической индукции \mathbf{D}^l :

$$\begin{aligned} \psi &= (1/2) \boldsymbol{\varepsilon}^l \cdot {}^4 \mathbf{C}^D \cdot \boldsymbol{\varepsilon}^l - \\ &- \mathbf{D}^l \cdot {}^3 \mathbf{h} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}^l + (1/2) \mathbf{D}^l \cdot \boldsymbol{\beta}^\varepsilon \cdot \mathbf{D}^l. \end{aligned} \quad (16)$$

Предполагается, что свободная энергия есть функция тензора обратимых деформаций $\boldsymbol{\varepsilon}^l$, вектора обратимого электрического смещения \mathbf{D}^l , а также ряда внутренних переменных состояния c_I (от них зависят модули ${}^4 \mathbf{C}^D$, ${}^3 \mathbf{h}$, $\boldsymbol{\beta}^\varepsilon$): $\psi(\boldsymbol{\varepsilon}^l, \mathbf{D}^l, c_I)$.

Подстановка выражения свободной энергии (16) в диссипативное неравенство

$$\delta = \boldsymbol{\sigma} \cdot \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} + \mathbf{E} \cdot \dot{\mathbf{D}} - \dot{\psi} \geq 0 \quad (17)$$

приводит к соотношению

$$\begin{aligned} \delta &= \left(\boldsymbol{\sigma} - \frac{\partial \psi}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}^l} \right) \cdot \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^l + \left(\mathbf{E} - \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{D}^l} \right) \cdot \dot{\mathbf{D}}^l + \\ &+ \boldsymbol{\sigma} \cdot \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^r + \mathbf{E} \cdot \dot{\mathbf{P}}^r - \sum_{I=1}^N \frac{\partial \psi}{\partial c_I} \dot{c}_I \geq 0. \end{aligned} \quad (18)$$

Следствием независимости изменения $\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^l$ и $\dot{\mathbf{D}}^l$ при рассмотрении линейного неравенства (18), являются следующие соотношения:

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{\partial \psi}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}^l}, \quad (19)$$

$$\mathbf{E} = \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{D}^I}, \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \delta = & \boldsymbol{\sigma} \cdot \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^r + \mathbf{E} \cdot \dot{\mathbf{P}}^r + \\ & + (1/2) \boldsymbol{\sigma} \cdot \Delta^4 \tilde{\mathbf{S}}^E \cdot \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{E} \cdot \Delta^3 \tilde{\mathbf{d}} \cdot \boldsymbol{\sigma} + \\ & + (1/2) \mathbf{E} \cdot \dot{\boldsymbol{\kappa}}^\sigma \cdot \mathbf{E} \geq 0. \end{aligned} \quad (21)$$

Равенства (19) и (20) приводят к определяющим уравнениям (4). Доказательство возможности замены суммы $-\sum_{I=1}^N \frac{\partial \Psi}{\partial c_I} \dot{c}_I$ скоростями изменения упругих, пьезоэлектрических и диэлектрических модулей при переключении рассмотрено в работе [11].

Подстановка выражений (13) – (15) в соотношение (21) приводит к выражению

$$\delta = \sum_{I=1}^N \sum_{\substack{J=1 \\ J \neq I}}^N G^{J \rightarrow I} \dot{c}^{J \rightarrow I} \geq 0, \quad (22)$$

где движущая сила $G^{J \rightarrow I}$, сопряженная с $c^{J \rightarrow I}$, определяется следующим равенством:

$$\begin{aligned} G^{J \rightarrow I} = & \boldsymbol{\sigma} \cdot \Delta \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}_{J \rightarrow I}^r + \mathbf{E} \cdot \Delta \tilde{\mathbf{P}}_{J \rightarrow I}^r + \\ & + (1/2) \boldsymbol{\sigma} \cdot \Delta^4 \tilde{\mathbf{S}}_{J \rightarrow I}^E \cdot \boldsymbol{\sigma} + \\ & + \mathbf{E} \cdot \Delta^3 \tilde{\mathbf{d}}_{J \rightarrow I} \cdot \boldsymbol{\sigma} + (1/2) \mathbf{E} \cdot \Delta \tilde{\boldsymbol{\kappa}}_{J \rightarrow I}^\sigma \cdot \mathbf{E}. \end{aligned} \quad (23)$$

Одним из возможных способов удовлетворить условие неотрицательности диссипации (22) является выбор уравнения эволюции $c^{J \rightarrow I}$ в виде

$$\dot{c}^{J \rightarrow I} = \begin{cases} B^{J \rightarrow I} \left(\frac{G^{J \rightarrow I}}{G_c^{J \rightarrow I}} \right)^n \left(\frac{c_J}{C_0} \right)^m, \\ G^{J \rightarrow I} \geq 0; \\ 0, G^{J \rightarrow I} < 0, \end{cases} \quad (24)$$

где $G^{J \rightarrow I} > 0$, $B^{J \rightarrow I} > 0$, $n > 0$, $m > 0$, $C_0 > 0$ – константы материала, определяющие форму гистерезисных кривых.

Введение последнего множителя $(c_J/C_0)^m$ в уравнение (24) позволяет опи-

сать эффект насыщения и удовлетворить ограничениям (7), так как при исчерпании концентрации донора, т. е. при $c^J \rightarrow 0$, скорость переключения падает, т. е. $\dot{c}^{J \rightarrow I} \rightarrow 0$, чем обеспечивается выполнение условия $c^J \geq 0$. Параметр $B^{J \rightarrow I}$ характеризует вязкость материала (в общем случае для каждой системы переключения свою).

Уравнение эволюции (24) соответствует реономной модели без порога переключения, представляющей собой аналог нелинейной вязкоупругой модели. Однако при больших значениях n она позволяет описать склерономное поведение с порогом переключения.

Модель с учетом дефектов

В рамках данной работы, базирующейся на микромеханически мотивированном феноменологическом описании [11], предполагается, что для описания электромеханического состояния реального кристаллита дополнительно вводятся две внутренние переменные: вектор поляризации дефектов \mathbf{P}^d и тензор деформации дефектов $\boldsymbol{\varepsilon}^d$. Они служат дополнительными аргументами свободной энергии и уравнений эволюции внутренних переменных. Поляризация кристаллита \mathbf{P}^d и его деформация $\boldsymbol{\varepsilon}^d$, возникающие вследствие появления точечных дефектов, вычисляются на основе осреднения в пределах представительного объема кристалла V_{RVC} :

$$\mathbf{P}^d = \frac{1}{V_{\text{RVC}}} \int_{V_{\text{RVC}}} \tilde{\mathbf{P}}^d dV, \quad (25)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}^d = \frac{1}{V_{\text{RVC}}} \int_{V_{\text{RVC}}} \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}^d dV.$$

Изменение дипольного момента $\tilde{\mathbf{p}}^d$ при образовании дефекта определяется выражением (см. работу [1]):

$$\tilde{\mathbf{p}}^d = \tilde{\mathbf{p}}^s + \sum_i \tilde{q}_i \Delta \tilde{\mathbf{r}}_i,$$

где $\tilde{\mathbf{p}}^s$ – собственный дипольный момент дефекта в положении, отличном от центра инверсии; $\Delta \tilde{\mathbf{r}}_i$ – смещение зарядов \tilde{q}_i в окру-

жающей решетке вследствие появления дефекта.

Распределения полей электрического потенциала и вектора поляризации неподвижного диполя, необходимые для вычисления вектора \mathbf{P}^d по формуле (25), определяются равенствами:

$$\tilde{\varphi}^d = -\tilde{\mathbf{p}}^d \cdot \nabla r^{-1} / 4\pi\epsilon_0 = \tilde{\mathbf{p}}^d \cdot \mathbf{r} r^{-3} / 4\pi\epsilon_0, \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{P}}^d &= \tilde{\mathbf{p}}^d \cdot \nabla \nabla r^{-1} (\epsilon - \epsilon_0) / 4\pi\epsilon_0 = \\ &= -\tilde{\mathbf{p}}^d \cdot (\mathbf{1} - 3\mathbf{r}\mathbf{r}r^{-2}) r^{-3} (\epsilon - \epsilon_0) / 4\pi\epsilon_0, \end{aligned} \quad (27)$$

где \mathbf{r} – радиус-вектор, берущий начало из точки расположения дефекта; r – его длина; $\mathbf{1}$ – единичный тензор; ϵ , ϵ_0 – диэлектрические проницаемости материала и вакуума.

Если в кристалле имеется система полярных дефектов, ориентированных одинаковым образом, то они создают объемную поляризацию $\mathbf{P}^d = n\tilde{\mathbf{P}}^d$, где n – количество дефектов в единице объема.

В соответствии с континуальной теорией точечных дефектов [30], перемещения в неограниченном теле, вызванные образованием точечных дефектов (дефект образуется через вставку/удаление несоразмерного шара в сферическую полость) и соответствующие им деформации имеют вид:

$$\tilde{\mathbf{u}}^d = -c\nabla r^{-1} = c\mathbf{r}r^{-3}, \quad (28)$$

$$\tilde{\boldsymbol{\epsilon}}^d = -c\nabla \nabla r^{-1} = c(\mathbf{1} - 3\mathbf{r}\mathbf{r}r^{-2})r^{-3}, \quad (29)$$

где $c = \Delta V / 4\pi$ – мощность дефекта, ΔV – изменение объема при вставке/удалении.

При формулировке определяющих уравнений предполагается, что величины \mathbf{P}^d и $\boldsymbol{\epsilon}^d$, описывающие влияние дефектов (так же как \mathbf{P}^r и $\boldsymbol{\epsilon}^r$) и учитывающие процессы переключения, представляют собой вклад в общие спонтанные поляризацию и деформацию, и поэтому вместо сумм (1) и (2) в общем случае используются разложения

$$\boldsymbol{\epsilon} = \boldsymbol{\epsilon}^l + \boldsymbol{\epsilon}^r + \boldsymbol{\epsilon}^d, \quad (30)$$

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}^l + \mathbf{P}^r + \mathbf{P}^d. \quad (31)$$

Предполагается, что свободная энергия реального (содержащего дефект) кристаллита допускает разложение:

$$\Psi = \Psi_{ideal} + \Psi_{defect}, \quad (32)$$

где $\Psi_{defect} = \Psi_{defect}(\mathbf{P}^d, \boldsymbol{\epsilon}^d, \mathbf{P}^r, \boldsymbol{\epsilon}^r)$ – свободная энергия, вызванная появлением дефектов; $\Psi_{ideal} = \Psi_{ideal}(\mathbf{D}^l, \boldsymbol{\epsilon}^l, c_l)$ – обратимая часть свободной энергии (16).

Величина Ψ_{ideal} определяется квадратичной формой обратимых составляющих индукции \mathbf{D}^l и деформации $\boldsymbol{\epsilon}^l$:

$$\begin{aligned} \Psi_{ideal} &= (1/2)\boldsymbol{\epsilon}^l \cdot \cdot \cdot \cdot \mathbf{C}^E \cdot \cdot \cdot \boldsymbol{\epsilon}^l + \\ &+ \mathbf{D}^l \cdot \cdot \cdot \mathbf{h} \cdot \cdot \boldsymbol{\epsilon}^l + (1/2)\mathbf{D}^l \cdot \boldsymbol{\beta}^E \cdot \mathbf{D}^l. \end{aligned} \quad (33)$$

Аргументы $\mathbf{P}^r, \boldsymbol{\epsilon}^r$ в функции

$$\Psi_{defect} = \Psi_{defect}(\mathbf{P}^d, \boldsymbol{\epsilon}^d, \mathbf{P}^r, \boldsymbol{\epsilon}^r)$$

введены для учета взаимного влияния дефектов и доменных стенок.

Поскольку данное исследование нацелено на разработку линейной теории дефектов в сегнетоэластичных материалах, мы можем при разложении свободной энергии в ряд ограничиться слагаемыми не выше второго порядка малости. Наиболее общее выражение свободной энергии дефектов в виде квадратичной формы имеет вид

$$\begin{aligned} \Psi_{defect} &= (1/2)\mathbf{P}^d \cdot \mathbf{Q}_P \cdot \mathbf{P}^d + \mathbf{P}^d \cdot \cdot \cdot \mathbf{Q}_{P\epsilon} \cdot \cdot \cdot \boldsymbol{\epsilon}^d + \\ &+ (1/2)\boldsymbol{\epsilon}^d \cdot \cdot \cdot \mathbf{Q}_\epsilon \cdot \cdot \cdot \boldsymbol{\epsilon}^d + \\ &+ \mathbf{P}^d \cdot \mathbf{L}_P \cdot \mathbf{P}^r + \mathbf{P}^d \cdot \cdot \cdot \mathbf{L}_{P\epsilon} \cdot \cdot \cdot \boldsymbol{\epsilon}^r + \\ &+ \mathbf{P}^r \cdot \cdot \cdot \mathbf{L}_{\epsilon P} \cdot \cdot \cdot \boldsymbol{\epsilon}^d + \boldsymbol{\epsilon}^d \cdot \cdot \cdot \mathbf{L}_\epsilon \cdot \cdot \cdot \boldsymbol{\epsilon}^r, \end{aligned} \quad (34)$$

где $\mathbf{Q}_P, \cdot \cdot \cdot \mathbf{Q}_{P\epsilon}, \cdot \cdot \cdot \mathbf{Q}_\epsilon, \mathbf{L}_P, \cdot \cdot \cdot \mathbf{L}_{P\epsilon}, \cdot \cdot \cdot \mathbf{L}_{\epsilon P}, \cdot \cdot \cdot \mathbf{L}_\epsilon$ – тензоры 2-го, 3-го и 4-го рангов, характеризующие чувствительность материала к влиянию дефектов. \mathbf{Q} -тензоры используются в квадратичных членах по отношению к величинам, характеризующим дефектное состояние \mathbf{P}^d и $\boldsymbol{\epsilon}^d$, \mathbf{L} -тензоры – в линейных.

В силу симметрии тензоров $\boldsymbol{\varepsilon}^r$ и $\boldsymbol{\varepsilon}^d$,

$$\varepsilon_{ij}^r = \varepsilon_{ji}^r, \varepsilon_{ij}^d = \varepsilon_{ji}^d \quad (i, j = \overline{1, 3}),$$

тензоры ${}^3\mathbf{Q}_{P\varepsilon}$, ${}^3\mathbf{L}_{P\varepsilon}$, ${}^3\mathbf{L}_{\varepsilon P}$, ${}^4\mathbf{L}_\varepsilon$, ${}^4\mathbf{Q}_\varepsilon$ обладают симметрией

$$\begin{aligned} Q_{kij}^{P\varepsilon} &= Q_{kji}^{P\varepsilon}, L_{kij}^{P\varepsilon} = L_{kji}^{P\varepsilon}, L_{kij}^{\varepsilon P} = L_{kji}^{\varepsilon P}, \\ Q_{ijkl}^\varepsilon &= Q_{jikl}^\varepsilon = Q_{ijlk}^\varepsilon, L_{ijkl}^\varepsilon = L_{jikl}^\varepsilon = L_{ijlk}^\varepsilon. \end{aligned}$$

Кроме этого, тензоры \mathbf{Q}_P и ${}^4\mathbf{Q}_\varepsilon$ обладают симметрией

$$Q_{ik}^P = Q_{ki}^P, Q_{ijkl}^\varepsilon = Q_{klij}^\varepsilon$$

вследствие идентичности левого и правого сомножителей в выражении (34).

В общем случае тензоры \mathbf{L}_P и ${}^4\mathbf{L}_\varepsilon$ подобной симметрией не обладают. Только в случае точечных дефектов, стремящихся при переключении поляризации восстановить симметрию [28, 31, 32], так чтобы \mathbf{P}^d стал сонаправлен с \mathbf{P}^r , а $\boldsymbol{\varepsilon}^d$ соосен с $\boldsymbol{\varepsilon}^r$, тензоры \mathbf{L}_P и ${}^4\mathbf{L}_\varepsilon$ обладают симметрией

$$L_{ik}^P = L_{ki}^P, L_{ijkl}^\varepsilon = L_{klij}^\varepsilon.$$

Вышеприведенные условия симметрии позволяют сократить число независимых компонент рассматриваемых тензоров.

В рамках модели трансверсально-изотропного материала тензоры

$$\mathbf{Q}_P, \mathbf{L}_P, {}^3\mathbf{Q}_{P\varepsilon}, {}^3\mathbf{L}_{P\varepsilon}, {}^3\mathbf{L}_{\varepsilon P}, {}^4\mathbf{Q}_\varepsilon, {}^4\mathbf{L}_\varepsilon,$$

фигурирующие в формуле (34), выражаются как

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}_P &= Q_{11}^P (\mathbf{1} - \mathbf{p} \otimes \mathbf{p}) + Q_{33}^P \mathbf{p} \otimes \mathbf{p}, \\ \mathbf{L}_P &= L_{11}^P (\mathbf{1} - \mathbf{p} \otimes \mathbf{p}) + L_{33}^P \mathbf{p} \otimes \mathbf{p}, \\ {}^3\mathbf{Q}_{P\varepsilon} &= Q_{31}^{P\varepsilon} (\mathbf{p} \otimes \mathbf{1} - \mathbf{p} \otimes \mathbf{p} \otimes \mathbf{p}) + \\ &\quad + Q_{33}^{P\varepsilon} \mathbf{p} \otimes \mathbf{p} \otimes \mathbf{p} + \\ &\quad + (1/2) Q_{15}^{P\varepsilon} (\mathbf{1} \otimes \mathbf{p} + \mathbf{1} \otimes \bar{\mathbf{p}} - 2\mathbf{p} \otimes \mathbf{p} \otimes \mathbf{p}), \\ {}^3\mathbf{L}_{P\varepsilon} &= L_{31}^{P\varepsilon} (\mathbf{p} \otimes \mathbf{1} - \mathbf{p} \otimes \mathbf{p} \otimes \mathbf{p}) + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\quad + L_{33}^{P\varepsilon} \mathbf{p} \otimes \mathbf{p} \otimes \mathbf{p} + \\ &\quad + (1/2) L_{15}^{P\varepsilon} (\mathbf{1} \otimes \mathbf{p} + \mathbf{1} \otimes \bar{\mathbf{p}} - 2\mathbf{p} \otimes \mathbf{p} \otimes \mathbf{p}), \\ {}^3\mathbf{L}_{\varepsilon P} &= L_{31}^{\varepsilon P} (\mathbf{p} \otimes \mathbf{1} - \mathbf{p} \otimes \mathbf{p} \otimes \mathbf{p}) + \\ &\quad + L_{33}^{\varepsilon P} \mathbf{p} \otimes \mathbf{p} \otimes \mathbf{p} + \\ &\quad + (1/2) L_{15}^{\varepsilon P} (\mathbf{1} \otimes \mathbf{p} + \mathbf{1} \otimes \bar{\mathbf{p}} - 2\mathbf{p} \otimes \mathbf{p} \otimes \mathbf{p}), \\ {}^4\mathbf{Q}_\varepsilon &= Q_1^\varepsilon \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} + Q_2^\varepsilon (\mathbf{1} \otimes \bar{\mathbf{1}} + \mathbf{1} \otimes \underline{\mathbf{1}}) + \\ &\quad + Q_3^\varepsilon (\mathbf{1} \otimes \mathbf{p} \otimes \mathbf{p} + \mathbf{p} \otimes \mathbf{p} \otimes \mathbf{1}) + \\ &\quad + Q_4^\varepsilon (\mathbf{1} \otimes \underline{\mathbf{p}} \otimes \mathbf{p} + \mathbf{p} \otimes \underline{\mathbf{p}} \otimes \mathbf{1}) + \\ &\quad + Q_5^\varepsilon \mathbf{p} \otimes \mathbf{p} \otimes \mathbf{p} \otimes \mathbf{p}, \\ {}^4\mathbf{L}_\varepsilon &= L_1^\varepsilon \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} + L_2^\varepsilon (\mathbf{1} \otimes \bar{\mathbf{1}} + \mathbf{1} \otimes \underline{\mathbf{1}}) + \\ &\quad + L_3^\varepsilon (\mathbf{1} \otimes \mathbf{p} \otimes \mathbf{p} + \mathbf{p} \otimes \mathbf{p} \otimes \mathbf{1}) + \\ &\quad + L_4^\varepsilon (\mathbf{1} \otimes \underline{\mathbf{p}} \otimes \mathbf{p} + \mathbf{p} \otimes \underline{\mathbf{p}} \otimes \mathbf{1}) + \\ &\quad + L_5^\varepsilon \mathbf{p} \otimes \mathbf{p} \otimes \mathbf{p} \otimes \mathbf{p}, \end{aligned} \quad (35)$$

где \mathbf{p} – вектор единичной нормали к плоскости изотропии, определяемой направлением поляризации \mathbf{P}^r .

Для задания тензоров \mathbf{Q}_P , \mathbf{L}_P , ${}^3\mathbf{Q}_{P\varepsilon}$, ${}^3\mathbf{L}_{P\varepsilon}$, ${}^3\mathbf{L}_{\varepsilon P}$, ${}^4\mathbf{Q}_\varepsilon$, ${}^4\mathbf{L}_\varepsilon$, в соответствии с выражениями (35), требуется знание 23 констант материала:

$$\begin{aligned} &Q_{11}^P, Q_{33}^P, L_{11}^P, L_{33}^P, Q_{31}^{P\varepsilon}, Q_{33}^{P\varepsilon}, Q_{15}^{P\varepsilon}, \\ &L_{31}^{P\varepsilon}, L_{33}^{P\varepsilon}, L_{15}^{P\varepsilon}, L_{31}^{\varepsilon P}, L_{33}^{\varepsilon P}, L_{15}^{\varepsilon P}, \\ &Q_1^\varepsilon, Q_2^\varepsilon, Q_3^\varepsilon, Q_4^\varepsilon, Q_5^\varepsilon, \\ &L_1^\varepsilon, L_2^\varepsilon, L_3^\varepsilon, L_4^\varepsilon, L_5^\varepsilon. \end{aligned}$$

В изотропном случае тензоры \mathbf{Q}_P , \mathbf{L}_P , ${}^3\mathbf{Q}_{P\varepsilon}$, ${}^3\mathbf{L}_{P\varepsilon}$, ${}^3\mathbf{L}_{\varepsilon P}$, ${}^4\mathbf{Q}_\varepsilon$, ${}^4\mathbf{L}_\varepsilon$ допускают следующее представление:

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}_P &= Q^P \mathbf{1}, \\ \mathbf{L}_P &= L^P \mathbf{1}, \\ \mathbf{Q}_{P\varepsilon} &= {}^3\mathbf{L}_{P\varepsilon} = {}^3\mathbf{L}_{\varepsilon P} = {}^3\mathbf{0}, \\ {}^4\mathbf{Q}_\varepsilon &= Q_1^\varepsilon \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} + Q_2^\varepsilon (\mathbf{1} \otimes \bar{\mathbf{1}} + \mathbf{1} \otimes \underline{\mathbf{1}}), \\ {}^4\mathbf{L}_\varepsilon &= L_1^\varepsilon \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} + L_2^\varepsilon (\mathbf{1} \otimes \bar{\mathbf{1}} + \mathbf{1} \otimes \underline{\mathbf{1}}). \end{aligned} \quad (36)$$

Подстановка формул (30) – (32) в определение диссипации (17) приводит к выражению для диссипативной функции, учи-

тывающей движение доменных стенок, их взаимодействие с дефектами и процессы дефектообразования:

$$\begin{aligned} \delta = & \left(\boldsymbol{\sigma} - \frac{\partial \Psi_{ideal}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}^l} \right) \cdot \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^l + \left(\boldsymbol{\sigma} - \frac{\partial \Psi_{defect}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}^r} \right) \cdot \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^r + \\ & + \left(\boldsymbol{\sigma} - \frac{\partial \Psi_{defect}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}^d} \right) \cdot \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^d + \left(\mathbf{E} - \frac{\partial \Psi_{ideal}}{\partial \mathbf{D}^l} \right) \cdot \dot{\mathbf{D}}^l + \\ & + \left(\mathbf{E} - \frac{\partial \Psi_{defect}}{\partial \mathbf{P}^r} \right) \cdot \dot{\mathbf{P}}^r + \left(\mathbf{E} - \frac{\partial \Psi_{defect}}{\partial \mathbf{P}^d} \right) \cdot \dot{\mathbf{P}}^d - \\ & - (1/2) \boldsymbol{\sigma} \cdot \overset{4}{\mathbf{S}}^E \cdot \boldsymbol{\sigma} - \mathbf{E} \cdot \overset{3}{\mathbf{d}} \cdot \boldsymbol{\sigma} - \\ & - (1/2) \mathbf{E} \cdot \overset{\sigma}{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E} \geq 0. \end{aligned} \quad (37)$$

Диссипация при изменении линейных обратимых деформаций и электрической индукции отсутствует, поэтому разности

$$\boldsymbol{\sigma} - \frac{\partial \Psi_{ideal}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}^l}, \mathbf{E} - \frac{\partial \Psi_{ideal}}{\partial \mathbf{D}^l}$$

должны обратиться в нуль. Отсюда следует, что тензор напряжений и вектор напряженности электрического поля, удовлетворяющие условию неотрицательности диссипации, определяются соотношениями:

$$\left\{ \begin{aligned} \boldsymbol{\sigma} &= \frac{\partial \Psi_{ideal}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}^l} = \overset{4}{\mathbf{C}}^D \cdot (\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\varepsilon}^r - \boldsymbol{\varepsilon}^d) - \\ & - \overset{3}{\mathbf{h}}^T \cdot (\mathbf{D} - \mathbf{P}^r - \mathbf{P}^d), \\ \mathbf{E} &= \frac{\partial \Psi_{ideal}}{\partial \mathbf{D}^l} = -\overset{3}{\mathbf{h}} \cdot (\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\varepsilon}^r - \boldsymbol{\varepsilon}^d) + \\ & + \overset{\beta}{\mathbf{e}} \cdot (\mathbf{D} - \mathbf{P}^r - \mathbf{P}^d). \end{aligned} \right. \quad (38)$$

Следует отметить, что в подавляющем большинстве случаев, актуальных для практики, последними слагаемыми в круглых скобках системы уравнений (38) можно пренебречь, в силу предполагаемой малой концентрации дефектов.

Учет соотношений (38) в выражении (37) приводит к следующему выражению для диссипативной функции:

$$\begin{aligned} \delta = & \left(\boldsymbol{\sigma} - \frac{\partial \Psi_{defect}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}^r} \right) \cdot \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^r + \left(\boldsymbol{\sigma} - \frac{\partial \Psi_{defect}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}^d} \right) \cdot \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^d + \\ & + \left(\mathbf{E} - \frac{\partial \Psi_{defect}}{\partial \mathbf{P}^r} \right) \cdot \dot{\mathbf{P}}^r + \left(\mathbf{E} - \frac{\partial \Psi_{defect}}{\partial \mathbf{P}^d} \right) \cdot \dot{\mathbf{P}}^d - \\ & - (1/2) \boldsymbol{\sigma} \cdot \overset{4}{\mathbf{S}}^E \cdot \boldsymbol{\sigma} - \mathbf{E} \cdot \overset{3}{\mathbf{d}} \cdot \boldsymbol{\sigma} - \\ & - (1/2) \mathbf{E} \cdot \overset{\sigma}{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E} \geq 0. \end{aligned} \quad (39)$$

Ниже представлены конкретные выражения уравнений эволюции для случаев неизменяющихся (замороженных) и изменяющихся (переориентируемых) дефектов, полученные на основе априорного удовлетворения условию неотрицательности диссипации (39) для произвольных программ нагружения.

Неизменяющиеся дефекты. В случае неизменяющихся (замороженных, труднопереключаемых) дефектов, когда $\mathbf{P}^d = \text{const}$ и $\boldsymbol{\varepsilon}^d = \text{const}$, уравнение (39) упрощается:

$$\begin{aligned} \delta = & \left(\boldsymbol{\sigma} - \frac{\partial \Psi_{defect}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}^r} \right) \cdot \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^r + \left(\mathbf{E} - \frac{\partial \Psi_{defect}}{\partial \mathbf{P}^r} \right) \cdot \dot{\mathbf{P}}^r - \\ & - (1/2) \boldsymbol{\sigma} \cdot \overset{4}{\mathbf{S}}^E \cdot \boldsymbol{\sigma} - \mathbf{E} \cdot \overset{3}{\mathbf{d}} \cdot \boldsymbol{\sigma} - \\ & - (1/2) \mathbf{E} \cdot \overset{\sigma}{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E} \geq 0. \end{aligned} \quad (40)$$

Подстановка выражений $\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^r, \dot{\mathbf{P}}^r, \overset{4}{\mathbf{S}}^E, \overset{3}{\mathbf{d}}, \overset{\sigma}{\mathbf{k}}$ через $\dot{c}^{J \rightarrow I}$ (13) – (15) в уравнение (40) приводит к представлению

$$\delta = \sum_{I=1}^N \sum_{\substack{J=1 \\ J \neq I}}^N (G_{ideal}^{J \rightarrow I} - G_{defect}^{J \rightarrow I}) \dot{c}^{J \rightarrow I} \geq 0, \quad (41)$$

где $G_{ideal}^{J \rightarrow I}$ вычисляется на основе равенства (23), а $G_{defect}^{J \rightarrow I}$ определяется соотношением:

$$\begin{aligned} G_{defect}^{J \rightarrow I} = & \frac{\partial \Psi_{defect}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}^r} \cdot \Delta \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}_{J \rightarrow I}^r + \\ & + \frac{\partial \Psi_{defect}}{\partial \mathbf{P}^r} \cdot \Delta \tilde{\mathbf{P}}_{J \rightarrow I}^r. \end{aligned} \quad (42)$$

В случае представления свободной энергии дефектов Ψ_{defect} в виде квадратичной формы (34), с учетом анизотропии и взаимного влияния электрических и механических про-

цессов дефектообразования, выражение для $G_{defect}^{J \rightarrow I}$ (42) принимает вид:

$$G_{defect}^{J \rightarrow I} = \mathbf{P}^d \cdot \mathbf{L}_P \cdot \Delta \tilde{\mathbf{P}}_{J \rightarrow I}^r + \mathbf{P}^d \cdot {}^3\mathbf{L}_{P\varepsilon} \cdot \Delta \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}_{J \rightarrow I}^r + \Delta \tilde{\mathbf{P}}_{J \rightarrow I}^r \cdot {}^3\mathbf{L}_{\varepsilon P} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}^d + \boldsymbol{\varepsilon}^d \cdot {}^4\mathbf{L}_{\varepsilon} \cdot \Delta \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}_{J \rightarrow I}^r. \quad (43)$$

В простейшем случае представления свободной энергии ψ_{defect} в изотропном приближении (36), выражение (43) упрощается до трех слагаемых, содержащих только три скалярных параметра материала:

$$G_{defect}^{J \rightarrow I} = L^P \mathbf{P}^d \cdot \Delta \tilde{\mathbf{P}}_{J \rightarrow I}^r + L_1^{\varepsilon} \text{tr} \boldsymbol{\varepsilon}^d \text{tr} \Delta \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}_{J \rightarrow I}^r + 2L_2^{\varepsilon} \boldsymbol{\varepsilon}^d \cdot \Delta \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}_{J \rightarrow I}^r. \quad (44)$$

Уравнение эволюции для $\dot{c}^{J \rightarrow I}$, безусловно удовлетворяющее условию неотрицательности диссипации (41), принимаем в следующем виде:

$$\dot{c}^{J \rightarrow I} = \begin{cases} B^{J \rightarrow I} \left(\frac{G^{J \rightarrow I} - G_{defect}^{J \rightarrow I}}{G_c^{J \rightarrow I}} \right)^n \left(\frac{c_J}{C_0} \right)^m, \\ G^{J \rightarrow I} \geq G_{defect}^{J \rightarrow I}; \\ 0, G^{J \rightarrow I} < G_{defect}^{J \rightarrow I}. \end{cases} \quad (45)$$

Структура уравнения (45) соответствует модели кинематического упрочнения, используемой в теории пластичности. Величина $G_{defect}^{J \rightarrow I}$ определяет вклад системы переключения доменов из J в I в смещение петли гистерезиса. Наличие точечных дефектов приводит к возникновению внутренних полей смещения напряжений $\boldsymbol{\sigma}_d$ и электрических полей \mathbf{E}_d , непосредственно определяющих сдвиг центров петель гистерезисов. Как следует из выражений (43) и (23), в общем случае представления свободной энергии дефектов в виде квадратичной формы (34) внутренние поля смещения линейно связаны с деформацией и поляризацией дефектов:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma}_d &= {}^4\mathbf{L}_{\varepsilon}^T \cdot \boldsymbol{\varepsilon}^d + {}^3\mathbf{L}_{P\varepsilon}^T \cdot \mathbf{P}^d, \\ \mathbf{E}_d &= {}^3\mathbf{L}_{\varepsilon P} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}^d + \mathbf{L}_P^T \cdot \mathbf{P}^d. \end{aligned} \quad (46)$$

Математическая структура полученных выражений (46) для внутренних полей смещения аналогична структуре определяющих уравнений для пьезоэлектриков (сравните эти выражения с уравнением (4) или (38)). В рассматриваемом случае неизменяющихся дефектов внутренние поля смещения остаются постоянными.

Упрощенная формулировка в изотропном приближении (36), получаемая в результате применения выражений (46), приводит к отсутствию влияния перекрестных слагаемых:

$$\begin{aligned} \text{tr} \boldsymbol{\sigma}_d &= L_{tr}^{\varepsilon} \text{tr} \boldsymbol{\varepsilon}^d, \\ \text{dev} \boldsymbol{\sigma}_d &= L_{dev}^{\varepsilon} \text{dev} \boldsymbol{\varepsilon}^d, \\ \mathbf{E}_d &= L^P \mathbf{P}^d, \end{aligned} \quad (47)$$

где $L_{tr}^{\varepsilon} = 3L_1^{\varepsilon} + 2L_2^{\varepsilon}$, $L_{dev}^{\varepsilon} = 2L_2^{\varepsilon}$.

Использование микроструктурной модели сегнетоэластичного материала (42) – (45) с неизменяющимися дефектами $\mathbf{P}^d = \text{const}$ и $\boldsymbol{\varepsilon}^d = \text{const}$ позволяют описать горизонтальное смещение петель гистерезиса.

Изменяющиеся дефекты. Дефекты, возникающие в результате внешнего электрического/механического воздействия или внутренних локальных неоднородных полей, могут эволюционировать, что приводит к изменению их характеристик (концентрация, направление поляризации, дипольный момент, инвариант). Кинетические модели изменения внутреннего поля смещения на основе переключения ориентации дипольных дефектов рассматривались в статьях [15, 17, 33], а также на основе диффузионного механизма миграции заряженных частиц в статьях [16, 34]. Ниже рассматривается введение уравнений эволюции в рамках феноменологического и микроструктурного подходов на основе использования законов термодинамики.

Одним из простейших способов удовлетворить условие неотрицательности диссипации (39) в рамках феноменологической модели служит введение уравнений эволюции, в которых скорости изменения переменных, характеризующих дефектное состояние, $\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^d$ и $\dot{\mathbf{P}}^d$ пропорциональны соответствующим движущим силам:

$$\begin{aligned} \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^d &= {}^4\mathbf{B}_\varepsilon \cdot \left(\boldsymbol{\sigma} - \frac{\partial \Psi_{defect}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}^d} \right), \\ \dot{\mathbf{P}}^d &= \mathbf{B}_P \cdot \left(\mathbf{E} - \frac{\partial \Psi_{defect}}{\partial \mathbf{P}^d} \right), \end{aligned} \quad (48)$$

где ${}^4\mathbf{B}_\varepsilon$ и \mathbf{B}_P – постоянные тензоры, характеризующие релаксационные свойства (вязкость) дефектов.

Для обеспечения неотрицательности диссипации необходимо потребовать выполнения условий положительной определенности тензоров ${}^4\mathbf{B}_\varepsilon$ и \mathbf{B}_P :

$$\mathbf{x} \cdot {}^4\mathbf{B}_\varepsilon \cdot \mathbf{x} \geq 0; \quad \mathbf{y} \cdot \mathbf{B}_P \cdot \mathbf{y} \geq 0$$

для любых тензоров 2-го ранга \mathbf{x} и векторов \mathbf{y} .

Тогда диссипация, вызванная изменением дефектного состояния, будет представлять собой положительно определенную квадратичную форму:

$$\begin{aligned} \delta_d &= \left(\boldsymbol{\sigma} - \frac{\partial \Psi_{defect}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}^d} \right) \cdot {}^4\mathbf{B}_\varepsilon \cdot \left(\boldsymbol{\sigma} - \frac{\partial \Psi_{defect}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}^d} \right) + \\ &+ \left(\mathbf{E} - \frac{\partial \Psi_{defect}}{\partial \mathbf{P}^d} \right) \cdot \mathbf{B}_P \cdot \left(\mathbf{E} - \frac{\partial \Psi_{defect}}{\partial \mathbf{P}^d} \right). \end{aligned} \quad (49)$$

В общем случае представления свободной энергии дефектов Ψ_{defect} в виде квадратичной формы (34), уравнения эволюции (48) приобретают вид линейных неоднородных обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{P}}^d &= \mathbf{B}_P \cdot \left(\mathbf{E} - \boldsymbol{\varepsilon}^d \cdot {}^3\mathbf{Q}_{P\varepsilon}^T - \mathbf{P}^d \cdot \mathbf{Q}_P - \right. \\ &\left. - \boldsymbol{\varepsilon}^r \cdot {}^4\mathbf{L}_{P\varepsilon}^T - \mathbf{P}^r \cdot \mathbf{L}_{P}^T \right), \end{aligned} \quad (50)$$

$$\begin{aligned} \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^d &= {}^4\mathbf{B}_\varepsilon \cdot \left(\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\varepsilon}^d \cdot {}^4\mathbf{Q}_\varepsilon - \mathbf{P}^d \cdot {}^3\mathbf{Q}_{P\varepsilon} - \right. \\ &\left. - \boldsymbol{\varepsilon}^r \cdot {}^4\mathbf{L}_\varepsilon^T - \mathbf{P}^r \cdot {}^3\mathbf{L}_{\varepsilon P} \right). \end{aligned} \quad (50)$$

Для упрощения анализа полученных уравнений ограничимся случаем изотропного приближения:

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_P &= B^P \mathbf{1}, \\ {}^4\mathbf{B}_\varepsilon &= B_1^\varepsilon \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} + B_2^\varepsilon (\mathbf{1} \otimes \mathbf{1} + \mathbf{1} \otimes \mathbf{1}), \end{aligned} \quad (51)$$

где $B^P > 0$, $B_1^\varepsilon > 0$, $B_2^\varepsilon > 0$.

Представление выражения (51) в комбинации (36) приводит, вследствие уравнений (50), к несвязанной системе уравнений эволюции с постоянными скалярными коэффициентами:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{P}}^d &= B^P (\mathbf{E} - Q^P \mathbf{P}^d - L^P \mathbf{P}^r), \\ \text{tr} \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^d &= B_{\text{tr}}^\varepsilon (\text{tr} \boldsymbol{\sigma} - Q_{\text{tr}}^\varepsilon \text{tr} \boldsymbol{\varepsilon}^d - L_{\text{tr}}^\varepsilon \text{tr} \boldsymbol{\varepsilon}^r), \\ \text{dev} \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^d &= B_{\text{dev}}^\varepsilon (\text{dev} \boldsymbol{\sigma} - Q_{\text{dev}}^\varepsilon \text{dev} \boldsymbol{\varepsilon}^d - L_{\text{dev}}^\varepsilon \text{dev} \boldsymbol{\varepsilon}^r), \end{aligned} \quad (52)$$

где

$$\begin{aligned} B_{\text{tr}}^\varepsilon &= 3B_1^\varepsilon + 2B_2^\varepsilon, \quad Q_{\text{tr}}^\varepsilon = 3Q_1^\varepsilon + 2Q_2^\varepsilon, \\ L_{\text{tr}}^\varepsilon &= 3L_1^\varepsilon + 2L_2^\varepsilon, \quad B_{\text{dev}}^\varepsilon = 2B_2^\varepsilon, \\ Q_{\text{dev}}^\varepsilon &= 2Q_2^\varepsilon, \quad L_{\text{dev}}^\varepsilon = 2L_2^\varepsilon \end{aligned}$$

– константы материала.

При произвольных заданных $\mathbf{E}(t)$, $\mathbf{P}^r(t)$, $\boldsymbol{\sigma}(t)$, $\boldsymbol{\varepsilon}^r(t)$, общее решение уравнений (52) при начальных условиях $\boldsymbol{\varepsilon}^d(0) = \boldsymbol{\varepsilon}_0^d$ и $\mathbf{P}^d(0) = \mathbf{P}_0^d$ имеет вид

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^d &= e^{-\frac{t}{\tau_P}} \mathbf{P}_0^d + B^P \int_0^t e^{-\frac{t-t'}{\tau_P}} (\mathbf{E}(t') - \\ &- L^P \mathbf{P}^r(t')) dt', \\ \text{tr} \boldsymbol{\varepsilon}^d &= e^{-\frac{t}{\tau_\varepsilon}} \text{tr} \boldsymbol{\varepsilon}_0^d + \\ &+ B_{\text{tr}}^\varepsilon \int_0^t e^{-\frac{t-t'}{\tau_\varepsilon}} (\text{tr} \boldsymbol{\sigma}(t') - L_{\text{tr}}^\varepsilon \text{tr} \boldsymbol{\varepsilon}^r(t')) dt', \end{aligned} \quad (53)$$

$$\begin{aligned} \text{dev}\boldsymbol{\varepsilon}^d &= e^{-\frac{t}{\tau_{\varepsilon}^{\text{dev}}}} \text{dev}\boldsymbol{\varepsilon}_0^d + \\ &+ B_{\text{dev}}^{\varepsilon} \int_0^t e^{-\frac{t-t'}{\tau_{\varepsilon}^{\text{dev}}}} \left(\text{dev}\boldsymbol{\sigma}(t') - L_{\text{dev}}^{\varepsilon} \text{dev}\boldsymbol{\varepsilon}^r(t') \right) dt', \end{aligned}$$

где постоянные τ_p , $\tau_{\varepsilon}^{\text{tr}}$ и $\tau_{\varepsilon}^{\text{dev}}$, определяющие время релаксации, задаются выражениями:

$$\begin{aligned} \tau_p &= \frac{1}{B^P Q^P}, \quad \tau_{\varepsilon}^{\text{tr}} = \frac{1}{B_{\text{tr}}^{\varepsilon} Q_{\text{tr}}^{\varepsilon}}, \\ \tau_{\varepsilon}^{\text{dev}} &= \frac{1}{B_{\text{dev}}^{\varepsilon} Q_{\text{dev}}^{\varepsilon}}. \end{aligned} \quad (54)$$

При постоянных значениях $\boldsymbol{\sigma}$, $\boldsymbol{\varepsilon}^r$, \mathbf{E} , \mathbf{P}^r (при старении), решение (53) упрощается:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^d &= e^{-\frac{t}{\tau_p}} \mathbf{P}_0^d + B^P \left(\mathbf{E} - L^P \mathbf{P}^r \right) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_p}} \right), \\ \text{tr}\boldsymbol{\varepsilon}^d &= e^{-\frac{t}{\tau_{\varepsilon}^{\text{tr}}}} \text{tr}\boldsymbol{\varepsilon}_0^d + \\ &+ B_{\text{tr}}^{\varepsilon} \left(\text{tr}\boldsymbol{\sigma} - L_{\text{tr}}^{\varepsilon} \text{tr}\boldsymbol{\varepsilon}^r \right) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{\varepsilon}^{\text{tr}}}} \right), \quad (55) \\ \text{dev}\boldsymbol{\varepsilon}^d &= e^{-\frac{t}{\tau_{\varepsilon}^{\text{dev}}}} \text{dev}\boldsymbol{\varepsilon}_0^d + \\ &+ B_{\text{dev}}^{\varepsilon} \left(\text{dev}\boldsymbol{\sigma} - L_{\text{dev}}^{\varepsilon} \text{dev}\boldsymbol{\varepsilon}^r \right) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{\varepsilon}^{\text{dev}}}} \right). \end{aligned}$$

Таким образом, внутренние поля смещения $\boldsymbol{\sigma}_d$ и \mathbf{E}_d (47), пропорциональные вычисленным $\boldsymbol{\varepsilon}^d$ и \mathbf{P}^d , в соответствии с решением (55), при старении в условиях наличия первичной поляризации будут увеличиваться во времени по закону $1 - \exp(-t/\tau)$, что подтверждается многочисленными экспериментальными данными [15–17, 35] и теоретическими исследованиями на основе альтернативных подходов [15–17, 33, 34, 36].

При гармонически изменяющихся полях $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \sin\omega t$ и напряжениях $\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_0 \sin\omega t$, решение (53) содержит слагаемое вида $\exp(-t/\tau)$, что указывает на возможность описать эффект уменьшения внутреннего поля смещения при высокочастотном гармоническом

воздействии, наблюдаемом в экспериментах [17, 36, 37].

Следует отметить, что в рамках предложенной модели вычисление остаточной деформации $\boldsymbol{\varepsilon}^r$ и поляризации \mathbf{P}^r осуществляется так же, как и в случае неизменяющихся дефектов на основе уравнений (13) – (14) и (42) – (45).

Использование уравнений эволюции феноменологической модели для $\boldsymbol{\varepsilon}^d$ и \mathbf{P}^d в форме (48) позволяют описать горизонтальное смещение петли гистерезиса в зависимости от времени старения.

В микроструктурной модели эволюции дефектов учитывается дискретный характер возможных ориентаций дипольного дефекта в соответствии с реальным расположением кислородных вакансий в элементарной кристаллической ячейке. В этом случае, по аналогии с разложениями (5) и (6), деформация и поляризация дефектов определяются как сумма вкладов отдельных направлений:

$$\boldsymbol{\varepsilon}^d = \sum_{I=1}^L n_I \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}_I^d, \quad (56)$$

$$\mathbf{P}^d = \sum_{I=1}^L n_I \tilde{\mathbf{P}}_I^d, \quad (57)$$

где L – число возможных направлений ориентаций дефекта (для перовскитов тетрагональной симметрии в поляризованном состоянии $L = N = 6$), n_I – плотность дипольных дефектов определенного направления (для перовскитов тетрагональной симметрии в поляризованном состоянии совпадает с ориентацией поляризации I -го домена).

В случае принятия предположения о неизменности суммарной плотности дефектов n_0 , плотность n_I удовлетворяет ограничениям:

$$0 \leq n_I \leq n_0, \quad \sum_{I=1}^L n_I = n_0. \quad (58)$$

В работах [15, 17, 38] предложена термоактивационная модель переориентации дефектов, в соответствии с которой кинетика дефектов описывается системой линейных

дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\begin{aligned} \dot{n}_I &= -\sum_{J=1}^N a_0 \exp\left(-\frac{\Delta W_{I \rightarrow J}}{kT}\right) n_J = \\ &= -\sum_{J=1}^N a_{I \rightarrow J} n_J, \end{aligned} \quad (59)$$

где $\Delta W_{I \rightarrow J}$ – энергия активации при переходе из I -го местоположения дефекта в J -е; $a_{I \rightarrow J}$ – вероятность переориентации диполя из I в J в единицу времени; T – температура; $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана.

В случае сложного непропорционального многоосного нагружения, модель (59) может приводить к нарушению диссипативного неравенства. Поэтому в данной работе на основе формализма, описанного выше в разделе «Модель без учета дефектов», предложено термодинамически согласованное обобщение.

Вместо уравнения эволюции (59) предлагается использовать уравнение, аналогичное по структуре равенству (24):

$$\dot{n}^{J \rightarrow I} = \begin{cases} A^{J \rightarrow I} \left(\frac{H^{J \rightarrow I}}{H_c^{J \rightarrow I}}\right)^l \left(\frac{n_J}{n_0}\right)^q, \\ G_d^{J \rightarrow I} \geq 0; \\ 0, G_d^{J \rightarrow I} < 0, \end{cases} \quad (60)$$

где $A^{J \rightarrow I} > 0$, $H_c^{J \rightarrow I} > 0$, $l > 0$, $q > 0$, $n_0 > 0$ – константы материала.

Скорость изменения концентрации I -го варианта дефектов выражается на основе равенства, аналогичного (11):

$$\dot{n}_I = \sum_{\substack{J=1 \\ J \neq I}}^L (\dot{n}^{J \rightarrow I} - \dot{n}^{I \rightarrow J}).$$

Движущая сила $H^{I \rightarrow I}$, получаемая в результате подстановки сумм (56), (57) в выражение (39) и сопряженная с величиной $n^{J \rightarrow I}$, в контексте равенства

$$\begin{aligned} \delta_d &= \left(\boldsymbol{\sigma} - \frac{\partial \Psi_{defect}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}^d}\right) \cdot \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^d + \\ &+ \left(\mathbf{E} - \frac{\partial \Psi_{defect}}{\partial \mathbf{P}^d}\right) \cdot \dot{\mathbf{P}}^d = \sum_{I=1}^N \sum_{\substack{J=1 \\ J \neq I}}^N H^{J \rightarrow I} \dot{n}^{J \rightarrow I}, \end{aligned}$$

определяется выражением:

$$\begin{aligned} H^{J \rightarrow I} &= \left(\boldsymbol{\sigma} - \frac{\partial \Psi_{defect}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}^d}\right) \cdot \Delta \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}_{J \rightarrow I}^d + \\ &+ \left(\mathbf{E} - \frac{\partial \Psi_{defect}}{\partial \mathbf{P}^d}\right) \cdot \Delta \tilde{\mathbf{P}}_{J \rightarrow I}^d, \end{aligned} \quad (61)$$

где $\Delta \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}_{J \rightarrow I}^d = \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}_I^d - \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}_J^d$, $\Delta \tilde{\mathbf{P}}_{J \rightarrow I}^d = \tilde{\mathbf{P}}_I^d - \tilde{\mathbf{P}}_J^d$ – константы материала, характеризующие изменение характеристик дипольного дефекта при изменении местоположения кислородной вакансии в кристаллической решетке.

Важно отметить, что в качестве компонент выражений движущих сил для феноменологической модели (48) и для микроструктурной модели (61) выступают выражения

$$\boldsymbol{\sigma} - \frac{\partial \Psi_{defect}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}^d}, \quad \mathbf{E} - \frac{\partial \Psi_{defect}}{\partial \mathbf{P}^d}.$$

Степенную зависимость $\dot{n}^{J \rightarrow I}$ от $H^{J \rightarrow I}$ в уравнении (60) можно получить, если ввести предположение

$$\Delta W^{J \rightarrow I} = \Delta W_0^{J \rightarrow I} \left[1 - \left(\frac{H^{J \rightarrow I}}{H_c^{J \rightarrow I}}\right)^p\right]$$

в уравнении (59) и использовать условие близости $H^{J \rightarrow I}$ к $H_c^{J \rightarrow I}$, на основе следующего преобразования:

$$\begin{aligned} &\exp\left(-\frac{\Delta W^{J \rightarrow I}}{kT}\right) = \\ &= \exp\left\{-\frac{\Delta W_0^{J \rightarrow I}}{kT} \left[1 - \left(\frac{H^{J \rightarrow I}}{H_c^{J \rightarrow I}}\right)^p\right]\right\} = \\ &= \exp\left[\left(\frac{H^{J \rightarrow I}}{H_c^{J \rightarrow I}}\right)^p - 1\right]^{\frac{\Delta W_0^{J \rightarrow I}}{kT}} \approx \left(\frac{H^{J \rightarrow I}}{H_c^{J \rightarrow I}}\right)^{\frac{p \Delta W_0^{J \rightarrow I}}{kT}}. \end{aligned}$$

В случае представления свободной энергии дефектов Ψ_{defect} в виде квадратичной формы (34), с учетом анизотропии и взаимного влияния электрических и механических процессов дефектообразования, выражение для $H^{J \rightarrow I}$ (61) принимает вид:

$$H^{J \rightarrow I} = \left(\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\varepsilon}^d \cdot \cdot \cdot \cdot \mathbf{Q}_\varepsilon - \mathbf{P}^d \cdot \cdot \cdot \cdot \mathbf{Q}_{P\varepsilon} - \boldsymbol{\varepsilon}^r \cdot \cdot \cdot \cdot \mathbf{L}_\varepsilon^T - \mathbf{P}^r \cdot \cdot \cdot \cdot \mathbf{L}_{\varepsilon P} \right) \cdot \Delta \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}_{J \rightarrow I}^d + \left(\mathbf{E} - \boldsymbol{\varepsilon}^d \cdot \cdot \cdot \cdot \mathbf{Q}_{P\varepsilon}^T - \mathbf{P}^d \cdot \cdot \cdot \cdot \mathbf{Q}_P - \boldsymbol{\varepsilon}^r \cdot \cdot \cdot \cdot \mathbf{L}_{P\varepsilon}^T - \mathbf{P}^r \cdot \cdot \cdot \cdot \mathbf{L}_P \right) \cdot \Delta \tilde{\mathbf{P}}_{J \rightarrow I}^d. \quad (62)$$

В простейшем случае представления свободной энергии Ψ_{defect} в изотропном приближении (36), равенство (62) упрощается:

$$H^{J \rightarrow I} = \left(\boldsymbol{\sigma} - Q_1^\varepsilon \mathbf{1} \text{tr} \boldsymbol{\varepsilon}^d - 2Q_2^\varepsilon \boldsymbol{\varepsilon}^d - L_1^\varepsilon \mathbf{1} \text{tr} \boldsymbol{\varepsilon}^r - 2L_2^\varepsilon \boldsymbol{\varepsilon}^r \right) \cdot \Delta \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}_{J \rightarrow I}^d + \left(\mathbf{E} - Q^P \mathbf{P}^d - L^P \mathbf{P}^r \right) \cdot \Delta \tilde{\mathbf{P}}_{J \rightarrow I}^d. \quad (63)$$

Выражение (63) не учитывает перекрестное влияние механических и электрических полей и содержит те же 6 скалярных параметров материала

$$Q_1^\varepsilon, Q_2^\varepsilon, L_1^\varepsilon, L_2^\varepsilon, Q^P, L^P,$$

входящих в уравнения феноменологической модели (52).

Обе рассмотренные модели эволюции дефектов: феноменологическая (48) – (52) (без учета особенностей ориентаций дипольного дефекта) и микроструктурная (56) – (63) (с учетом дискретного характера возможных ориентаций дипольного дефекта в элементарной ячейке) – это модели релаксационного типа, отражающие стремление системы к равновесию при изменении внешнего воздействия; они удовлетворяют условию неотрицательности диссипации при произвольном многоосном нагружении.

Метод двухуровневой гомогенизации

Анализ поведения поликристаллической сегнетопъезокерамики приводит к необходимости рассмотрения трех характерных структурных уровней: микро- (домен), мезо- (кристаллит), макро- (поликристалл) и установлению связей между переменными на различных уровнях (двухуровневая гомогенизация) (рис. 1).

Связь между переменными мезоуровня $\{\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\sigma}, \mathbf{D}, \mathbf{E}\}$, описывающими поведение кристаллита, и микроуровня $\{\tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}, \tilde{\boldsymbol{\sigma}}, \tilde{\mathbf{D}}, \tilde{\mathbf{E}}\}$, описывающими поведение домена, определяется аналитически в рамках подхода Рейсса уравнениями:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{V_{RVC}} \int_{V_{RVC}} \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}} dV = \sum_{I=1}^N c_I \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}_I, \quad (64)$$

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{1}{V_{RVC}} \int_{V_{RVC}} \tilde{\boldsymbol{\sigma}} dV \equiv \tilde{\boldsymbol{\sigma}},$$

$$\mathbf{D} = \frac{1}{V_{RVC}} \int_{V_{RVC}} \tilde{\mathbf{D}} dV = \sum_{I=1}^N c_I \tilde{\mathbf{D}}_I, \quad (65)$$

$$\mathbf{E} = \frac{1}{V_{RVC}} \int_{V_{RVC}} \tilde{\mathbf{E}} dV \equiv \tilde{\mathbf{E}},$$

где V_{RVC} – представительный объем кристаллита (зерна).

Определяющие уравнения, рассмотренные в двух предыдущих разделах, соответствуют мезоуровню и описывают поведение кристаллита.

Связь между переменными макроуровня $\{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}, \bar{\boldsymbol{\sigma}}, \bar{\mathbf{D}}, \bar{\mathbf{E}}\}$, описывающими поведение поликристалла, и переменными мезоуровня $\{\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\sigma}, \mathbf{D}, \mathbf{E}\}$ определяется уравнениями:

$$\bar{\boldsymbol{\varepsilon}} = \frac{1}{V_{RVP}} \int_{V_{RVP}} \boldsymbol{\varepsilon} dV, \quad \bar{\boldsymbol{\sigma}} = \frac{1}{V_{RVP}} \int_{V_{RVP}} \boldsymbol{\sigma} dV, \quad (66)$$

$$\bar{\mathbf{D}} = \frac{1}{V_{RVP}} \int_{V_{RVP}} \mathbf{D} dV, \quad \bar{\mathbf{E}} = \frac{1}{V_{RVP}} \int_{V_{RVP}} \mathbf{E} dV, \quad (67)$$

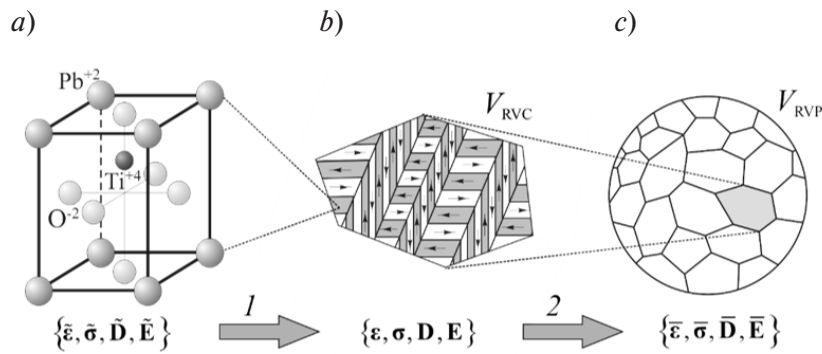


Рис. 1. Микро- (a), мезо- (b) и макро- (c) уровни структуры поликристаллической сегнетопьезокерамики, а также соответствующие уровни (1, 2) гомогенизации. Показаны элементарная ячейка/атомы (a), кристаллит/домены (b) и поликристалл/кристаллиты (c); V_{RVC} , V_{RVP} – представительные объемы кристаллита и поликристалла соответственно

где V_{RVP} – представительный объем поликристалла.

В целях наиболее точного учета взаимного влияния различно ориентированных кристаллитов в поликристалле, оказывающего существенное влияние на гистерезисное поведение сегнетоэластичных материалов, осреднения (66), (67) выполняются в данной работе на основе метода конечно-элементной гомогенизации [8, 11].

Верификация микроструктурной модели с учетом дефектов

Микроструктурные модели сегнетоэластичного поведения материала с учетом эволюции дефектов, предложенные в разделе «Модель с учетом дефектов», были имплементированы в конечно-элементном (КЭ) программном комплексе PANTOCRATOR [39, 40]. С его использованием были проведены многочисленные вычислительные эксперименты для различных программ электро-механического нагружения представительного объема поликристалла. При получении КЭ-решений нелинейных связанных электромеханических краевых задач использовалась векторно-потенциальная формулировка [40 – 42], позволяющая обеспечивать сходимость итерационных процедур нелинейного решения краевой задачи при больших шагах интегрирования, и метод возвратных отображений [40, 43], дающий высокую точность

интегрирования нелинейных дифференциально-алгебраических определяющих уравнений.

С целью верификации микроструктурной модели, для учета наличия дефектов проведено сравнение результатов расчета с данными экспериментальных исследований для различных материалов: $BaTiO_3$ [15, 18], PMN-PZT [24], PZT PIC151 [21] и KTS [27]. Были рассмотрены поли- и монокристаллические материалы с тетрагональной, ромбоэдрической и орторомбической структурами. При анализе поликристаллических материалов, при проведении вычислительных экспериментов использовался представительный объем поликристалла с разбиением $3 \times 3 \times 3$ элементов, содержащий 216 кристаллитов (см. подробности в работе [11]) и представляющий компромиссное решение между точностью решения (погрешность менее 5%) и временем счета нелинейной краевой задачи при многошаговом циклическом нагружении (3 – 4 ч на PC Intel Core i9-9900K 3.6 ГГц, 32 Гб RAM для одного цикла нагружения).

На рис. 2, a показано сравнение результатов КЭ-моделирования поведения образцов из поликристаллического $BaTiO_3$, легированного Ni^{2+} (1 %-я акцепторная примесь), для дефектосодержащего (подвергнут старению при температуре 45 °C в течение 15 мин после предварительной

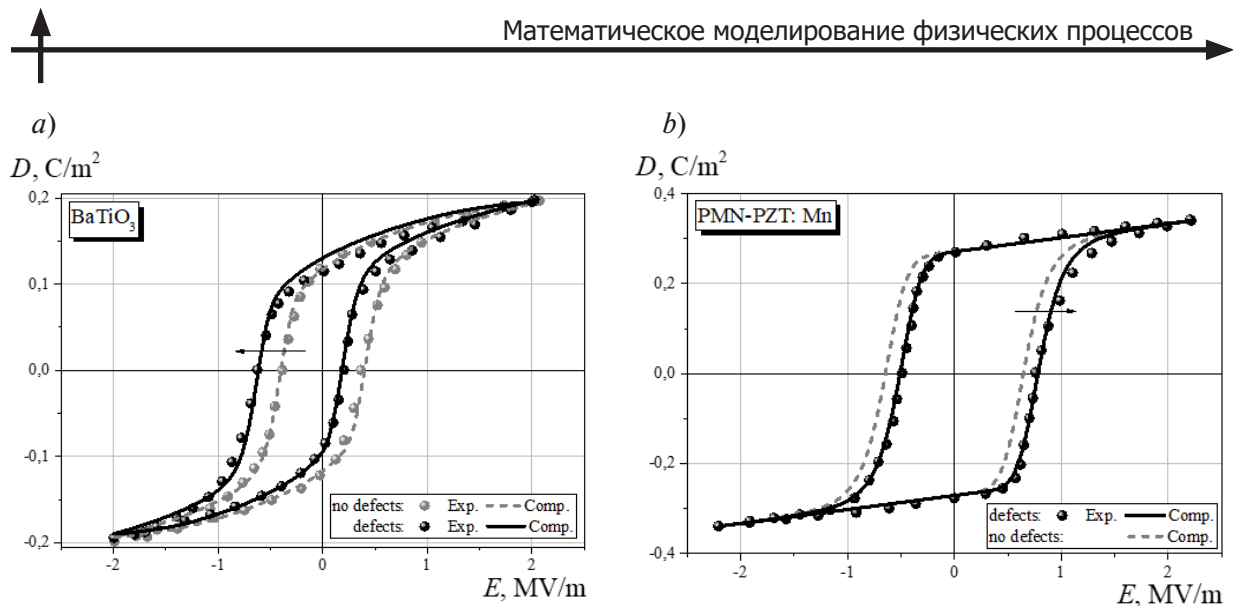


Рис. 2. Сравнение результатов КЭ-расчетов (линии) на основе модели материала, учитывающей отсутствие либо наличие полярных точечных дефектов, с экспериментами (символы) для поликристаллического BaTiO₃, легированного Ni [15] (a), и монокристаллического PMN-PZT, легированного Mn [24] (b)

поляризации) и бездефектного материалов, при циклическом электрическом нагружении амплитудой $E_{\max} = 2$ МВ/м и частотой $f = 1$ Гц, с результатами экспериментов работы [15]. В расчетах использовалась модель материала тетрагональной структуры с труднопереключаемыми полярными дефектами (см. формулы (44), (45)) с константами материала для BaTiO₃ (см. таблицу). Расчетные кривые диэлектрического гистерезиса (рис. 2, a) демонстрируют хорошее совпадение с результатами эксперимента как для дефектного, так и для бездефектного материалов. Наличие упорядоченных полярных точечных дефектов приводит к возникновению внутреннего поля смещения и, как следствие этого, к затруднению процесса переключения и повышению коэрцитивного поля при совпадении направления поляризации дефектов с направлением внешнего электрического поля (т. е. при $E < 0$, в рассматриваемом случае $E_d = -0,22$ МВ/м) и облегчению обратного переключения и уменьшению коэрцитивного поля при противоположном направлении электрического поля (т. е. при $E > 0$). В результате петля гистерезиса для материала с дефек-

тами смещается на величину E_d влево (при $E_d < 0$) по отношению к центрально-симметричной петле гистерезиса бездефектного материала (см. рис. 2, a). Смещение E_d составляет около трети ширины петли диэлектрического гистерезиса, или $0,68 E_c$.

На рис. 2, b показано сравнение результатов моделирования поведения образцов монокристаллического пьезоэлектрического материала Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zr, Ti)O₃ (сокращенное наименование PMN-PZT), легированного Mn²⁺ (1 %-я акцепторная примесь) с ориентацией [001], при циклическом нагружении электрическим полем амплитудой $E_{\max} = 2,2$ МВ/м и частотой $f = 1$ Гц с результатами экспериментов работы [24]. В расчетах использовалась модель материала ромбоэдрической структуры (см. формулы (44), (45)) с константами материала (см. таблицу). Дефектное состояние характеризуется величиной $E_d = +0,14$ МВ/м³. Расчетные кривые диэлектрического гистерезиса (см. рис. 2, b) демонстрируют визуальное совпадение с результатами эксперимента. Вследствие положительного значения E_d , петля гистерезиса смещается вправо по отношению к началу координат. Смещение составляет $0,12$ ширины петли, или $0,24 E_c$.

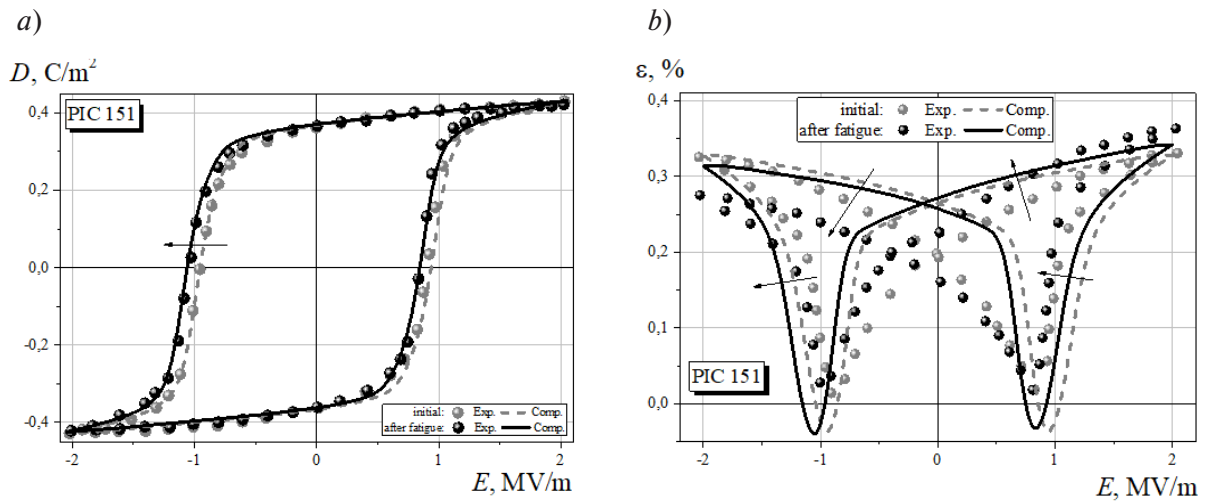


Рис. 3. Сравнение результатов КЭ-расчетов (линии) на основе модели, учитывающей наличие полярных точечных дефектов, с экспериментами [21] (символы) для диэлектрического (а) и электромеханического (б) гистерезисов в материале PZT PIC 151 до и после циклического нагружения

Таблица

Константы материалов, использованные в КЭ-расчетах

Величина	Обозначение	Единица измерения	Значение для материала			
			BaTiO ₃	PMN-PZT	PIC 151	KTS
Упругий модуль	\tilde{C}_{333}^E	ГПа	150	112	126	—
	\tilde{C}_{1133}^E		60,0	108	53,3	—
	\tilde{C}_{1313}^E		42,9	69	35,4	0,8
Диэлектрическая проницаемость	$\tilde{\kappa}_{33}^\sigma$	нФ/м	10,7	30,1	22	—
Пьезоэлектрический модуль	\tilde{d}_{333}	пм/В	415	320	315	—
Спонтанные поляризация и деформация	\tilde{P}_0	Кл/м ²	0,26	0,47	0,5/0,5	—
	$\tilde{\epsilon}_0$	%	0,3	0,3	1,91/0,55	0,48
Критическая движущая сила	G_c^{90}	МДж/м ³	0,088	—	0,5	—
	G_c^{71}		—	0,26	0,5	—
	G_c^{60}		—	—	—	0,003
Показатель степени уравнения эволюции	n	—	4	5	12	5
	m		2	2	1,5	8
Внутреннее поле смещения	E_d	МВ/м	-0,22	+0,14	-0,11	—
	σ_d	МПа	—	—	—	+0,005

На рис. 3 показано сравнение результатов КЭ-моделирования поведения поликристаллической керамики



(сокращенное наименование PZT PIC 151) в исходном состоянии (на первом цикле нагружения) и после 10^9 циклов электрического нагружения ($f = 50$ Гц) с результатами эксперимента работы [21]. В расчетах использовалась модель материала тетрагональной/ромбоэдрической смеси (17 % / 83 %), адекватно описывающей поведение пьезокерамики вблизи морфотропной фазовой границы, с учетом дефектов на основе уравнений (44), (45) с константами материала, приведенными в таблице. Дефектное состояние характеризуется значением электрического поля $E_d = -0,11$ МВ/м³. Сравнение расчетных кривых диэлектрического гистерезиса с результатами эксперимента [21] демонстрирует хорошее совпадение (рис. 3,а). Петля гистерезиса для материала с дефектами смещается влево на 0,11 ширины петли, или на $0,22 E_c$.

При рассмотрении кривых электромеханического гистерезиса для материала PZT PIC151 точность прогноза модели оказывается несколько ниже (см. рис. 3,б), чем для диэлектрического гистерезиса (см. рис. 3,а). Однако поведение модели корректно отражает все основные тенденции изменения петли гистерезиса при появлении полярных дефектов: ее смещение влево ($E_d = -0,11$ МВ/м³ < 0), повышение уровня деформаций в правом крыле и понижение в левом.

На рис. 4 показано сравнение результатов моделирования механического поведения образцов из монокристаллического тригидроселенита калия $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$ (сокращенное наименование KTS), легированного хромом (Cr^{3+}), при циклическом механическом нагружении (закручивании) амплитудой $\tau_{13} = 0,27$ МПа и частотой $f = 0,01$ Гц при температуре 206,6 К (точка Кюри $T_c = 211$ К) с результатами экспериментов работы [27]. KTS представляет собой чистый сегнетоэластик, не об-

ладающий сегнетоэлектрическими свойствами. При температуре $T_c = 211$ К у него наблюдается структурный фазовый переход 2-го рода (изменение симметрии $mmm \rightarrow m/2$ из орторомбической в моноклинную).

В расчетах использовалась модель материала орторомбической структуры с труднопереключаемыми полярными дефектами (44), (45) с константами материала при рассматриваемой температуре (см. таблицу). Расчетные кривые диэлектрического гистерезиса (см. рис. 4) демонстрируют удовлетворительное совпадение с результатами эксперимента. Петля гистерезиса для материала с дефектами смещается вправо на величину σ_d ($\sigma_d > 0$). Смещение составляет около четверти ширины петли механического гистерезиса, или $0,44 \sigma_c$.

Представленные выше результаты получены на основе модели с неизменяющимися (труднопереключаемыми) дефектами (см. формулы (44), (45)). Данная модель позволяет адекватно описать гистерезисные явления при условии многократного превышения времени переориентации дефекта (см. формулы (54)) над временем цикла нагружения: $\tau_p \gg t_c$. В этих условиях более сложная модель с изменяющимися дефектами (см. формулы (44), (45), (52)) приводит к совпадающим результатам. Для малых или сопоставимых времен переориентации дефекта, а также в условиях сложных программ нагружения необходимо использовать модель с изменяющимися дефектами. Последняя позволяет описать эволюцию поляризации и деформации дефектов, а также динамику изменения полей смещения.

Результаты, полученные с использованием модели с изменяющимися дефектами (52), представлены на рис. 5, где показано изменение поля смещения E_d при старении в течении 15 мин при отсутствии поля ($E = 0$) после предварительной поляризации $P^r \neq 0$ для титаната бария, рассмотренного в первом примере (см. рис. 2,а). Варьирование параметра Q^p показывает, что при значении $Q^p = 10^7$ м/Ф наблюдается результат, близкий к экспериментальному: $E_d \approx -0,22$ МВ/м. В

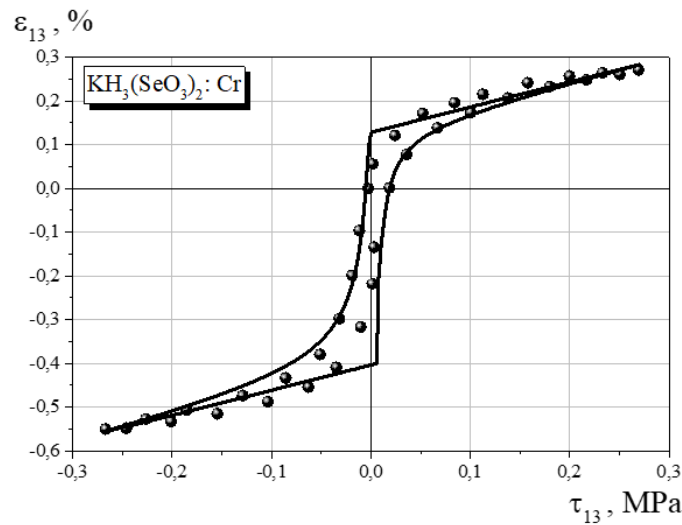


Рис. 4. Сравнение с экспериментом [27] (символы) результатов расчетов (линии) механического гистерезиса в монокристаллическом $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$, легированном хромом (ориентация [001])

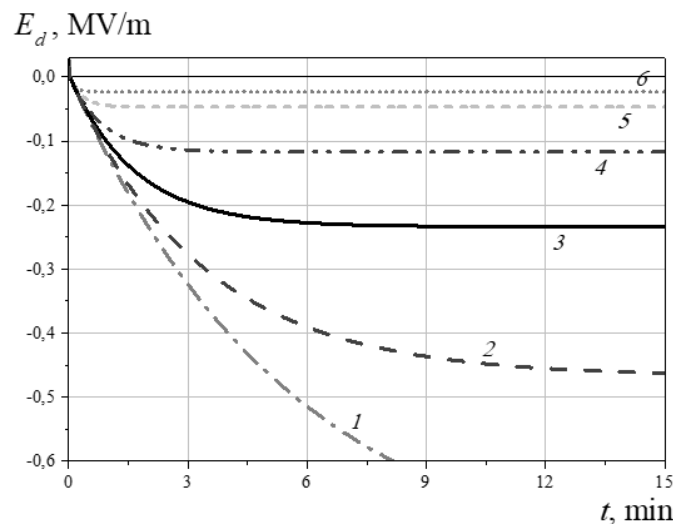


Рис. 5. Эволюция поля смещения при старении BaTiO_3 , рассчитанная по модели с изменяющимися дефектами (система уравнений (52)) для различных значений параметра Q^p , Мм/Ф: 3 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 50 (5), 100 (6); соответствующие значения τ_p , с: 333 (1), 200 (2), 100 (3), 50 (4), 20 (5), 10 (6)

расчетах использовались следующие значения параметров: с зависимостью

$$B^p = 10^{-9} \text{ Ф}/(\text{м}\cdot\text{с}), L^p = 3 \cdot 10^6 \text{ м}/\text{Ф},$$

$$P^r = 0,26 \text{ Кл}/\text{м}^2.$$

Важно отметить, что кривые, представленные на рис. 5, демонстрируют начальный экспоненциальный рост с последующим переходом в режим насыщения, в соответствии

$$1 - \exp(-t/\tau_p). \quad (68)$$

Аналогичный результат наблюдается при анализе экспериментальных данных в работах [17] (см. рис. 5), [15] (см. рис. 2 и 3), [16] (см. там рис. 46 и уравнение (6)).

Как видно из рис. 5, при значительных временах старения, например при $t > 5\tau_p$, на-

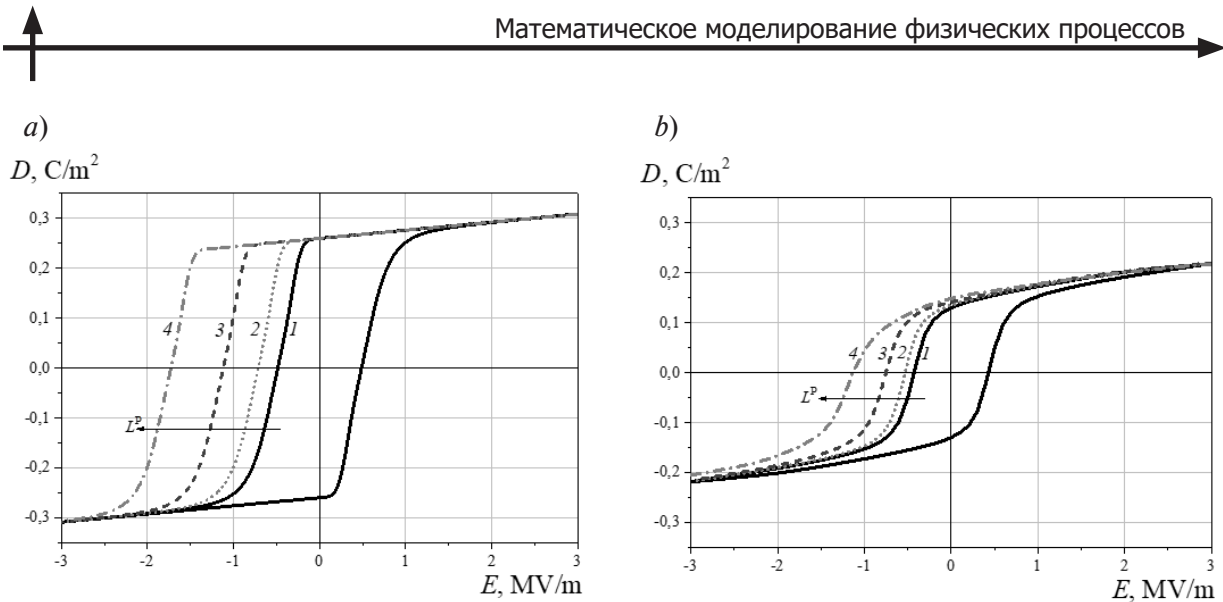


Рис. 6. Влияние значения параметра L^P в модели с изменяющимися дефектами (система уравнений (52)) на смещения петли по горизонтали и диэлектрического гистерезиса для монокристаллического (a) и поликристаллического (b) BaTiO₃; значения L^P , Мм/Ф: 0 (1), 3 (2), 5 (3), 7 (4)

блюдается режим насыщения. Для описания поведения материала в этом случае достаточно использовать модель с неизменяющимися дефектами (см. формулы (44), (45)).

Идентификацию трех констант феноменологической модели B^P , L^P и Q^P можно осуществить на основе двух опытов с различными уровнями постоянного электрического воздействия (при старении), по кривым эволюции поля смещения, определяемым на основе первого выражения из системы (55) и третьего из (47):

$$E_d = L^P / Q^P (E - L^P P^r) (1 - e^{-t B^P Q^P}).$$

Время релаксации

$$\tau_p = \frac{1}{B^P Q^P}$$

определяется по кривой эволюции поля смещения как время достижения уровня 0,632 от уровня насыщения:

$$E_d(\tau_p) / E_d(\infty) = 1 - e^{-1} \approx 0,632.$$

Параметр L^P оказывает нелинейное влияние на величину поля смещения E_d . На рис. 6 представлены результаты расчетов петель диэлектрического гистерезиса после старения в

течении 15 мин для монокристаллического и поликристаллического титанатов бария, при различных значениях параметра L^P . Во избежание громоздкости представления, на рис. 6 показан начальный (несмещенный) гистерезис при $L^P = 0$ и только ниспадающие (левые) ветви гистерезисов при $L^P \neq 0$. При изменении L^P ширина петли практически не меняется. С ростом L^P наблюдается прогрессирующее смещение петли гистерезиса влево. Величина смещения пропорциональна квадрату L^P :

$$E_d \sim P_0^r (L^P)^2 / Q^P.$$

При одноосном пропорциональном нагружении, прогнозы феноменологической и микроструктурной моделей эволюции точечных дефектов (см. формулы (48) – (52) и (56) – (63) соответственно) приводят при соответствующем выборе констант материала к близким результатам.

Заключение

Предложена термодинамически согласованная микроструктурная модель сегнетоэлектродупругого материала с учетом эволюции полярных точечных дефектов, позволяющая описать гистерезисное поведение моно- и поликристаллических сегнетоэлек-

троупругих материалов в условиях произвольных программ сложного многоосного комбинированного электрического и/или механического нагружения. Модель учитывает многофазный состав (тетрагональные, ромбоэдрические и орторомбические фазы и их смеси), анизотропию свойств, доменную структуру и диссипативный характер движения доменных стенок.

Рассмотрены две формулировки уравнений эволюции дефектов, удовлетворяющие термодинамическим ограничениям:

феноменологическая (без учета особенностей ориентаций дипольного дефекта);

микроструктурная (с учетом дискретного характера возможных ориентаций дипольного дефекта в элементарной ячейке).

В результате выбора свободной энергии дефектов в виде квадратичной формы поляризации и деформации дефектов, получены определяющие уравнения линейной теории эволюции заряженных точечных дефектов, удовлетворяющие диссипативному неравенству при неотрицательно определенных тензорных коэффициентах.

Отдельно рассмотрены случаи изменяющихся и неизменяющихся дефектов.

Исследовано влияние полярных точечных дефектов на процессы переключения. Показана зависимость величины смещения петель гистерезиса от параметров свободной энергии дефектов.

Учет взаимного влияния кристаллитов

в поликристалле произведен на основе использования в расчетах метода двухуровневой конечно-элементной гомогенизации.

Важность учета наличия и эволюции точечных дефектов в модели обусловлена их появлением при использовании донорных или акцепторных добавок, повсеместно применяемых в современных пьезокерамических материалах для улучшения их эксплуатационных свойств и оказывающих существенное влияние на процессы деградации свойств при старении и усталости.

Сравнение результатов расчетов с использованием предложенной модели и экспериментальных кривых диэлектрического, электромеханического и механического гистерезисов для поликристаллических PZT PIC 151 и BaTiO₃, монокристаллических PMN-PZT и KTS, легированных акцепторными добавками, показало хорошее совпадение.

Дальнейшее развитие модели связано с ее обобщением на неизотермический случай, с рассмотрением неквадратичной свободной энергии дефектов, с учетом миграции различных типов вакансий, с попыткой описания эффекта деэйджинга при интенсивном циклическом воздействии, а также с расширением верификационной базы модели на случай бессвинцовых пьезоактивных и родственных им материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-08-01252.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
2. Белоконов А.В., Скалиух А.С. Математическое моделирование необратимых процессов поляризации. М.: Физматлит, 2010. 325 с.
3. Смоленский Г.А. Физика сегнетоэлектрических явлений. Ленинград: Наука, 1985. 396 с.
4. Landis C.M. Fully coupled, multi-axial, symmetric constitutive laws for polycrystalline ferroelectric ceramics // *J. Mech. Phys. Solids*. 2002. Vol. 50. No. 1. Pp. 127–152.
5. Huber J.E., Fleck N.A., Landis C.M., McMeeking R.M. A constitutive model for ferroelectric polycrystals // *J. Mech. Phys. Solids*. 1999. Vol. 47. No. 8. Pp. 1663–1697.
6. Huber J.E., Fleck N.A. Multi-axial electrical switching of a ferroelectric: Theory versus experiment // *J. Mech. Phys. Solids*. 2001. Vol. 49. No. 4. Pp. 785–811.
7. Liskowsky A.C., Semenov A.S., Balke H., McMeeking R.M. Finite element modeling of the ferroelectroelastic material behavior in considera-

tion of domain wall motions // MRS Online Proceedings Library Archive. Vol. 881. Symposium CC – Coupled Nonlinear Phenomena Modeling and Simulation for Smart, Ferroic and Multiferroic Materials. Cambridge University Press, 2005. CC4.2

8. Семенов А.С., Бальке Х., Мельников Б.Е. Моделирование поликристаллической пьезо-керамики методом конечно-элементной гомогенизации // Морские интеллектуальные технологии. 2011. № 3 (спецвыпуск). С. 106–112.

9. Neumeister P., Balke H. Micromechanical modelling of remanent properties of morphotropic PZT // J. Mech. Phys. Solids. 2011. Vol. 59. No. 9. Pp. 1794–1807.

10. Pathak A., McMeeking R.M. Three-dimensional finite element simulations of ferroelectric polycrystals under electrical and mechanical loading // J. Mech. Phys. Solids. 2008. Vol. 56. No. 2. Pp. 663–683.

11. Семенов А.С. Микромеханическая модель поликристаллического сегнетоэлектрору-пругого материала с учетом дефектов // Прикладная механика и техническая физика. 2019. Т. 60. № 6. С. 173–191.

12. Belov A.Y., Kreher W.S. Viscoplastic models for ferroelectric ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. Vol. 25. No. 12. Pp. 2567–2571.

13. Струков Б.А. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических кристаллах с дефектами // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 12. С. 95–101.

14. Lupascu D.C. Fatigue in ferroelectric ceramics and related issues. Heidelberg: Springer, 2004. 225 p.

15. Arlt G., Neumann H. Internal bias in ferroelectric ceramics: Origin and time dependence // Ferroelectrics. 1988. Vol. 87. No. 1. Pp. 109–120.

16. Genenko Yu.A., Glaum J., Hoffmann M.J., Albe K. Mechanisms of aging and fatigue in ferroelectrics // Mater. Sci. Eng. B. 2015. Vol. 192. Pp. 52–82.

17. Neumann H., Arlt G. Dipole orientation in Cr-modified BaTiO₃ ceramics // Ferroelectrics. 1987. Vol. 76. No. 1. Pp. 303–310.

18. Tan Y.Q., Zhang J.L., Wang C.L. Aging behaviours of CuO modified BaTiO₃ ceramics // Adv. Appl. Ceram. 2014. Vol. 113. No. 4. Pp. 223–227.

19. Shur V.Y., Rumyantsev E.L., Nikolaeva E., Shishkin E., Baturin I., Shur A., Ozigul M. Kinetics of fatigue in bulk ferroelectrics // Proc. SPIE. Smart Structures and Materials. SPIE. 2002. Vol. 80. No. 6. Pp.1037–1039.

20. Lupascu D., Rödel J. Fatigue in bulk lead zirconate titanate actuator materials // Adv. Eng. Mater. 2005. Vol. 7. No. 10. Pp. 882–898.

21. Balke N., Lupascu D.C., Granzow T., Rödel J. Fatigue of lead zirconate titanate ceramics. I: Unipolar and DC loading // J. Am. Ceram. Soc. 2007. Vol. 90. No. 4. Pp. 1081–1087.

22. Pike G.E., Warren W.L., Dimos D., Tuttle B.A., Ramesh R., Lee J., Keramidas V.G., Evans Jr. J.T. Voltage offsets in (Pb, La)(Zr, Ti)O₃ thin films // Appl. Phys. Lett. 1995. Vol. 66. No. 4. P. 484.

23. Du G., Liang R., Wang L., Li K., Zhang W., Wang G., Dong X. Linear temperature scaling of ferroelectric hysteresis in Mn-doped Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O₃-Pb(Zr,Ti)O₃ ceramic with internal bias field // Appl. Phys. Lett. 2013. Vol. 102. No. 14. P. 142903.

24. Oh H.T., Lee J.Y., Lee H.Y. Mn-modified PMN-PZT [Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zr,Ti)O₃] single crystals for high power piezoelectric transducers // J. Korean Ceram. Soc. 2017. Vol. 54. No. 2. Pp. 150–157.

25. Luo Z., Glaum J., Granzow T., Jo W., Dittmer R., Hoffman M., Rödel J. Bipolar and unipolar fatigue of ferroelectric BNT-based lead-free piezoceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2011. Vol. 94. No. 2. Pp. 529–535.

26. Wang H.-Q., Dai Y.-J., Zhang X.-W. Microstructure and hardening mechanism of K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ lead-free ceramics with CuO doping sintered in different atmospheres // J. Am. Ceram. Soc. 2012. Vol. 95. No. 4. Pp. 1182–1184.

27. Gridnev S.A., Shuvalov L.A. The influence of real structure on switching processes and peculiarities of mechanical relaxation in proper ferroelastics KH₃(SeO₃)₂ and KD₃(SeO₃)₂ // Ferroelectrics. 1983. Vol. 48. No. 1. Pp. 113–129.

28. Ren X. Large electric-field-induced strain in ferroelectric crystals by point-defect-mediated reversible domain switching // Nat. Mater. 2004. Vol. 3. No. 2. Pp. 91–94.

29. Семенов А.С., Мельников Б.Е. Моделирование процессов неупругого деформирования сегнетоэластиков // Материалы VII Меж-

дународного научного симпозиума «Проблемы прочности, пластичности и устойчивости в механике деформируемого твердого тела». 16 – 17 декабря 2010 г., г. Тверь. Издание Тверского государственного технического университета (ТГТУ), 2011. С. 197–202.

30. **Эшелби Д.** Континуальная теория дислокаций. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. 248 с.

31. **Zhang L., Erdem E., Ren X., Eichel R.-A.** Reorientation of $(\text{Mn Ti}'' - \text{VO} \bullet \bullet) \times$ defect dipoles in acceptor-modified BaTiO_3 single crystals: An electron paramagnetic resonance study // *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 93. No. 20. P. 202901.

32. **Feng Z., Ren X.** Aging effect and large recoverable electrostrain in Mn-doped KNbO_3 -based ferroelectrics // *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 91. No. 3. P. 032904.

33. **Erhart P., Träskelin P., Albe K.** Formation and switching of defect dipoles in acceptor-doped lead titanate: A kinetic model based on first-principles calculations // *Phys. Rev. B.* 2013. Vol. 88. No. 2. P. 024107.

34. **Genenko Y.A., Lupascu D.C.** Drift of charged defects in local fields as aging mechanism in ferroelectrics // *Phys. Rev. B.* 2007. Vol. 75. No. 18. P. 184107.

35. **Lambeck P.V., Jonker G.H.** The nature of domain stabilization in ferroelectric perovskites // *J. Phys. Chem. Solids.* 1986. Vol. 47. No. 5. Pp. 453–461.

36. **Lohkämper R., Neumann H., Arlt G.** Internal bias in acceptor-doped BaTiO_3 ceramics: Numerical evaluation of increase and decrease // *J. Appl. Phys.* 1990. Vol. 68. No. 8. Pp. 4220–4224.

37. **Lambeck P. V., Jonker G.H.** Ferroelectric

domain stabilization in BaTiO_3 by bulk ordering of defects // *Ferroelectrics.* 1978. Vol. 22. No. 1. Pp. 729–731.

38. **Nowick A.S., Berry B.S.** Anelastic relaxation in crystalline solids. New York, London: Academic Press, 1972. 694 p.

39. **Семенов А.С.** PANTOCRATOR – конечно-элементный программный комплекс, ориентированный на решение нелинейных задач механики // Труды V Международной конференции «Научно-технические проблемы прогнозирования надежности и долговечности конструкций и методы их решения». 14 – 17 октября 2003 г., Санкт-Петербург, СПбГПУ. СПб.: Изд-во Политехнического ун-та, 2003. С. 466–480.

40. **Semenov A.S., Liskowsky A.C., Balke H.** Return mapping algorithms and consistent tangent operators in ferroelectroelasticity // *Int. J. Numer. Methods Eng.* 2010. Vol. 81. No. 10. Pp. 1298–1340.

41. **Landis C.M.** A new finite-element formulation for electromechanical boundary value problems // *Int. J. Numer. Methods Eng.* 2002. Vol. 55. No. 5. Pp. 613–628.

42. **Semenov A.S., Kessler H., Liskowsky A., Balke H.** On a vector potential formulation for 3D electromechanical finite element analysis // *Commun. Numer. Methods Eng.* 2006. Vol. 22. No. 5. Pp. 357–375.

43. **Семенов А.С., Лисковски А.Ч., Ноймайстер П., Бальке Х., Ле-Захаров С.А., Додонов П. А., Мельников Б.Е.** Эффективные методы решения нелинейных краевых задач сегнетоэлектротроупругости // *Морские интеллектуальные технологии.* 2010. № 1. С. 55–61.

Статья поступила в редакцию 20.08.2020, принята к публикации 20.12.2020.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

СЕМЕНОВ Артем Семенович – кандидат физико-математических наук, доцент Высшей школы механики и процессов управления, заведующий кафедрой сопротивления материалов Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
Semenov.Artem@googlemail.com

REFERENCES

1. **Lines M.E., Glass A.M.**, Principles and application of ferroelectrics and related materials, Oxford University Press, Oxford, 1977.
2. **Belokon A.V., Skaliukh A.S.**, Matematicheskoye modelirovaniye neobratimyykh protsessov polarizatsii [Mathematical modeling of irreversible polarization processes], Fizmatlit, Moscow, 2010 (in Russian).
3. **Smolenskiy G.A.**, Fizika segnetoelektricheskikh yavleniy [Physics of ferroelectric phenomena], Nauka, Leningrad, 1985 (in Russian).
4. **Landis C.M.**, Fully coupled, multi-axial, symmetric constitutive laws for polycrystalline ferroelectric ceramics, *J. Mech. Phys. Solids.* 50 (1) (2002) 127–152.
5. **Huber J.E., Fleck N.A., Landis C.M., McMeeking R.M.** A constitutive model for ferroelectric polycrystals, *J. Mech. Phys. Solids.* 47 (8) (1999) 1663–1697.
6. **Huber J.E., Fleck N.A.**, Multi-axial electrical switching of a ferroelectric: Theory versus experiment, *J. Mech. Phys. Solids.* 49 (4) (2001) 785–811.
7. **Liskowsky A.C., Semenov A.S., Balke H., McMeeking R.M.**, Finite element modeling of the ferroelectroelastic material behavior in consideration of domain wall motions, *MRS Online Proceedings Library Archive. Vol. 881. Symposium CC – Coupled Nonlinear Phenomena Modeling and Simulation for Smart, Ferroic and Multiferroic Materials*, Cambridge University Press, 2005, CC4.2.
8. **Semenov A.S., Balke H., Melnikov B.E.**, Simulation of polycrystalline piezoceramics by finite element homogenization, *Marine Intellectual Technologies.* (3, special issue) (2011) 106–112 (in Russian).
9. **Neumeister P., Balke H.**, Micromechanical modelling of remanent properties of morphotropic PZT, *J. Mech. Phys. Solids.* 59 (9) (2011) 1794–1807.
10. **Pathak A., McMeeking R.M.**, Three-dimensional finite element simulations of ferroelectric polycrystals under electrical and mechanical loading, *J. Mech. Phys. Solids.* 56 (2) (2008) 663–683.
11. **Semenov A.S.**, Micromechanical model of polycrystalline ferroelectroelastic material with account of defects, *J. Appl. Mech. Techn. Phys.* 60 (6) (2019) 1125–1140.
12. **Belov A.Y., Kreher W.S.**, Viscoplastic models for ferroelectric ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (12) (2005) 2567–2571.
13. **Strukov B.A.**, Fazovyye perekhody v segnetoelektricheskikh kristallakh s defektami [Phase transitions in ferroelectric crystals with defects], *Sorosovskiy Obrazovatelnyy Zhurnal.* (12) (1996) 95–101 (in Russian).
14. **Lupascu D.C.**, Fatigue in ferroelectric ceramics and related issues, Springer, Heidelberg, 2004.
15. **Arlt G., Neumann H.**, Internal bias in ferroelectric ceramics: Origin and time dependence, *Ferroelectrics.* 87 (1) (1988) 109–120.
16. **Genenko Yu.A., Glaum J., Hoffmann M.J., Albe K.**, Mechanisms of aging and fatigue in ferroelectrics, *Mater. Sci. Eng. B.* 192 (February) (2015) 52–82.
17. **Neumann H., Arlt G.**, Dipole orientation in Cr-modified BaTiO₃ ceramics, *Ferroelectrics.* 76 (1) (1987) 303–310.
18. **Tan Y.Q., Zhang J.L., Wang C.L.**, Aging behaviours of CuO modified BaTiO₃ ceramics, *Adv. Appl. Ceram.* 113 (4) (2014) 223–227.
19. **Shur V.Y., Rummyantsev E.L., Nikolaeva E., et. al.**, Kinetics of fatigue in bulk ferroelectrics, *Proc. SPIE. Smart Structures and Materials.* SPIE. (2002) 1037–1039.
20. **Lupascu D., Rödel J.**, Fatigue in bulk lead zirconate titanate actuator materials, *Adv. Eng. Mater.* 7 (10) (2005) 882–898.
21. **Balke N., Lupascu D.C., Granzow T., Rödel J.**, Fatigue of lead zirconate titanate ceramics. I: Unipolar and DC loading, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (4) (2007) 1081–1087.
22. **Pike G.E., Warren W.L., Dimos D., et. al.**, Voltage offsets in (Pb, La) (Zr, Ti)O₃ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 66 (4) (1995) 484.
23. **Du G., Liang R., Wang L., et. al.**, Linear temperature scaling of ferroelectric hysteresis in Mn-doped Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O₃-Pb(Zr,Ti)O₃ ceramics with internal bias field, *Appl. Phys. Lett.* 102

(14) (2013) 142903.

24. **Oh H.T., Lee J.Y., Lee H.Y.**, Mn-modified PMN-PZT $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3]$ single crystals for high power piezoelectric transducers, *J. Korean Ceram. Soc.* 54 (2) (2017) 150–157.

25. **Luo Z., Glaum J., Granzow T., et. al.**, Bipolar and unipolar fatigue of ferroelectric BNT-based lead-free piezoceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2) (2011) 529–535.

26. **Wang H.-Q., Dai Y.-J., Zhang X.-W.**, Microstructure and hardening mechanism of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free ceramics with CuO doping sintered in different atmospheres, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (4) (2012) 1182–1184.

27. **Gridnev S.A., Shuvalov L.A.**, The influence of real structure on switching processes and peculiarities of mechanical relaxation in proper ferroelastics $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$ and $\text{KD}_3(\text{SeO}_3)_2$, *Ferroelectrics.* 48 (1) (1983) 113–129.

28. **Ren X.**, Large electric-field-induced strain in ferroelectric crystals by point-defect-mediated reversible domain switching, *Nat. Mater.* 3 (2) (2004) 91–94.

29. **Semenov A.S., Melnikov B.E.**, Modelirovaniye protsessov neuprugogo deformirovaniya segnetoelastikov [Modeling the processes of inelastic deformation of ferroelastics], *Proceedings of the 7th International Scientific Symposium “Problems of Strength, Plasticity and Stability in the Solids Mechanics”*, December 16–17, 2010, TSTU Publishing, Tver (2011) 197–202 (in Russian).

30. **Eshelby J.D.**, *Kontinualnaya teoriya dislokatsiy* [Continual theory of dislocations], Publisher of Foreign Literature, Moscow, 1963 (in Russian).

31. **Zhang L. Erdem E., Ren X., Eichel R.-A.**, Reorientation of $(\text{Mn Ti}'' - \text{VO} \bullet \bullet) \times$ defect dipoles in acceptor-modified BaTiO_3 single crystals: An electron paramagnetic resonance study, *Appl. Phys. Lett.* 93 (20) (2008) 202901.

32. **Feng Z., Ren X.**, Aging effect and large recoverable electrostrain in Mn-doped KNbO_3 -based ferroelectrics, *Appl. Phys. Lett.* 91 (3) (2007) 032904.

33. **Erhart P., Träskelin P., Albe K.**, Formation and switching of defect dipoles in acceptor-doped

lead titanate: A kinetic model based on first-principles calculations, *Phys. Rev. B.* 88 (2) (2013) 024107.

34. **Genenko Y.A., Lupascu D.C.**, Drift of charged defects in local fields as aging mechanism in ferroelectrics, *Phys. Rev. B.* 75 (18) (2007) 184107.

35. **Lambeck P.V., Jonker G.H.**, The nature of domain stabilization in ferroelectric perovskites, *J. Phys. Chem. Solids.* 47 (5) (1986) 453–461.

36. **Lohkämper R., Neumann H., Arlt G.**, Internal bias in acceptor-doped BaTiO_3 ceramics: Numerical evaluation of increase and decrease, *J. Appl. Phys.* 68 (8) (1990) 4220–4224.

37. **Lambeck P.V., Jonker G.H.**, Ferroelectric domain stabilization in BaTiO_3 by bulk ordering of defects, *Ferroelectrics.* 22 (1) (1978) 729–731.

38. **Nowick A.S., Berry B.S.**, *Anelastic relaxation in crystalline solids.* Academic Press, New York, London, 1972.

39. **Semenov A.S.**, PANTOCRATOR – finite-element program specialized on the solution of non-linear problems of solid body mechanics, *Proceedings of the 5th International Conference “Assessment of Reliability of Materials and Structures: Problems and Solutions”*, October 14–17, 2003, SPb., SPbSPU, Polytechnical University Publishing, St. Petersburg (2003) 466–480.

40. **Semenov A.S., Liskowsky A.C., Balke H.**, Return mapping algorithms and consistent tangent operators in ferroelectroelasticity, *Int. J. Numer. Methods Eng.* 81 (10) (2010) 1298–1340.

41. **Landis C.M.**, A new finite-element formulation for electromechanical boundary value problems, *Int. J. Numer. Methods Eng.* 55 (5) (2002) 613–628.

42. **Semenov A.S., Kessler H., Liskowsky A., Balke H.**, On a vector potential formulation for 3D electromechanical finite element analysis, *Commun. Numer. Methods Eng.* 22 (5) (2006) 357–375.

43. **Semenov A.S., Liskowsky A.C., Neumeister P., et. al.**, Effective methods for solving nonlinear boundary value problems of ferroelectroelasticity, *Marine Intellectual Technologies.* (1) (2010) 56–61 (in Russian).

Received 20.08.2020, accepted 20.12.2020.



THE AUTHOR

SEMENOV Artem S.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation

semenov.artem@gmail.com