ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2019, том 83, № 9, с. 1174–1178

УДК 537.9

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ТОНКОМ СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКОМ СТЕРЖНЕ

В. Н. Нечаев[1], А. В. Шуба[1, *]

[1]Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего образования Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил "Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина", Воронеж, Россия

*E-mail: shandvit@rambler.ru

Поступила в редакцию 12.11.2018 г.
После доработки 29.03.2019 г.
Принята к публикации 27.05.2019 г.

В рамках феноменологической теории фазовых переходов второго рода Ландау показано, что в тонком сегнетоэластическом стержне возможен фазовый переход в неоднородную доменоподобную фазу. Определен волновой вектор неоднородной структуры, и установлены условия ее существования в зависимости от геометрических размеров сегнетоэластического стержня, его упругих свойств и свойств поверхности.

DOI: 10.1134/S0367676519090187

В тех случаях, когда фазовый переход (ФП) в материале сопровождается возникновением дальнодействующих полей (электрических, магнитных, упругих), при определенных условиях возможно образование неоднородных "доменоподобных" состояний. В работе [1] было показано, что ФП на поверхности полуограниченного образца происходит в пространственно-модулированное неоднородное состояние с волновым вектором, зависящим от свойств материала в объеме и на поверхности. Позже автором работ [2, 3] было отмечено, что подобная ситуация также может наблюдаться в полуограниченном сегнетоэластике или сегнетоэластической пластине. В работе [4] путем численного решения нелинейной задачи установлено, что аналогичный случай имеет место для нанокомпозитных материалов с сегнетоэлектрическими выделениями. Далее в работе [5] численно-аналитическим методом было показано, что в тонкой сегнетоэлектрической пленке возможен ФП в пространственно-модулированное неоднородное состояние. Здесь отличие неоднородных "доменоподобных" состояний от классических доменов состоит в отсутствии четких границ между полярными областями, в поведении этой структуры во внешнем поле и в достаточно жестких условиях ее возникновения.

В настоящей работе численно-аналитическим путем устанавливается, что в тонком сегнетоэластическом стержне так же, как и в сегнетоэлектрической пленке [5], при определенных условиях возможен ФП в неоднородное "доменоподобное" состояние. Отметим, что в данной работе речь идет о неоднородности вдоль оси стержня, в отличие от неоднородности по его сечению, присутствующей всегда в наноразмерных образцах. Цель настоящей работы — установление температурной области существования неоднородных состояний при ФП второго рода как функции геометрических размеров сегнетоэластического стержня прямоугольного сечения с учетом свойств его поверхности. Поставленную задачу в линейном приближении оказывается возможным решить аналитически, и только итоговые формулы проанализировать численными методами. Покажем это.

Рассмотрим модель однодоменного сегнетоэластика в виде тонкого монокристаллического стержня прямоугольного сечения $l_1 \times l_2$, расположенного параллельно оси $0z$. Свободную энергию такого стержня запишем в виде [6]:

$$F = \frac{1}{V}\int\limits_V \left[-\frac{\alpha}{2}\eta^2 + \frac{\beta}{4}\eta^4 + \frac{\kappa}{2}(\nabla\eta)^2 - \sigma_{xy}^{(e)}\eta\right]dV + \frac{1}{S}\int\limits_S \frac{\alpha_s}{2}\eta^2 dS, \quad (1)$$

где $\alpha = \alpha_0\left(T_C - T\right)$, β — коэффициенты в разложении Ландау свободной энергии, T_C — температура Кюри идеального сегнетоэластического кристалла; κ — корреляционная постоянная; $\sigma_{xy}^{(e)}$ — компонента тензора упругих напряжений $\sigma_{ij}^{(e)}$, сопряженная спонтанной деформации η; α_s — коэффициент при наинизшей, отличной от нуля степени параметра порядка η в разложении поверхностной энергии; V и S – объем и площадь боковой поверхности стержня соответственно. Варьируя функционал (1) в линейном по η приближении, получаем уравнение равновесия

$$\kappa\Delta\eta + \alpha\eta + \sigma_{xy}^{(e)} = 0 \tag{2}$$

и граничное условие к нему

$$\left.\frac{\alpha_s\eta}{\kappa} + \frac{d\eta}{d\vec{n}}\right|_S = 0, \tag{3}$$

где $\vec{n}$ – внешняя нормаль к боковой поверхности стержня.

Уравнение (2) необходимо решать совместно с уравнениями упругого равновесия

$$\frac{\partial\sigma_{ij}^{(e)}}{\partial x_j} = 0, \quad i, j = 1, 2. \tag{4}$$

Используя закон Гука [7], выражаем напряжения $\sigma_{ij}^{(e)}$ через упругие деформации $u_{kl}^{(e)}$:

$$\sigma_{ij}^{(e)} = \lambda_{ijkl}u_{kl}^{(e)}, \tag{5}$$

где тензор упругих модулей λ_{ijkl} в изотропном случае имеет вид:

$$\lambda_{ijkl} = \lambda\delta_{ij}\delta_{kl} + \mu\left(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}\right), \tag{6}$$

в котором λ, μ – коэффициенты Ламе, δ_{ij} – символ Кронекера. Далее вектор перемещений $\vec{u}\left(u_x, u_y\right)$ разбиваем на сумму упругой $\vec{u}^{(e)}$ и пластической $\vec{u}^{(p)}$ составляющих. Тогда подстановка выражения (5) с учетом равенства (6) в уравнения упругого равновесия (4) дает уравнения

$$\left(\lambda\delta_{ij}\delta_{kl} + \mu\left(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}\right)\right)\left(\frac{\partial^2 u_k}{\partial x_l \partial x_j} - \frac{\partial^2 u_k^{(p)}}{\partial x_l \partial x_j}\right) = 0, \tag{7}$$

а напряжения $\sigma_{xy}^{(e)}$ в уравнениях равновесия (2), (4) с учетом выражения

$$u_{ij}^{(p)} = \begin{cases} \eta, & i \neq j, \\ 0, & i = j \end{cases} \tag{8}$$

перепишутся в виде

$$\sigma_{xy}^{(e)} = \mu\left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x}\right) - 2\mu\eta. \tag{9}$$

После упрощений уравнения (7) с учетом выражения (8) примут вид

$$\Delta u_i + \frac{1}{1-2\nu}\nabla_i \operatorname{div}\vec{u} - 2\delta_{i1}\frac{\partial\eta}{\partial y} - 2\delta_{i2}\frac{\partial\eta}{\partial x} = 0, \quad i = 1, 2, \tag{10}$$

где ν – коэффициент Пуассона.

Неизвестные функции u_x, u_y, η будем искать в виде

$$\begin{aligned} \eta(x, y, z) &= \eta(x, y)e^{iqz}; \\ u_x(x, y, z) &= u_x(x, y)e^{iqz}; \\ u_y(x, y, z) &= u_y(x, y)e^{iqz}, \end{aligned} \tag{11}$$

где q – аппликата волнового вектора $\vec{q}\,(0, 0, q)$ модулированного неоднородного состояния. Тогда уравнения (2), (10) с учетом выражений (9), (11) образуют систему линейных дифференциальных уравнений относительно функций $\eta(x, y)$, $u_x(x, y)$, $u_y(x, y)$:

$$\begin{cases} \kappa\left(\dfrac{\partial^2\eta}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2\eta}{\partial y^2}\right) + \left(\alpha - 2\mu - q^2\kappa\right)\eta + \mu\left(\dfrac{\partial u_x}{\partial y} + \dfrac{\partial u_y}{\partial x}\right) = 0, \\ \dfrac{2-2\nu}{1-2\nu}\dfrac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} - q^2 u_x + \dfrac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \\ + \dfrac{1}{1-2\nu}\dfrac{\partial^2 u_y}{\partial x \partial y} - 2\dfrac{\partial\eta}{\partial y} = 0, \\ \dfrac{2-2\nu}{1-2\nu}\dfrac{\partial^2 u_y}{\partial y^2} - q^2 u_y + \dfrac{\partial^2 u_y}{\partial x^2} + \dfrac{1}{1-2\nu}\dfrac{\partial^2 u_x}{\partial x \partial y} - 2\dfrac{\partial\eta}{\partial x} = 0. \end{cases} \tag{12}$$

Решение для функции $\eta(x, y)$ удобно искать в виде разложения по собственным функциям задачи Штурма–Лиувилля для прямоугольной области:

$$\Delta\eta + \xi\eta = 0; \quad \left.\frac{\alpha_s\eta}{\kappa} + \frac{d\eta}{d\vec{n}}\right|_S = 0, \tag{13}$$

где ξ – собственные значения задачи (13). Вид функции $\eta(x, y)$ запишем на основании известного решения [8] для задачи (13):

$$\begin{gathered} \eta(x, y) = \\ = \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=1}^{\infty} a_{nm}\left(\frac{\kappa}{\alpha_s}\sqrt{\upsilon_n}\cos\left(\sqrt{\upsilon_n}x\right) + \sin\left(\sqrt{\upsilon_n}x\right)\right) \times \\ \times\left(\frac{\kappa}{\alpha_s}\sqrt{\psi_m}\cos\left(\sqrt{\psi_m}y\right) + \sin\left(\sqrt{\psi_m}y\right)\right), \\ \xi_{nm} = \upsilon_n + \psi_m, \quad n, m \in \mathrm{N}, \end{gathered} \tag{14}$$

где a_{nm} – коэффициенты разложения, а собственные значения ξ_{nm} находятся численно из решения трансцендентных уравнений

$$\operatorname{tg}\left(\sqrt{\upsilon_n}l_1\right) = \frac{2\sqrt{\upsilon_n}\alpha_s\kappa}{\upsilon_n\kappa^2 - \alpha_s^2}; \quad \operatorname{tg}\left(\sqrt{\psi_m}l_2\right) = \frac{2\sqrt{\psi_m}\alpha_s\kappa}{\psi_m\kappa^2 - \alpha_s^2}. \tag{15}$$

Функции $u_x(x,y)$ и $u_y(x,y)$ согласно формуле (14) удобно искать в виде

$$
\begin{gathered}
u_x(x,y)=\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=1}^{\infty}b_{nm}\left(\frac{\kappa}{\alpha_s}\sqrt{\upsilon_n}\cos\left(\sqrt{\upsilon_n}x\right)+\right.\\
\left.+\;\sin\left(\sqrt{\upsilon_n}x\right)\right)\left(\frac{\kappa}{\alpha_s}\sqrt{\psi_m}\sin\left(\sqrt{\psi_m}y\right)-\cos\left(\sqrt{\psi_m}y\right)\right),\\
u_y(x,y)=\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=1}^{\infty}c_{nm}\left(\frac{\kappa}{\alpha_s}\sqrt{\upsilon_n}\sin\left(\sqrt{\upsilon_n}x\right)-\right.\\
\left.-\;\cos\left(\sqrt{\upsilon_n}x\right)\right)\left(\frac{\kappa}{\alpha_s}\sqrt{\psi_m}\cos\left(\sqrt{\psi_m}y\right)+\sin\left(\sqrt{\psi_m}y\right)\right),
\end{gathered}
\tag{16}
$$

где b_{nm} и c_{nm} — коэффициенты разложения. Подставляя функции (14), (16) в систему уравнений (12), после упрощений получаем систему линейных уравнений на коэффициенты a_{nm}, b_{nm}, c_{nm}:

$$
\begin{cases}
\left[\kappa(\upsilon_n+\psi_m)-\alpha+2\mu+q^2\kappa\right]a_{nm}-\mu\sqrt{\psi_m}b_{nm}-\mu\sqrt{\upsilon_n}c_{nm}=0,\\
2\sqrt{\psi_m}a_{nm}-\left[\dfrac{2-2\nu}{1-2\nu}\upsilon_n+\psi_m+q^2\right]b_{nm}-\dfrac{1}{1-2\nu}\sqrt{\upsilon_n\psi_m}c_{nm}=0,\\
2\sqrt{\upsilon_n}a_{nm}-\dfrac{1}{1-2\nu}\sqrt{\upsilon_n\psi_m}b_{nm}-\left[\dfrac{2-2\nu}{1-2\nu}\psi_m+\upsilon_n+q^2\right]c_{nm}=0.
\end{cases}
\tag{17}
$$

Однородная система линейных уравнений (17) будет иметь нетривиальные решения только в том случае, когда ее определитель равен нулю:

$$
\begin{gathered}
\kappa(\upsilon_n+\psi_m)-\alpha_0(T_C-T)+2\mu+q^2\kappa-2\mu\times\\
\times\frac{\dfrac{2-2\nu}{1-2\nu}\left(\upsilon_n^2+\psi_m^2\right)+q^2(\upsilon_n+\psi_m)-\dfrac{4\nu}{1-2\nu}\upsilon_n\psi_m}{\dfrac{2-2\nu}{1-2\nu}(\upsilon_n+\psi_m)^2+\dfrac{3-4\nu}{1-2\nu}q^2+q^4}=0.
\end{gathered}
\tag{18}
$$

По свойству собственных значений, с увеличением индексов n, m величины υ_n, ψ_m возрастают. Поэтому минимальная температура T_r, при которой появляется отличное от нуля решение, соответствующее минимальному ненулевому собственному значению $\xi_{11}=\upsilon_1+\psi_1$, будет являться температурой ФП:

$$
\begin{gathered}
T_r=T_C\left[1-\frac{\kappa}{\alpha_0T_C}\left(\upsilon_1+\psi_1+q^2\right)-\frac{2\mu}{\alpha_0T_C}\times\right.\\
\left.\times\frac{4\upsilon_1\psi_1+(1-2\nu)\left(\upsilon_1+\psi_1+q^2\right)q^2}{(2-2\nu)(\upsilon_1+\psi_1)^2+(3-4\nu)(\upsilon_1+\psi_1)q^2+(1-2\nu)q^4}\right].
\end{gathered}
\tag{19}
$$

Для иллюстрации полученных результатов следует использовать параметры сегнетоэластических кристаллов с фазовым переходом второго рода, к которым относятся литиево-цезиевый сульфат $LiCsSO_4$, ванадат висмута $BiVO_4$, тригидроселенит калия $KH_3(SeO_3)_2$ и др. Поведение температуры T_r будем рассматривать на примере модельного сегнетоэластика $KH_3(SeO_3)_2$ с параметрами: $T_C = 211$ K, $\kappa = 10^{-7}$ Н, $\alpha_0 = 90.9\cdot10^6$ Н $\cdot$ м$^2\cdot$ К$^{-1}$, $\lambda = 36$ ГПа; $\mu = 5.05$ ГПа, межатомное расстояние $a \approx 3$ Å [9]. На рис. 1 представлены зависимости температуры T_r ФП сегнетоэластического стержня от нормированного волнового вектора $\tilde{q}=qa$ для разных приведенных размеров $\tilde{l}_1=l_1/a$ квадратного сечения с нормированным параметром $\tilde{\alpha}_s=\alpha_s a/\kappa$ на его границе.

Как видно из рис. 1, при малых размерах сечения $l_1 \le 60a$ ФП осуществляется однородно по всему объему стержня, т.к. функции $T_r(\tilde{q})$ монотонно убывают, начиная с минимального значения $\tilde{q}=0$. Для размеров $l_1 > 60a$ происходит ФП в пространственно-модулированное неоднородное состояние с ненулевым волновым вектором $\tilde{q}^*$, зависящим от размера l_1 стержня и величины α_s закрепления параметра порядка на поверхности S. При этом реальная температура T_{rh} ФП и волновой вектор $\tilde{q}^*$ статической волны, возникающей при ФП, соответствуют точке максимума

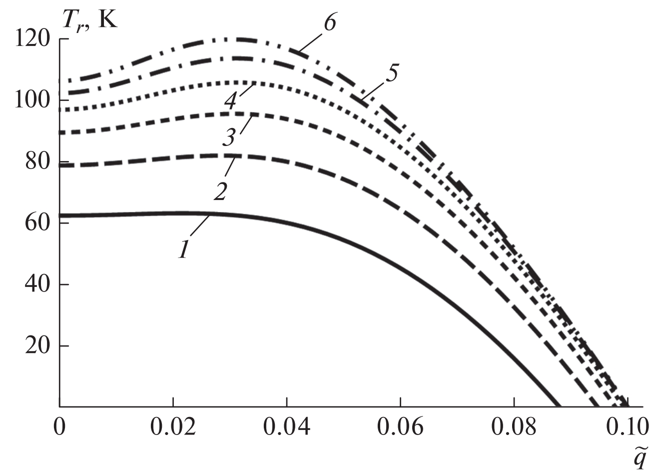

Рис. 1. Зависимость температуры T_r фазового перехода от волнового вектора $\tilde{q}$ для квадратного сечения стержня с размерами $\tilde{l}_1$: *1* – 60, *2* – 70, *3* – 80, *4* – 90, *5* – 100, *6* – 110 $(\tilde{\alpha}_s = 1)$.

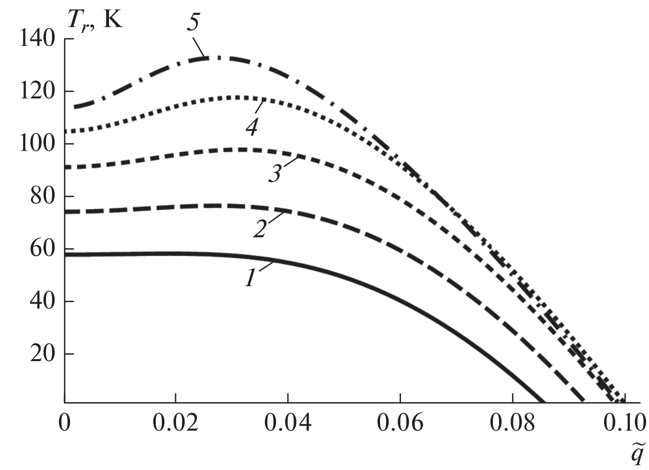

Рис. 2. Зависимость температуры T_r фазового перехода от волнового вектора $\tilde{q}$ для сегнетоэластического стержня квадратного сечения размером $l_1 = 50a$ с параметрами $\tilde{\alpha}_s$: *1* – 0.2, *2* – 0.1, *3* – 0.05, *4* – 0.025, *5* – 0.0125.

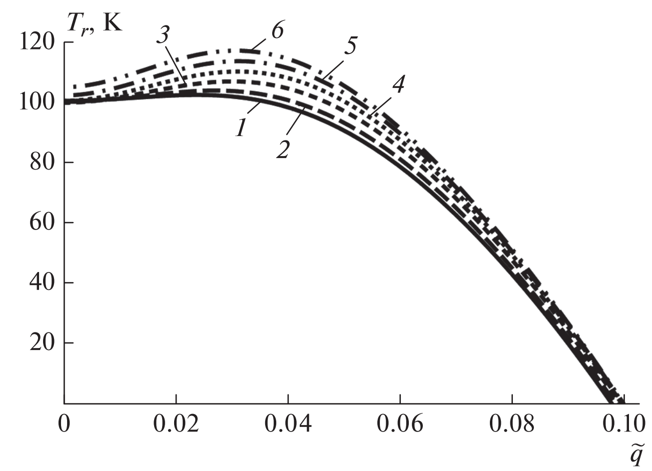

Рис. 3. Зависимость температуры T_r фазового перехода от волнового вектора $\tilde{q}$ при изменении соотношения сторон сечения стержня l_1/l_2 : *1* – 0.6, *2* – 0.7, *3* – 0.8, *4* – 0.9, *5* – 1, *6* – 1.1 $(l_2 = 100a)$.

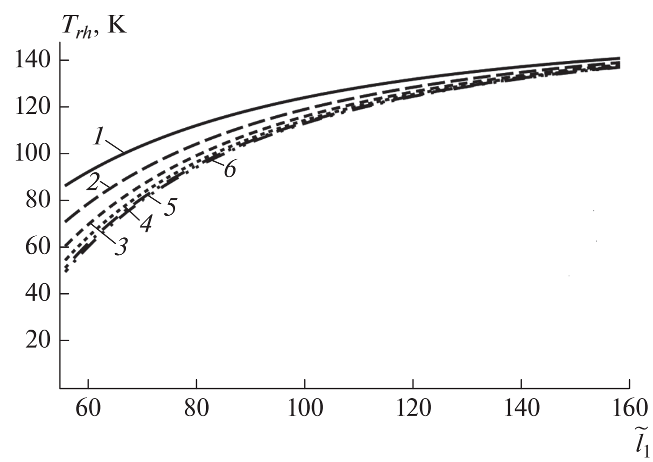

Рис. 4. Зависимость температуры T_{rh} фазового перехода в неоднородное состояние от размера $\tilde{l}_1$ с параметрами $\tilde{\alpha}_s$: *1* – 0.1, *2* – 0.2, *3* – 0.4, *4* – 0.8, *5* – 1.6, *6* – 3.2.

$T_{rh} = T_r^{(\max)}$ на зависимости $T_r(\tilde{q})$ (рис. 1). Такая ситуация наблюдается и в случае различного закрепления параметра порядка на границе образца (рис. 2), и в случае изменения формы сечения (рис. 3).

На рис. 3 представлены результаты влияния формы сечения стержня на особенности ФП в нем. Наблюдается увеличение температуры ФП с ростом соотношения l_1/l_2. Однако повышение температуры ФП с возрастанием длины $\tilde{l}_1$ прямоугольного сечения (рис. 3) слабее, чем в случае одновременного увеличения размеров $\tilde{l}_1 = \tilde{l}_2$ квадратного сечения стержня (рис. 1) по причине меньшего приращения энергии упорядочения для прямоугольного сечения.

С увеличением размера сечения температура $T_{rh} = T_r^{(\max)}$ ФП, отвечающая максимальному значению на кривой $T_r(\tilde{q})$, возрастает (рис. 4), и область существования неоднородного состояния $\Delta T = T_r(\tilde{q}^*) - T_r(0)$ расширяется (рис. 5). С уменьшением параметра $\tilde{\alpha}_s$ температура T_{rh} ФП в неоднородное состояние растет (рис. 2, 4) в связи со сни-

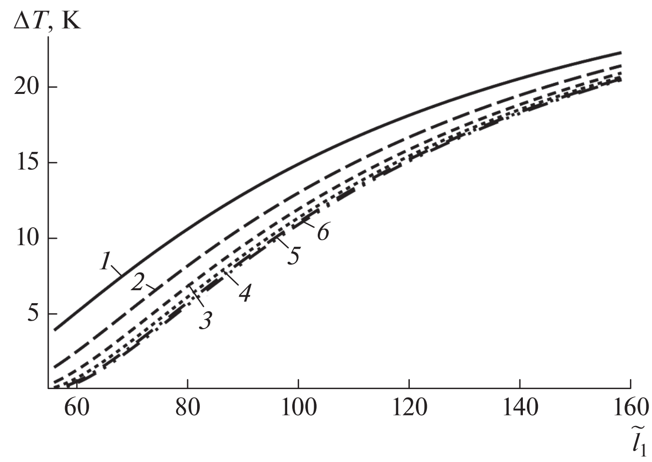

Рис. 5. Зависимость ширины температурного интервала ΔT существования неоднородной фазы от размера $\tilde{l}_1$ сечения стержня с параметрами $\tilde{\alpha}_s$: *1* – 0.1, *2* – 0.2, *3* – 0.4, *4* – 0.8, *5* – 1.6, *6* – 3.2.

жением вклада энергии поверхности в свободную энергию (1). Возрастание функции $T_{rh}\left(\tilde{l}_1\right)$ объясняется уменьшением корреляционной и поверхностной составляющих по сравнению с другими вкладами в свободную энергию (1). Снижение температуры T_{rh} с повышением параметра $\tilde{\alpha}_s$ естественно связать с увеличением вклада поверхностной энергии. Заметим, что поведение функции $T_{rh}\left(\tilde{l}_1\right)$ по сути аналогично зависимости температуры ФП в однородное состояние от размера сечения стержня [8].

Таким образом, использованное линейное приближение позволяет вычислить температуру $T_r^{(\max)}$ ФП и период статической волны спонтанной деформации, определяемый волновым вектором q^*, как функции параметров материала. Дальнейшая температурная эволюция этих состояний может быть исследована только при условии выхода за рамки линейного приближения.

Отметим отличие рассмотренной ситуации с сегнетоэластиком от аналогичных задач для сегнетоэлектриков и ферромагнетиков. В последних двух случаях ФП в конечном образце обязательно сопровождается возникновением деполяризующих или размагничивающих полей и, следовательно, всегда имеются предпосылки к образованию неоднородных структур, если будут выполняться другие необходимые условия [5]. В сегнетоэластических образцах упругие поля при ФП возникают только при определенной их геометрии, согласованной с пластической деформацией, сопровождающей ФП, то есть, когда отличен от нуля тензор несовместности пластических деформаций [10]. Другими словами, условия для наблюдения неоднородных “доменоподобных” структур в сегнетоэластиках являются более жесткими.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Андреев А.Ф.* // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 32. № 11. С. 654.
2. *Лавриненко Н.М.* // ФНТ. 1996. Т. 22. № 10. С. 1132.
3. *Лавриненко Н.М.* // ФНТ. 1997. Т. 23. № 8. С. 880.
4. *Нечаев В.Н., Висковатых А.В.* // ФТТ. 2015. Т. 57. № 4. С. 704; *Nechaev V.N., Viskovatykh A.V.* // Phys. Sol. St. 2015. V. 57. № 4. P. 722.
5. *Нечаев В.Н., Шуба А.В.* // ФТТ. 2018. Т. 60. № 7. С. 1322; *Nechaev V.N., Shuba A.V.* // Phys. Sol. St. 2018. V. 60. № 7. P. 1332.
6. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 8. Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит, 2005. 656 с.
7. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 7. Теория упругости. М.: Физматлит, 2003. 264 с.
8. *Nechaev V.N., Shuba A.V.* // Ferroelectrics. 2016. V. 501. P. 32.
9. *Гриднев С.А., Кудряш В.И., Шувалов Л.А.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1979. Т. 43. № 8. С. 1718.
10. *Кренер Э.* Общая континуальная теория дислокаций и собственных напряжений. М.: Мир, 1965. 104 с.