

УДК 537.9

## ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ФЕРРОИКАХ

© 2023 г. В. Н. Нечаев<sup>1</sup>, А. В. Шуба<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>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”  
Министерства обороны Российской Федерации, Воронеж, Россия

\*E-mail: shandvit@rambler.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

В рамках феноменологических теорий проанализированы особенности поведения температуры фазового перехода в наноразмерных ферроиках. Показано, что в случае переходов второго рода как в соразмерную, так и в несообразную фазу критическая температура может существенно изменяться в зависимости от характерных размеров образца и свойств поверхности. Установлено, что в материалах с фазовым переходом первого рода размерные эффекты оказывают значительное влияние на процесс зародышеобразования, приводя к смещению температуры перехода или даже к изменению типа фазового перехода.

DOI: 10.31857/S0367676523702174, EDN: HQQJZO

### ВВЕДЕНИЕ

В статье обсуждаются особенности фазовых переходов (ФП) в образцах ферроиков, имеющих хотя бы один геометрический размер наномасштаба (<100 нм). Анализируются результаты исследований, уже опубликованных в периодической печати, а также приводятся некоторые новые решения, полученные авторами с целью представления полной картины обсуждаемого явления. Во избежание громоздкости выкладок и обеспечения обзорности и наглядности результатов при изложении физических закономерностей ФП в наноразмерных объектах используются наиболее простые модели, допускающие аналитические решения. Суть применяемого приближения состоит в пренебрежении дальнедействующими полями, которые могут возникать при неоднородном распределении параметра порядка. Это приближение не искажает качественную картину ФП и дает правильный порядок величины эффектов. Для структурных ФП и для некоторых геометрий тонких пленок сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков такой подход является точным. В общем случае для учета дальнедействующих полей, как правило, необходимо привлекать численные методы анализа.

Целью данного исследования является установление закономерностей поведения температуры ФП в наноферроиках разной размерности в зависимости от размера, формы и типа взаимо-

действия параметра порядка с внешней средой. Во втором разделе статьи обсуждаются особенности соразмерных ФП в наноразмерных ферроиках, которые достаточно подробно исследованы в литературе по данной тематике. В конце раздела показано, каким образом результаты соразмерных ФП обобщаются на случай несообразных фаз. Третий раздел посвящен ФП первого рода в наноферроиках, которые, насколько известно авторам, ранее в литературе не рассматривались.

### ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА

Как известно [1], в объемном образце при ФП второго рода структура материала изменяется непрерывно, а симметрия его в точке перехода меняется скачком. Причем в данной точке вторая производная свободной энергии  $F$  по параметру порядка  $\eta$  обращается в нуль

$$\left. \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \right|_{T=T_C} = 0,$$

поэтому высокотемпературная фаза теряет устойчивость сразу во всем объеме образца. Такое поведение материала приводит к скачку теплоемкости, обращению в нуль обратной восприимчивости и другим аномалиям свойств в точке  $T_C$  ФП. В случае образцов конечных размеров ФП также происходит по механизму потери устойчивости, но

этот механизм здесь проявляется иначе. Потеря термодинамической устойчивости материала в этом случае связана с появлением нетривиальных решений у соответствующей краевой задачи на собственные значения [2, 3]. Физическая причина такого поведения — неоднородное распределение параметра порядка в наноразмерном объекте. При этом температура ФП как точка сингулярности термодинамических характеристик сохраняется, но смещается по температурной шкале. Направление такого смещения должно определяться специфическими свойствами поверхности образца. Приведем примеры таких расчетов.

#### Фазовые переходы в тонких пленках

В качестве простого примера ограниченного ферроика рассмотрим тонкую пленку толщиной  $l$ , расположенную в плоскости  $(x, y)$ ,  $z \in [0, l]$  со свободной энергией [4, 5]

$$F(\eta) = \int_V \left( -\frac{\alpha}{2} \eta^2 + \frac{\beta}{4} \eta^4 + \frac{\kappa}{2} (\nabla \eta)^2 \right) dV + \int_S \frac{\alpha_s}{2} \eta^2 dS, \quad (1)$$

где  $\alpha = \alpha_0 (T_C - T)$ ,  $\beta$  — коэффициенты в разложении свободной энергии вблизи температуры Кюри  $T_C$  объемного образца; корреляционная постоянная  $\kappa \approx a^2$  в случае сегнетоэлектрических ФП, где  $a$  — межатомное расстояние;  $\alpha_s$  — коэффициент при квадратичном слагаемом поверхностной энергии, принимающий как положительные, так и отрицательные значения;  $V$  и  $S$  — соответственно объем и площадь поверхности пленки. При записи выражения (1) не были учтены собственные поля рассеяния, возникающие при неоднородном распределении параметра порядка  $\eta$  в нанокристалле. Такая ситуация возможна при определенном выборе геометрии образца, например, при расположении вектора параметра порядка  $\vec{\eta}$  параллельно плоскости сегнетоэлектрической или сегнетоэластической пленки. Из равенства нулю первой вариации свободной энергии (1) вытекает уравнение равновесия с граничными условиями, которое можно линеаризовать вблизи точки  $\eta = 0$  для исследования температуры ФП.

Пусть  $\alpha_s > 0$ . В безразмерных переменных  $\tilde{z} = z/a$ ,  $\tilde{l} = l/a$ ,  $\tilde{\alpha}_s = \alpha_s/a$ ,  $\tilde{\eta} = \eta/\eta_\infty^{(0)}$ , где  $\eta_\infty^{(0)} = \sqrt{\alpha_0 T_C / \beta}$ , соответствующая краевая задача принимает вид

$$\frac{d^2 \tilde{\eta}}{d\tilde{z}^2} + \alpha \tilde{\eta} = 0; \quad (2)$$

$$\left. \frac{d\tilde{\eta}}{d\tilde{z}} \mp \tilde{\alpha}_s \tilde{\eta} \right|_{\tilde{z}=0, \tilde{l}} = 0. \quad (3)$$

Линейное уравнение равновесия (2) имеет общее решение

$$\tilde{\eta}(\tilde{z}) = C_1 \cos \sqrt{\alpha} \tilde{z} + C_2 \sin \sqrt{\alpha} \tilde{z} \quad (4)$$

с константами интегрирования  $C_1, C_2$ . Подставляя решение (4) в граничные условия (3), получаем однородную систему линейных уравнений относительно констант интегрирования. Она имеет ненулевые решения только в случае равенства нулю главного определителя системы, что дает трансцендентное уравнение

$$\operatorname{tg}(\sqrt{\alpha} \tilde{l}) = \frac{2\tilde{\alpha}_s \sqrt{\alpha}}{\alpha - \tilde{\alpha}_s^2} \quad (5)$$

с бесконечным множеством решений  $\{\alpha_i\}$ , наименьшее из которых  $\alpha_1$  является точкой потери устойчивости высокосимметричной фазы и определяет температуру ФП в пленке

$$T_f = T_C - \frac{\alpha_1}{\alpha_0}. \quad (6)$$

Как видно из выражения (6) температура ФП смещается вниз на величину  $\Delta T = T_C - T_f = \alpha_1 / \alpha_0$ , зависящую от толщины  $l$  пленки и степени закрепления  $\alpha_s$  параметра порядка на ее границе (рис. 1а). Смещение  $\Delta T$  растет с уменьшением толщины пленки и увеличением параметра  $\alpha_s$  из-за усиления положительных вкладов энергии неоднородности и поверхностной энергии в свободную энергию (1). Для графической иллюстрации результатов использовались параметры сегнетоэлектрического кристалла триглицинсульфата (ТГС):  $T_C = 322$  К,  $\alpha_0 = 3.92 \cdot 10^{-3}$  К<sup>-1</sup> [6].

Если параметр  $\alpha_s < 0$ , то поверхностная энергия, понижая свободную энергию (1) пленки, способствует возникновению ФП. Тогда низкосимметричная фаза сможет существовать выше температуры  $T_C$  объемного материала. Опуская аналогичные предыдущему случаю математические выкладки, запишем трансцендентное уравнение для нахождения собственных чисел краевой задачи (2), (3):

$$e^{2\sqrt{\alpha} \tilde{l}} = \left( \frac{\sqrt{|\alpha|} - \tilde{\alpha}_s}{\sqrt{|\alpha|} + \tilde{\alpha}_s} \right)^2. \quad (7)$$

Уравнение (7) имеет только один корень  $\alpha_1$ , который и определяет температуру ФП

$$T_f = T_C + \frac{\alpha_1}{\alpha_0}. \quad (8)$$

Из формулы (8) видно, что поверхность “затягивает” температуру  $T_f$  в высокотемпературную область  $T > T_C$ , подавляя действие положительного вклада энергии неоднородности в свободную энергию (1). Следует отметить более сильное сме-

шение  $\Delta T = |T_C - T_f|$  (рис. 1б) по сравнению с предыдущим случаем.

В случае сегнетоэлектрической пленки некомпенсированные заряды на ее поверхности вместе с неоднородным распределением параметра порядка  $\eta(z)$  создают дальнедействующие поля, которые распространяются за пределы пленки и проникают вглубь нее, существенно изменяя  $\eta(z)$ . Такие поля дополнительно смещают точку ФП вниз по температурной шкале на величину  $4\pi/(\epsilon_i \alpha_0)$  ( $\epsilon_i$  – диэлектрическая проницаемость), определяемую только материалом пленки и не зависящую от ее параметров. Решение такой краевой задачи для неоднородной области подробно рассмотрено в работе [7]. Графически зависимость смещения  $\Delta T = |T_C - T_f|$  температуры  $T_f$  ФП от толщины пленки будет отличаться от  $\Delta T$  для структурного ФП только сдвигом всех кривых на рис. 1а вверх или на рис. 1б вниз как единого целого вдоль оси ординат на величину  $4\pi/(\epsilon_i \alpha_0)$ .

Установленное при  $\alpha_s > 0$  смещение  $\Delta T = T_C - T_f$  изменяется по закону  $l^{-1}$ , что согласуется с результатами моделирования короткозамкнутой монокристаллической сегнетоэлектрической пленки [8], где использовалось приближенное выражение для деполяризующих полей, а также с экспериментальными результатами [9] для нанокристаллических плёнок толщиной  $l = 20-1100$  нм.

*Фазовые переходы в тонких стержнях*

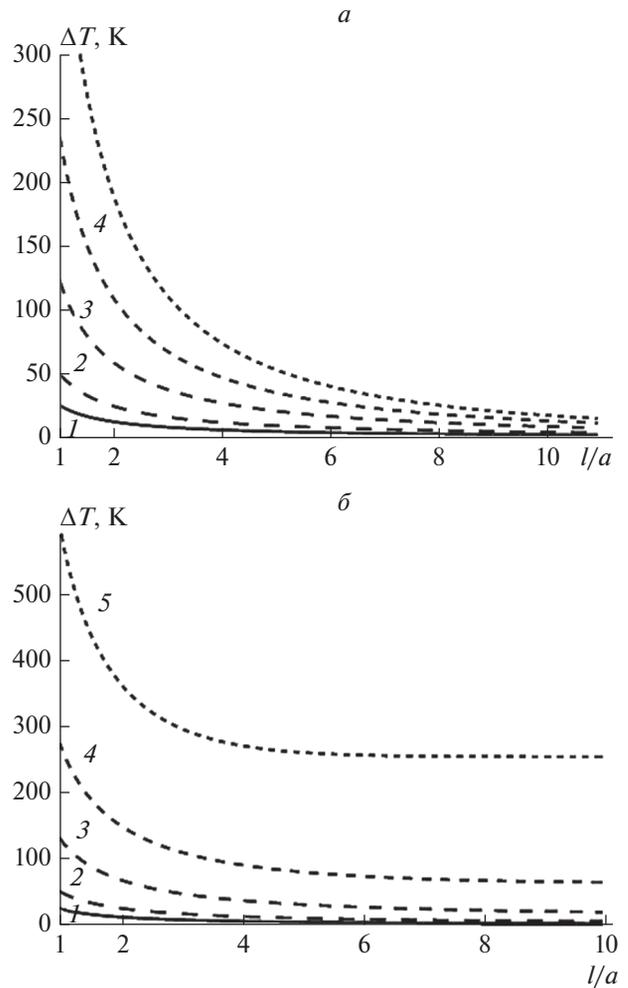
Рассмотрим тонкий стержень прямоугольного сечения  $l_1 \times l_2$  неограниченной длины с параллельным оси  $Oz$  вектором параметра порядка  $\vec{\eta}\{0, 0, \eta(x, y)\}$ . При такой геометрии задачи не возникают дальнедействующие поля, и свободная энергия стержня описывается выражением (1), варьирование которого дает линейаризованную краевую задачу:

$$\kappa \left( \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial y^2} \right) + \alpha \eta = 0; \quad (9)$$

$$\kappa \frac{\partial \eta}{\partial x} \mp \alpha_s \eta \Big|_{x=0, l_1} = 0; \quad \kappa \frac{\partial \eta}{\partial y} \mp \alpha_s \eta \Big|_{y=0, l_2} = 0. \quad (10)$$

Решение плоской задачи (9), (10) находится методом разделения переменных, и в случае  $\alpha_s > 0$  имеет вид

$$\tilde{\eta}(\tilde{x}, \tilde{y}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} a_{nm} \left( \frac{\sqrt{v_n}}{\tilde{\alpha}_s} \cos(\sqrt{v_n} \tilde{x}) + \sin(\sqrt{v_n} \tilde{x}) \right) \times \left( \frac{\sqrt{\psi_m}}{\tilde{\alpha}_s} \cos(\sqrt{\psi_m} \tilde{y}) + \sin(\sqrt{\psi_m} \tilde{y}) \right), \quad (11)$$



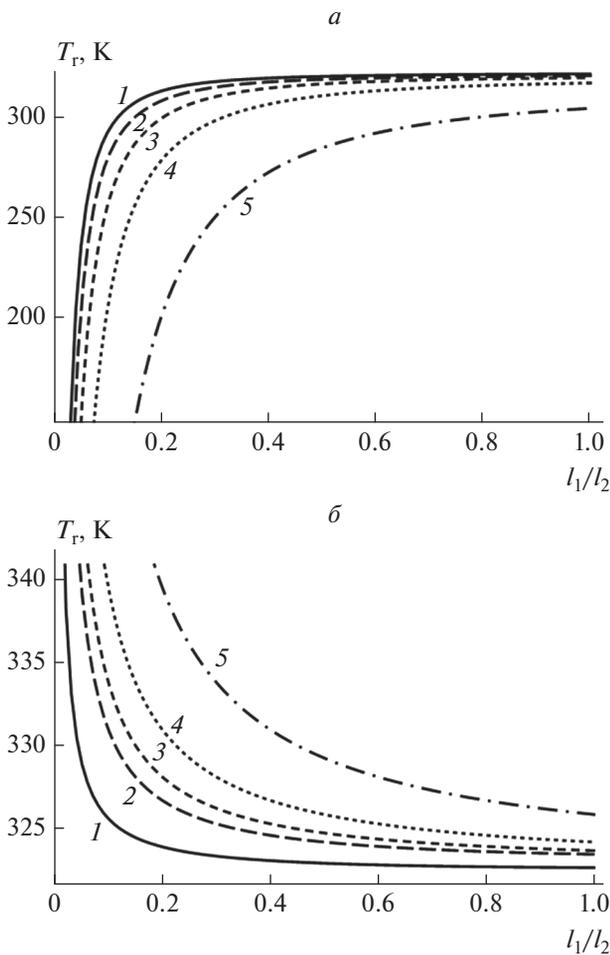
**Рис. 1.** Зависимость смещения  $\Delta T = |T_C - T_f|$  температуры  $T_f$  фазового перехода в пленке ТГС от ее приведенной толщины  $l/a$  при нормированных параметрах  $|\alpha_s|/a$ : 1 – 0.05, 2 – 0.1, 3 – 0.25, 4 – 0.5, 5 – 1; а)  $\alpha_s > 0$ ; б)  $\alpha_s < 0$ .

где  $a_{nm}$  – коэффициенты разложения;  $\tilde{x} = x/a$ ,  $\tilde{y} = y/a$ , а ее собственные значения  $\xi_{nm} = v_n + \psi_m$ ,  $n, m \in N$  находятся численно из характеристических уравнений

$$\text{tg}(\sqrt{v_n} \tilde{l}_1) = \frac{2\sqrt{v_n} \tilde{\alpha}_s}{v_n - \tilde{\alpha}_s^2}; \quad \text{tg}(\sqrt{\psi_m} \tilde{l}_2) = \frac{2\sqrt{\psi_m} \tilde{\alpha}_s}{\psi_m - \tilde{\alpha}_s^2}. \quad (12)$$

Температура  $T_f$ , при которой появляется нетривиальное решение, соответствующее наименьшему ненулевому собственному значению  $\xi_{11} = v_1 + \psi_1$ , будет являться температурой ФП в стержне:

$$T_f = T_C - \frac{v_1 + \psi_1}{\alpha_0}. \quad (13)$$



**Рис. 2.** Зависимость температуры  $T_f$  фазового перехода в стержне ТГС прямоугольного сечения от соотношения его сторон  $l_1/l_2$  при  $l_2/a$ : 1 –  $10^6$ , 2 – 60; 3 – 45, 4 – 30, 5 – 15; а)  $\alpha_s/a = 1$ ; б)  $\alpha_s/a = -1$ .

Из сравнения формул (13) и (6) следует, что температура ФП в стержне смещается сильнее, чем в пленке за счет дополнительного ограничения образца во втором измерении и увеличения границы раздела. На рис. 2а приведены зависимости температуры  $T_f$  от соотношения сторон сечения стержня ТГС. С увеличением стороны  $l_2$  сечения форма стержня приобретает вид пластины и в пределе  $l_2 \rightarrow \infty$  стержень принимает форму пленки с температурой ФП  $T_f = \max_{l_2 \rightarrow \infty} T_f$  (сплошная кривая на рис. 2а), совпадающей с выражением (6).

В случае  $\alpha_s < 0$  у задачи (9), (10), как и в случае тонкой пленки, имеется только одно собственное значение  $\xi_{11} = \nu_1 + \psi_1$ , определяемое из решений уравнений

$$e^{\sqrt{\nu_1} l_1} = \frac{\sqrt{\nu_1} - \tilde{\alpha}_s}{\sqrt{\nu_1} + \tilde{\alpha}_s}; \quad e^{\sqrt{\psi_1} l_2} = \frac{\sqrt{\psi_1} - \tilde{\alpha}_s}{\sqrt{\psi_1} + \tilde{\alpha}_s}. \quad (14)$$

По собственному значению  $\xi_{11}$  находится температура ФП

$$T_f = T_C + \frac{\nu_1 + \psi_1}{\alpha_0}, \quad (15)$$

представленная на рис. 2б в зависимости от формы сечения стержня. Увеличение параметра  $|\alpha_s|$  в данном случае повышает вклад поверхностной части свободной энергии (1), смещая точку ФП в высокотемпературную область  $T_f > T_C$ . С уменьшением длины  $l_2$  сечения стержня температура ФП смещается сильнее относительно температуры ФП в пленке  $T_f = \min_{l_2 \rightarrow \infty} T_f$  (сплошная кривая на рис. 2б) по сравнению со случаем  $\alpha_s > 0$ .

Другой причиной повышения температуры ФП может являться разница в температурном поведении коэффициентов теплового расширения ферроика и окружающего материала, что должно приводить к возникновению деформаций несоответствия и связанных с ними напряжений при нагревании [7, 11].

### Фазовые переходы в несоразмерную фазу

В некоторых сегнетоэлектриках ФП в полярное состояние предшествует переход в несоразмерную фазу, температурная область существования которой может весьма различаться. Например, в нитриде натрия ( $\text{NaNbO}_3$ ) сегнетоэлектрическая фаза отделена от параэлектрической несоразмерной фазой, температурная область существования которой составляет всего 1.5 К, в тетрахлорцинкае рубидия ( $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ ) она составляет 111 К [12].

ФП в несоразмерную фазу в ограниченных образцах, так же, как и в сегнетоэлектрическую фазу, может происходить по механизму потери устойчивости. Покажем это. Будем считать, что параметр порядка является однокомпонентным и периодическая структура возникает только вдоль одного направления. Рассмотрим тонкую пленку толщиной  $l$ , расположенную в плоскости  $(x, y)$ ,  $z \in [0, l]$ . Свободная энергия в данном случае имеет вид [13]

$$F(\eta) = \int_V \left( \frac{\alpha}{2} \eta^2 + \frac{\beta}{4} \eta^4 - \frac{\kappa}{2} \left( \frac{d\eta}{dz} \right)^2 + \frac{g}{2} \left( \frac{d^2\eta}{dz^2} \right)^2 \right) dV + \int_S \frac{\alpha_s}{2} \eta^2 dS, \quad (16)$$

где  $\alpha = \alpha_0(T - T_C)$ ,  $\beta$  – коэффициенты разложения вблизи температуры Кюри;  $g > 0$  – температурнезависимый коэффициент. Такой вид свободной энергии выбран, исходя из соображений, что минимум частоты мягкой моды находится в стороне от центра зоны Бриллюэна в соответствии

с экспериментальными данными. Формально основное отличие выражения (16) от выражения (1) состоит в изменении знака градиентного слагаемого, которое делает энергетически выгодным образование “доменных” стенок и периодической структуры в образце. В объемном материале ФП в несоизмерную фазу происходит при температуре

$$T_L = T_C + \frac{\kappa^2}{4g},$$

называемой температурой Лифшица. Варьируя функционал (16), получаем уравнение равновесия в линеаризованном виде и граничные условия к нему:

$$\tilde{g} \frac{d^4 \tilde{\eta}}{d\tilde{z}^4} + \tilde{\kappa} \frac{d^2 \tilde{\eta}}{d\tilde{z}^2} + \alpha \tilde{\eta} = 0; \quad (17)$$

$$\left. \frac{d\tilde{\eta}}{d\tilde{z}} \mp \tilde{\alpha}_s \tilde{\eta} \right|_{\tilde{z}=0, \tilde{l}} = 0; \quad \left. \frac{d^2 \tilde{\eta}}{d\tilde{z}^2} \right|_{\tilde{z}=0, \tilde{l}} = 0, \quad (18)$$

где  $\tilde{g} = g/a^4$ ,  $\tilde{\kappa} = \kappa/a^2$ . Общее решение уравнения (17) имеет вид

$$\tilde{\eta}(\tilde{z}) = C_1 e^{i\lambda_1 \tilde{z}} + C_2 e^{-i\lambda_1 \tilde{z}} + C_3 e^{i\lambda_2 \tilde{z}} + C_4 e^{-i\lambda_2 \tilde{z}}, \quad (19)$$

где  $\lambda_{1,2}^2 = \left( \tilde{\kappa} \pm \sqrt{\tilde{\kappa}^2 - 4\alpha\tilde{g}} \right) / (2\tilde{g})$ ;  $C_1, C_2, C_3, C_4$  – константы интегрирования. Как и ранее, подстановка функции (17) в граничные условия (18) образует однородную систему линейных уравнений относительно констант интегрирования и из равенства нулю ее определителя  $\Delta$  находим собственные значения краевой задачи (17), (18). Температура  $T_i$  перехода в несоизмерную фазу определяется как точка появления первого нетривиального решения  $\alpha_1 = \alpha_0 (T_i - T_C)$  уравнения  $\Delta = 0$  при охлаждении. На рис. 3 представлены зависимости температуры  $T_i$  от толщины  $l$  пленки и от величины параметра  $\alpha_s$  для модельного кристалла  $Rb_2ZnCl_4$  с параметрами:  $T_C = 192$  К,  $T_L = 303$  К,  $\alpha_0 = 0.08$  К<sup>-1</sup>,  $\kappa \approx 5.96a^2$ ,  $g \approx a^4$  [12]. С увеличением толщины пленки, как и в случае перехода в соразмерную фазу, температура  $T_i$  растет (рис. 3а) и асимптотически приближается к температуре Лифшица  $T_L$ . Однако с ростом параметра  $\alpha_s$  температура  $T_i$  увеличивается (рис. 3б). Другой специфической особенностью данной задачи, отличающей ее от перехода в соразмерную фазу, является то, что структура образующейся несоизмерной фазы зависит от толщины пленки, обуславливая некоторую немонотонность функции  $T_i = T_i(l)$ .

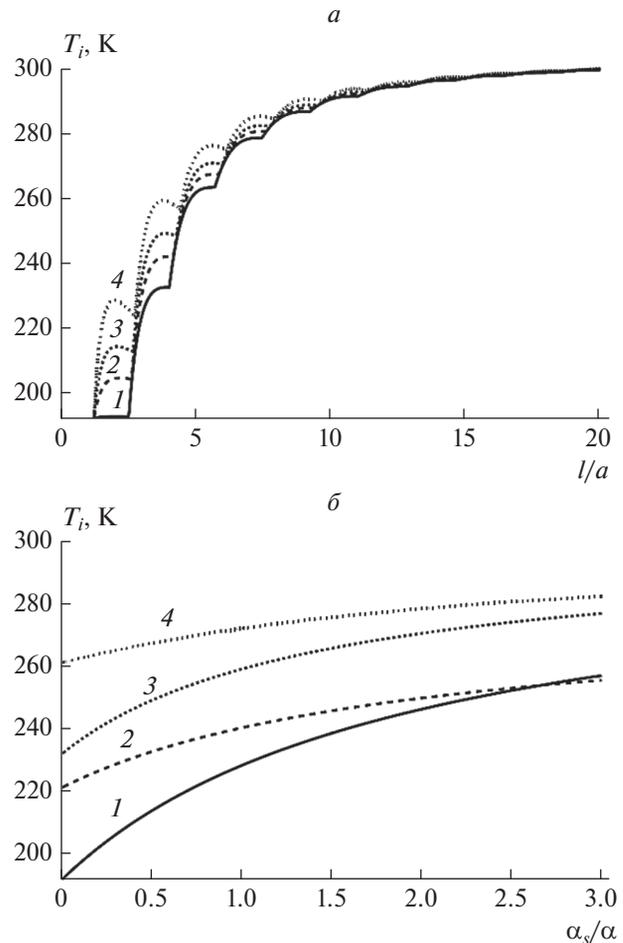
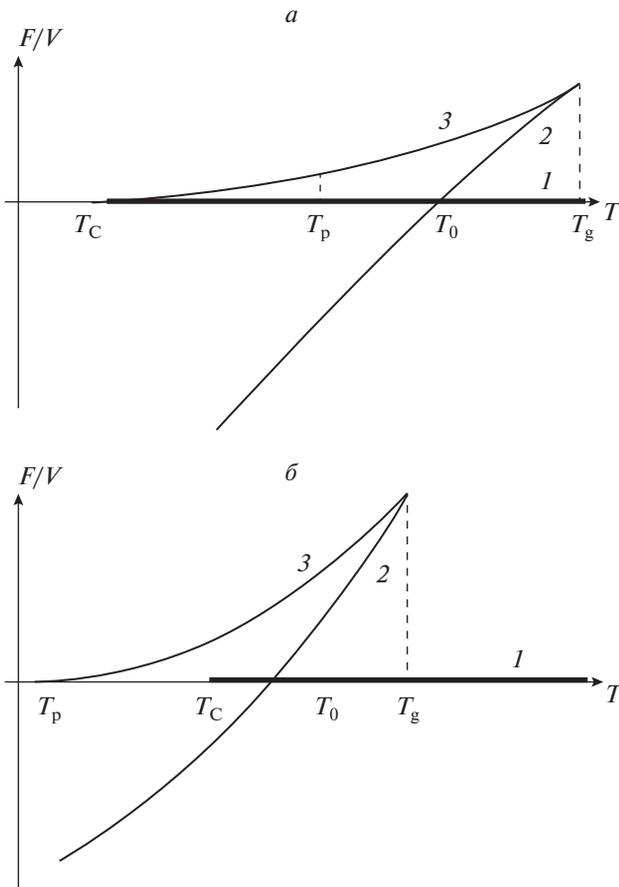


Рис. 3. Зависимость температуры  $T_i$  перехода в несоизмерную фазу в пленке  $Rb_2ZnCl_4$  от ее приведенной толщины  $l/a$  при нормированных параметрах  $\alpha_s/a$ : 1 – 0.01, 2 – 0.25, 3 – 0.5, 4 – 1 (а); от нормированного параметра  $\alpha_s/a$  при приведенных толщинах  $l/a$ : 1 – 2, 2 – 3, 3 – 4, 4 – 5 (б).

### ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПЕРВОГО РОДА

Размерные эффекты в случае ФП первого рода отличаются от ФП второго рода бóльшим разнообразием, что связано с появлением дополнительного параметра, имеющего размерность длины – критического радиуса зародыша  $R_{cr}$  и трех температурных параметров:  $T_g$  – температуры, при которой появляются метастабильные полярные состояния,  $T_0$  – температуры ФП,  $T_C$  – температуры спиноидального распада. ФП первого рода в объемном материале происходит при температуре  $T_0$ , когда свободные энергии контактирующих фаз принимают одинаковые значения. Механизм ФП – образование критического зародыша и последующий его рост. Результаты моделирования существенно отличаются при предположении об однородном распределении парамет-



**Рис. 4.** Качественная картина температурной зависимости решений уравнений термодинамического равновесия: 1 – высокотемпературная фаза; 2 – устойчивая низкотемпературная фаза, 3 – неустойчивая низкотемпературная фаза; а) однородные наночастицы; б) неоднородные наночастицы.

ра порядка  $\eta$  в наночастице (однородные частицы) и при неоднородном распределении  $\eta$  (неоднородные частицы).

В точке ФП радиус  $R_{cr}$  критического зародыша

$$R_{cr} \rightarrow \infty \text{ при } T \xrightarrow{T < T_0} T_0.$$

С увеличением переохлаждения  $\Delta T = T_0 - T$  радиус  $R_{cr}$  для однородных наночастиц уменьшается по закону

$$R_{cr} \sim (\Delta T)^{\frac{6}{5}}$$

и при температуре  $T = T_p$ , когда радиус наночастицы сравняется с критическим ( $R = R_{cr}$ ) в ней произойдет ФП первого рода (рис. 4а). Подобным же образом будет происходить ФП в неоднородных наночастицах достаточно большого радиуса. Однако, если  $(R_{cr})_{min} > R$ , когда наименьшее значение критического радиуса  $(R_{cr})_{min}$ , достигаемое при температуре  $T = T_C$ , будет превосходить

радиус  $R$  наночастицы (возможно только для неоднородной частицы), то в ней не произойдет ФП первого рода. Если же  $(R_{cr})_{min} = R$ , то при температуре  $T_p = T_C$  в образце произойдет спиноидальный распад высокотемпературной фазы. В случае  $(R_{cr})_{min} > R$  температура  $T_p$  ФП может значительно отличаться от  $T_C$  (рис. 4б).

Количественную оценку величины  $R_{cr}$  проведем для сферически симметричной частицы радиусом  $R$  и свободной энергией

$$F = \int_V \left( \frac{\alpha}{2} \bar{\eta}^2 - \frac{\beta}{4} \bar{\eta}^4 + \frac{\gamma}{6} \bar{\eta}^6 + \frac{\kappa}{2} (\nabla \eta)^2 \right) dV, \quad (20)$$

где  $\alpha = \alpha_0(T - T_C)$ ,  $\beta, \gamma$  – коэффициенты разложения. Функционал (20) имеет минимум при выполнении уравнения равновесия

$$-\kappa \Delta \eta + \alpha \eta - \beta \eta^3 + \gamma \eta^5 = 0. \quad (21)$$

Будем считать, что искомое распределение параметра порядка  $\eta(\rho)$  подчиняется однородным граничным условиям

$$\eta(R) = 0. \quad (22)$$

Для сохранения нелинейности свободной энергии аппроксимируем однородную часть  $F_\infty(\eta)$  подынтегрального выражения (20) тремя параболой, полученными разложением ее в ряд по параметру порядка вблизи точек экстремумов  $\eta_{2,3} = \sqrt{(\beta \mp \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma})/2\gamma}$  с точностью до членов второго порядка. С учетом температурной зависимости экстремумов  $F_{01} = F(\eta_2)$ ,  $F_{02} = F(\eta_3)$  и кривизны  $\alpha_2$  параболы в точке минимума  $\eta_3$  однородная часть  $F_\infty$  примет вид

$$\begin{cases} F^I(\eta) = \frac{\alpha}{2} \eta^2, & |\eta| < \eta_1^*, \\ F^{II}(\eta) = F_{01} - \frac{\alpha_1}{2} (\eta - \eta_2)^2, & \eta_1^* \leq |\eta| \leq \eta_2^*, \\ F^{III}(\eta) = F_{02} + \frac{\alpha_2}{2} (\eta - \eta_3)^2, & |\eta| > \eta_2^*. \end{cases} \quad (23)$$

Из условий сопряжения парабол в точке  $\eta_1^*$  и гладкой их “сшивки” в точке  $\eta_2^*$  определяем недостающие параметры:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{2\alpha_2(F_{01} - F_{02})}{\alpha_2(\eta_3 - \eta_2)^2 - 2(F_{01} - F_{02})}; \\ \eta_1^* &= \frac{\alpha\eta_2 + \sqrt{2F_{01}(\alpha + \alpha_1) - \alpha\alpha_1\eta_2^2}}{\alpha + \alpha_1}; \\ \eta_2^* &= \frac{\alpha_1\eta_2 + \alpha_2\eta_3}{\alpha_1 + \alpha_2}. \end{aligned}$$

Тогда нелинейное уравнение равновесия (21) заменяется тремя линейными:

$$\kappa \left( \frac{d^2 \eta^I}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d\eta^I}{d\rho} \right) - \alpha \eta^I = 0, \quad \rho_2^* < \rho \leq R; \quad (24)$$

$$\kappa \left( \frac{d^2 \eta^{II}}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d\eta^{II}}{d\rho} \right) + \alpha_1 (\eta^{II} - \eta_2) = 0, \quad \rho_1^* \leq \rho \leq \rho_2^*; \quad (25)$$

$$\kappa \left( \frac{d^2 \eta^{III}}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d\eta^{III}}{d\rho} \right) - \alpha_2 (\eta^{III} - \eta_3) = 0, \quad \rho < \rho_1^*. \quad (26)$$

Решения уравнений (24)–(26) в безразмерных переменных  $\tilde{\eta} = \eta/\eta_3$  и  $\tilde{\rho} = \rho\sqrt{\alpha_2}/a$  имеют вид

$$\tilde{\eta}^I(\tilde{\rho}) = \frac{C_1 I_{1/2}(\tilde{\rho}\sqrt{\alpha/\alpha_2})}{\sqrt{\tilde{\rho}\sqrt{\alpha/\alpha_2}}} + \frac{C_2 K_{1/2}(\tilde{\rho}\sqrt{\alpha/\alpha_2})}{\sqrt{\tilde{\rho}\sqrt{\alpha/\alpha_2}}}, \quad \tilde{\rho}_2^* < \tilde{\rho} \leq \tilde{R}; \quad (27)$$

$$\tilde{\eta}^{II}(\tilde{\rho}) = \frac{C_3 J_{1/2}(\tilde{\rho}\sqrt{\alpha_1/\alpha_2})}{\sqrt{\tilde{\rho}\sqrt{\alpha_1/\alpha_2}}} + \frac{C_4 N_{1/2}(\tilde{\rho}\sqrt{\alpha_1/\alpha_2})}{\sqrt{\tilde{\rho}\sqrt{\alpha_1/\alpha_2}}} + \frac{\tilde{\eta}_2}{\tilde{\eta}_3}, \quad \tilde{\rho}_1^* \leq \tilde{\rho} \leq \tilde{\rho}_2^*; \quad (28)$$

$$\tilde{\eta}^{III}(\tilde{\rho}) = \frac{C_5}{\sqrt{\tilde{\rho}}} I_{1/2}(\tilde{\rho}) + 1, \quad \tilde{\rho} < \tilde{\rho}_1^*. \quad (29)$$

где  $J_{1/2}(x)$ ,  $N_{1/2}(x)$ ,  $I_{1/2}(x)$ ,  $K_{1/2}(x)$  – функции Бесселя, Неймана, Инфельда и Макдональда соответственно;  $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5$  – константы интегрирования (вторая константа в функции (29) принята равной нулю в силу ограниченности параметра порядка в центре частицы).

Решения (27)–(29) гладко “сшиваются” в точках  $\tilde{\rho}_1^*$  и  $\tilde{\rho}_2^*$ . Численное решение полученной системы из семи уравнений (по три уравнения для каждой точки “сшивки” и граничное условие) позволяет найти неизвестные  $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, \tilde{\rho}_1^*$  и  $\tilde{\rho}_2^*$ , которые полностью определяют кусочную функцию (27)–(29). Из равенства нулю свободной энергии  $F(T) = 0$  определяем критический размер зародыша  $R_{cr}(T)$ . Для оценок были взяты параметры кристалла титаната бария ( $\text{BaTiO}_3$ ):  $T_C = 393 \text{ K}$ ,  $\alpha_0 = 8.05 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $\beta = 6.8 \cdot 10^{-13} \text{ ед. СГСЭ}$ ,  $\gamma = 2.3 \cdot 10^{-22} \text{ ед. СГСЭ}$  [14]. Из рис. 5а видно, что при радиусе образца  $R = 167a \approx 67 \text{ нм}$  его температура ФП  $T_p < T_0 \approx 397.7 \text{ K}$  достигает нижней границы гистерезиса  $T_C = 393 \text{ K}$ , и при меньших размерах частицы переход в низкотемпературную фазу будет происходить по механизму ФП второго рода. В пользу этого факта свидетельствует экспериментально наблюдавшаяся смена механизма ФП в частицах нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$  радиусом  $R = 25 \text{ нм}$ , внедренных в матрицу пористого стекла [15].

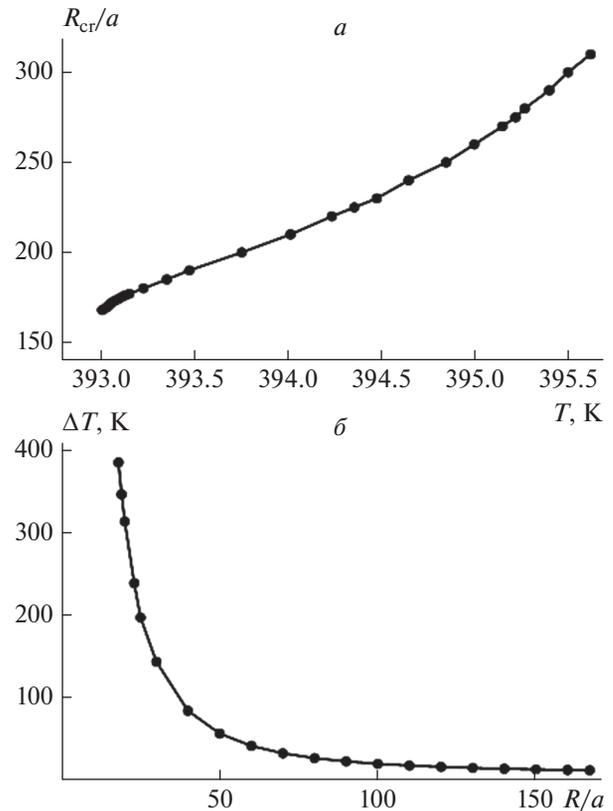


Рис. 5. Температурная зависимость нормированного критического радиуса  $R_{cr}/a$  зародыша (а) и зависимость ширины  $\Delta T = T_g - T_p$  температурного гистерезиса фазового перехода от приведенного радиуса  $R/a$  частицы (б).

При уменьшении радиуса образца  $R$  ниже 67 нм температуру  $T_p$  ФП можно определить как точку потери устойчивости высокотемпературной фазы по первому собственному значению краевой задачи

$$\kappa \Delta \eta + \alpha_0 (T_C - T_p) \eta = 0; \quad \eta(R) = 0. \quad (30)$$

Численное решение задачи (30) позволяет рассчитать ширину температурного гистерезиса  $\Delta T = T_g - T_p$ , где  $T_g = \beta^2 / (4\alpha_0 \gamma)$ . Из рис. 5б видно, что уменьшение размера частицы может существенно увеличить ширину температурного гистерезиса вплоть до максимального значения  $\Delta T_{max} = T_g \approx 399.2 \text{ K}$ , соответствующего размеру частицы, ниже которого невозможен переход в упорядоченное состояние.

Увеличение ширины температурного гистерезиса также наблюдалось в цилиндрических сегнетоэлектрических наночастицах (примерно в три раза для образцов  $\text{NaNO}_2$  в матрице  $\text{SiO}_2$ ) при решении задачи о ФП вариационным способом [10].

Отметим, что в композитных материалах, где одной из компонент являются сегнетоэлектрические выделения, возможен еще один размерный

эффект, имеющий существенное значение для приложений. Если температура ФП в частицах попадает в диапазон  $T_C < T_p < T_0$ , то в температурном интервале  $(T_p, T_0)$  сегнетоэлектрические частицы находятся в “частично упорядоченном” состоянии, когда большая часть из них будет находиться в сегнетоэлектрическом состоянии, не являющемся термодинамически устойчивым. Такие состояния легко управляются слабыми внешними воздействиями, что характерно для релаксационных сегнетоэлектриков.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В неограниченных в плоскости пленке и по длине стержне соответствующие температуры ФП  $T_f$  и  $T_r$  отличаются от температуры Кюри  $T_C$  объемного материала в зависимости от знака параметра  $\alpha_s$ , характеризующего закрепление параметра порядка  $\eta$  на границе образца. Смещение  $\Delta T = |T_C - T_r|$  и  $\Delta T = |T_C - T_f|$  температуры ФП растет с уменьшением размера образца и увеличением параметра  $|\alpha_s|$ , причем  $T_f < T_C$ ,  $T_r < T_C$  в случае  $\alpha_s > 0$  и  $T_f > T_C$ ,  $T_r > T_C$  в случае  $\alpha_s < 0$ , и выполняется предельный переход  $\lim_{l_2 \rightarrow \infty} T_r = T_f(l_1)$ ,  $\lim_{l_1 \rightarrow \infty} T_f = T_r(l_2)$ . В случае  $\alpha_s < 0$  влияние поверхности на смещение  $\Delta T$  более существенно, чем в случае  $\alpha_s > 0$ .

В пленке зависимость температуры ФП в несоизмерную фазу от ее толщины  $T_f(l)$  имеет немонотонный характер и растет с увеличением параметра  $\alpha_s > 0$  в отличие от зависимости  $T_f(l)$  температуры ФП в соизмерную фазу.

Обнаружено существенное понижение температуры ФП первого рода и увеличение ширины его температурного гистерезиса в сферически симметричных наночастицах. Обоснована возможность смены механизма ФП с первого рода на второй при уменьшении размера наночастиц.

Рассмотренные особенности поведения температуры ФП в наноразмерных ферроиках могут быть полезны для развития математических моделей ФП в нанокompозитных материалах ферроидной природы, а также для оценки вклада размер-

ных эффектов в таких неоднородных материалах при расшифровке экспериментальных данных.

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить профессора Короткова Л.Н. за полезные консультации по кристаллам с несоизмерными фазами.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Физматлит, 2002. 616 с.
2. Нецаев В.Н., Шуба А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2007. Т. 71. № 10. С. 1403; Nechaev V.N., Shuba A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2007. V. 71. P. 1367.
3. Нецаев В.Н., Шуба А.В., Висковатых А.В. // Изв. вузов. Физика. 2015. Т. 58. № 5. С. 114; Nechaev V.N., Shuba A.V., Viskovatykh A.V. // Russ. Phys. J. 2015. V. 58. No. 5. P. 711.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 8. Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит, 2005. 656 с.
5. Чандра П., Литтлвуд П.Б. Введение в теорию Ландау для сегнетоэлектриков. М.: Лаборатория знаний, 2020. 443 с.
6. Цедрик М.С. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата (в зависимости от условий выращивания). Минск: Наука и техника, 1986. 216 с.
7. Нецаев В.Н., Шуба А.В. Размерные эффекты в фазовых переходах и физических свойствах ферроиков: монография. М.: ИНФРА-М, 2023. 384 с.
8. Glinchuk M.D., Eliseev E.A., Stephanovich V.A. // Physica B. 2002. V. 322. P. 356.
9. Strukov B.A., Davitadze S.T., Kravchun S.N. et al. // J. Phys. Cond. Matter. 2003. V. 15. No. 25. P. 4331.
10. Нецаев В.Н., Шуба А.В. // СУИТ. 2009. Т. 37. № 3.2. С. 271.
11. Голицына О.М., Дрождин С.Н., Нецаев В.Н. и др. // ФТТ. 2013. Т. 55. № 3. С. 479; Golitsyna O.M., Drozhdin S.N., Nechaev V.N. et al. // Phys. Solid State. 2013. V. 55. No. 3. P. 529.
12. Cummins H.Z. // Phys. Reports. 1990. V. 185. No. 5–6. P. 211.
13. Darinskii B.M., Sidorkin A.S., Hoai Thuong Nguyen // Ferroelectrics. 2019. V. 543. P. 81.
14. Бурсуан Э.В. Нелинейный кристалл (титанат бария). М.: Главн. ред. физ.-мат. лит. “Наука”, 1974. 295 с.
15. Beskrovny A., Golosovsky I., Fokin A. et al. // Appl. Phys. A. 2002. V. 74. Art. No. S1001.

## The size effects on phase transitions in ferroics

V. N. Nechaev<sup>a</sup>, A. V. Shuba<sup>a</sup>, \*

<sup>a</sup>Military Educational and Scientific Centre of the Air Force N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy (Voronezh) of the Ministry of Defence of the Russian Federation, Voronezh, 394064 Russia

\*e-mail: shandvit@rambler.ru

The features of phase transitions temperature behavior in nanosized ferroics are discussed in the framework of phenomenological theories. It is shown that in the case of second-order transitions to both the commensurate and incommensurate phases, the critical temperature can shift significantly depending on the characteristic dimensions of the sample and the properties of the surface. In materials with the first-order phase transition, size effects have a significant influence on the nucleation process, leading to the transition temperature shift or even the phase transition type change have been determined.