

УДК 537.9

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПЕРВОГО РОДА В НАНОРАЗМЕРНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

© 2024 г. В. Н. Нечаев¹, 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» Министерства обороны Российской Федерации, Воронеж, Россия

* E-mail: shandvit@rambler.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Оценены критический размер зародыша и температура фазового перехода в наноразмерных сегнетоэлектриках с фазовым переходом первого рода. Определено влияние напряженности внешнего электрического поля на критический размер зародыша и температуру фазового перехода, ширину температурного гистерезиса.

Ключевые слова: фазовый переход первого рода, критический размер зародыша поляризации, напряженность внешнего электрического поля, ширина температурного гистерезиса

DOI: 10.31857/S0367676524050095, EDN: OXBACN

ВВЕДЕНИЕ

Разнообразные применения сегнетоэлектрических (СЭ) материалов в электронике предполагают всестороннее изучение их свойств, наиболее существенное изменение которых происходит вблизи точек фазовых переходов (ФП). Результаты исследований ФП второго рода в СЭ частицах и наноконструкциях на основе СЭ компонентов достаточно подробно изложены в монографиях [1–3]. Размерные эффекты в случае ФП первого рода существенно отличаются от случая ФП второго рода и, в первую очередь, влияют на кинетику фазовых превращений. При этом род перехода определяется соотношением критического радиуса R_{cr} зародыша и радиуса R_p частицы. ФП первого рода происходит только в случае $R_p \geq R_{cr}$, а поверхностные эффекты могут существовать только в предельной ситуации $R_p = R_{cr}$. Кроме того, от параметра R_{cr} также будет зависеть механизм зарождения новой фазы: гомогенный или гетерогенный.

Как известно, температура T_0 ФП первого рода в объемном материале определяется из условия равенства свободных энергий контактирующих фаз. При этом величина R_{cr} существенно зависит от возможности однородного или неоднородного распределения поляризации P в наночастице. В точке ФП критический радиус $R_{cr} \rightarrow \infty$ при $T \rightarrow T_0$. В случае однородного распределения поляризации при понижении температуры критический радиус зародыша R_{cr} уменьшается обратно пропорционально разности температур $\Delta T = T_0 - T$ и при $T = T_p$ сравнивается с радиусом СЭ частицы R_p – в частице

происходит ФП первого рода. Если минимальный критический радиус $R_{cr}^{\min}$ зародыша, отвечающий температуре $T = T_{C_0}$, будет превосходить радиус наночастицы R_p ($R_{cr}^{\min} > R_p$), то ФП первого рода в ней станет невозможным. В этом случае при температуре $T_p = T_{C_0}$, когда исчезают метастабильные состояния, в образце произойдет спинодальный распад высокотемпературной фазы по механизму потери устойчивости, как при ФП второго рода [4]. Эффект от неоднородного распределения поляризации в частице проявляется в том, что температура T_p ФП в ней может значительно отличаться от T_{C_0} .

С этих позиций фазовые переходы первого рода в литературе практически не рассматривались. Основная масса работ посвящена расчету характеристик изолированного зародыша критического размера в различных объемных материалах [4–6] и кинетике нуклеации. В них делались попытки обобщения классической теории зародышеобразования Зельдовича на случай нестационарности и негомогенности процесса зародышеобразования, а также процесса коалесценции зародышей с использованием теории Колмогорова–Аврами и различных ее модификаций [7–10].

Целью данной работы является исследование температурной зависимости критического размера зародыша поляризации, температуры ФП первого рода от напряженности внешнего электрического поля, а также полевой зависимости ширины температурного гистерезиса ФП в сферически симметричных СЭ наночастицах с применением феноменологической теории Ландау–Гинзбурга.

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПЕРВОГО РОДА В НАНОЧАСТИЦАХ

Количественную оценку величины R_{cr} проведем для сферически симметричной частицы радиусом R_p , высокотемпературная фаза которой является параэлектрической, низкотемпературная – сегнетоэлектрической. Свободная энергия зародыша поляризации в частице имеет вид [11]

$$F = \int_V \left(\frac{\alpha}{2} \vec{P}^2 - \frac{\beta}{4} \vec{P}^4 + \frac{\gamma}{6} \vec{P}^6 + \frac{\kappa}{2} (\nabla P)^2 - \vec{E}_{ext} \vec{P} \right) dV, \quad (1)$$

где $\alpha = \alpha_0 (T - T_C)$, $\beta, \gamma > 0$ – коэффициенты разложения; $\kappa \approx a^2$ – корреляционная постоянная (a – параметр решетки); $\vec{P} = P(\rho) \vec{e}$ – вектор поляризации (орт $\vec{e}$ направлен вдоль сегнетоактивной оси); $\vec{E}_{ext} = E_{ext} \vec{e}$ – вектор внешнего электрического поля; V – объем зародыша. В случае отсутствия внешнего поля ($E_{ext} = 0$) функционал имеет минимум, определяемый из уравнения Эйлера – Лагранжа

$$-\kappa \nabla^2 P + \alpha P - \beta P^3 + \gamma P^5 = 0. \quad (2)$$

При $R_{cr} < R_p$ искомое распределение параметра порядка $P(\rho)$ подчиняется однородному граничному условию

$$P(R_{cr}) = 0. \quad (3)$$

Фактически условие (2), (3) соответствует задаче гомогенного зародышеобразования, где отличие от классического зародыша [12,13] состоит в размытии границы между контактирующими фазами в некотором интервале. Очевидное преимущество такого подхода заключается в отсутствии необходимости использования не всегда достаточно хорошо определенного феноменологического параметра – плотности поверхностной энергии.

Нелинейную однородную часть $F_\infty(P)$ свободной энергии аппроксимируем тремя параболой, полученными разложением ее в ряд по степеням поляризации вблизи точек экстремумов $P_{2,3} = \sqrt{(\beta \mp \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}) / (2\gamma)}$ с точностью до членов второго порядка. С учетом температурной зависимости экстремумов $F_{01} = F(P_2)$, $F_{02} = F(P_3)$ и кривизны α_2 параболы в точке минимума P_3 однородная часть $F_\infty(P)$ примет вид

$$\begin{cases} F^I(P) = \frac{\alpha}{2} P^2, |P| < P_1^*, \\ F^{II}(P) = F_{01} - \frac{\alpha_1}{2} (P - P_2)^2, P_1^* \leq |P| \leq P_2^*, \\ F^{III}(P) = F_{02} + \frac{\alpha_2}{2} (P - P_3)^2, |P| \geq P_2^*. \end{cases} \quad (4)$$

Из условий сопряжения парабол в точке P_1^* и гладкой их «сшивки» в точке P_2^* определяем недостающие параметры:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{2\alpha_2(F_{01} - F_{02})}{\alpha_2(P_3 - P_2)^2 - 2(F_{01} - F_{02})}; \\ P_1^* &= \frac{\alpha P_2 + \sqrt{2F_{01}(\alpha + \alpha_1) - \alpha\alpha_1 P_2^2}}{\alpha + \alpha_1}; \\ P_2^* &= \frac{\alpha_1 P_2 + \alpha_2 P_3}{\alpha_1 + \alpha_2}, \end{aligned} \quad (5)$$

где $\alpha_2 = \partial^2 F / \partial P^2|_{P=P_3} = 2\beta P_3^2 - 4\alpha$ – кривизна функции $F_\infty(P)$ в точке $P = P_3$. Тогда нелинейное уравнение равновесия заменяется тремя линейными:

$$\kappa \left(\frac{d^2 P^I}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dP^I}{d\rho} \right) - \alpha P^I = 0, \rho_2^* < \rho \leq R; \quad (6)$$

$$\kappa \left(\frac{d^2 P^{II}}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dP^{II}}{d\rho} \right) + \alpha_1 (P^{II} - P_2) = 0, \rho_1^* \leq \rho \leq \rho_2^*; \quad (7)$$

$$\kappa \left(\frac{d^2 P^{III}}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dP^{III}}{d\rho} \right) - \alpha_2 (P^{III} - P_3) = 0, \rho < \rho_1^*. \quad (8)$$

Решения уравнений – в безразмерных переменных $\tilde{P} = P/P_3$ и $\tilde{\rho} = \rho/a$ имеют вид

$$\tilde{P}^I(\tilde{\rho}) = C_1 \frac{\text{sh}(\tilde{\rho}\sqrt{\alpha})}{\tilde{\rho}\sqrt{\alpha}} + C_2 \frac{\exp(-\tilde{\rho}\sqrt{\alpha})}{\tilde{\rho}\sqrt{\alpha}}, \tilde{\rho}_2^* < \tilde{\rho} \leq \tilde{R}; \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \tilde{P}^{II}(\tilde{\rho}) &= C_3 \frac{\sin(\tilde{\rho}\sqrt{\alpha_1})}{\tilde{\rho}\sqrt{\alpha_1}} + C_4 \frac{\cos(\tilde{\rho}\sqrt{\alpha_1})}{\tilde{\rho}\sqrt{\alpha_1}} + \frac{P_2}{P_3}, \\ \tilde{\rho}_1^* &\leq \tilde{\rho} \leq \tilde{\rho}_2^*; \end{aligned} \quad (10)$$

$$\tilde{P}^{III}(\tilde{\rho}) = C_5 \frac{\text{sh}(\tilde{\rho}\sqrt{\alpha_2})}{\tilde{\rho}\sqrt{\alpha_2}} + 1, \tilde{\rho} < \tilde{\rho}_1^*, \quad (11)$$

где C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 – константы интегрирования (вторая константа у функции (11) принята равной нулю в силу ограниченности поляризации – $\tilde{P}^{III}(\tilde{\rho}) < \infty$).

Решения (9)–(11) 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 (9)–(11). Из условия максимума для свободной энергии (1) определяем критический радиус зародыша $R_{cr}(T)$. В настоящей статье для оценок использовались параметры кристалла титаната бария (BaTiO_3):

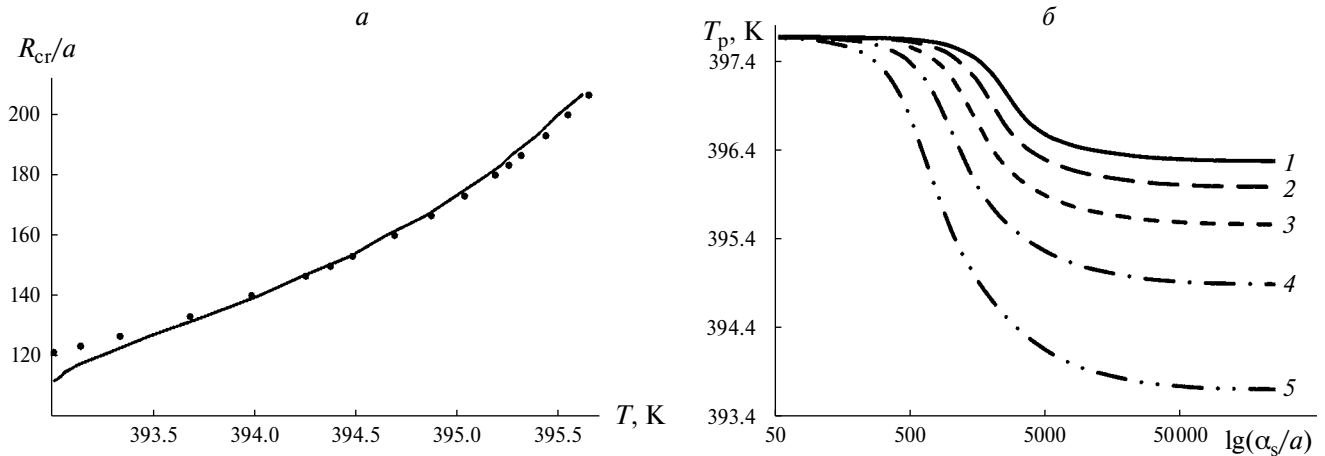


Рис. 1. Температурная зависимость критического радиуса R_{cr}/a зародыша (линия — кусочно-параболическая аппроксимация, точки — численное решение) (а) и зависимость температуры T_p фазового перехода первого рода в сегнетоэлектрической частице наименьшего размера ($R_p = R_{cr}$) от параметра $\lg\left(\frac{\alpha_s}{a}\right)$ на ее границе для R_p/a : 1 — 267; 2 — 233; 3 — 200; 4 — 167; 5 — 133 (б).

$T_C = 393$ К, $\alpha_0 = 8.05 \cdot 10^{-5}$ К $^{-1}$, $\beta = 6.8 \cdot 10^{-13}$ ед. СГСЭ, $\gamma = 2.3 \cdot 10^{-22}$ ед. СГСЭ [14]. Температурная зависимость нормированного критического радиуса зародыша показана сплошной кривой на рис. 1а. Результаты описанных выше расчетов перепроверялись численно методом конечных элементов (точечная кривая на рис. 1а). Видно хорошее согласие результатов, полученных разными методами.

Как упоминалось выше, если радиус СЭ частицы меньше минимально возможного критического радиуса зародыша поляризации ($R_p < R_{cr}^{\min}$), то ФП первого рода в ней невозможен, и в критической точке высокотемпературная фаза теряет устойчивость как при ФП второго рода (рис. 1а). В пользу этого факта свидетельствует экспериментально наблюдавшаяся смена механизма ФП в частицах нитрита натрия NaNO_2 радиусом $R = 25$ нм, внедренных в матрицу пористого стекла [15]. При температуре $T_C = 393$ К критический радиус зародыша поляризации имеет минимальное значение $R_{cr}^{\min} = (111 - 121)a \approx (45 - 49)$ нм (рис. 1а), соответствующее исчезновению энергетического барьера F_{01} на кривой свободной энергии $F(P)$. Ниже температуры T_C переход в низкотемпературную фазу будет происходить по механизму ФП второго рода при любом радиусе частицы $R_p > R_{cr}^{\min}$. При этом температуру T_p ФП второго рода можно определить как точку потери устойчивости высокотемпературной фазы по первому собственному значению краевой задачи:

$$\kappa \nabla^2 P + \alpha_0 (T_C - T_p) P = 0; \quad P(R) = 0. \quad (12)$$

Численное решение задачи позволяет рассчитать ширину температурного гистерезиса $\Delta T = T_g - T_p$, где $T_g = T_C + \beta^2 / (4\alpha_0 \gamma)$. С уменьшением размера частицы ширина ΔT может

существенно увеличиться вплоть до максимального значения $\Delta T^{\max} = T_g \approx 399.24$ К, соответствующего размеру СЭ частицы, ниже которого невозможен переход в полярное состояние. Увеличение ширины ΔT наблюдалось в цилиндрических СЭ наночастицах (примерно в три раза для образцов NaNO_2 в матрице SiO_2) при решении задачи о ФП вариационным способом [16].

Если $R_p = R_{cr}$, то задача (2), (3) гомогенного зародышеобразования становится задачей гетерогенного зародышеобразования. Температура ФП при этом может повыситься, если условия образования зародыша поляризации облегчаются, или остаться прежней в зависимости от типа контакта СЭ частицы с окружающим материалом. Для учета влияния окружения на профиль поляризации рассмотрим граничное условие общего типа:

$$\kappa \nabla P + \alpha_s P|_{\rho=R} = 0, \quad (13)$$

где α_s — коэффициент при квадратичном слагаемом разложения свободной энергии поверхности в ряд по степеням параметра порядка (при $R_p > R_{cr}$ параметр $\alpha_s \rightarrow \infty$ и граничное условие принимает вид (2)). Параметр α_s определяет степень закрепления поляризации на границе частицы и с физической точки зрения характеризует взаимодействие контактирующих фаз (в основном электрическое). Увеличение параметра α_s повышает величину градиента поляризации $|\nabla P|$ на границе частицы (см. формулу (2)) и увеличивает положительный вклад энергии неоднородности $\kappa (\nabla P)^2 / 2$, повышая величину свободной энергии. Тогда для преодоления энергетического барьера F_{01} и возникновения ФП при конкретном R_{cr} требуется уменьшить величину за счет снижения положительного вклада $\alpha_0 (T_p - T_C) \bar{P}^2 / 2$ при уменьшении температуры

T_p ФП в частице. Убывание функции $T_p(\alpha_s)$ показано на рис. 1б для частиц разных размеров, где температура T_p ФП определялась численно из решения краевой задачи, как точка максимума свободной энергии $F(T_p) = F^{\max}$. Ранее, в работе [17], было установлено снижение температуры ФП при уменьшении размера двумерной решетки BaTiO₃.

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ВО ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Смещение температуры фазового перехода в наночастицах

Для исследования особенностей влияния внешнего электрического поля на ФП ($E_{ext} > 0$) необходимо решить неоднородное уравнение

$$-\kappa \nabla^2 P + \alpha P - \beta P^3 + \gamma P^5 = E_{ext}. \quad (14)$$

Получить решение уравнения (14) рассмотренным выше численно-аналитическим способом затруднительно ввиду сложности точного определения экстремумов P_2, P_3 свободной энергии $F_\infty(P)$. Зависимость $R_{cr}(T, E_{ext})$ можно найти численно методом конечных элементов из решения уравнения с граничным условием аналогично предыдущему случаю. Сонаправленное вектору поляризации $\vec{P}$ внешнее поле $\vec{E}_{ext}$ понижает свободную энергию F зародыша и уменьшает высоту энергетического барьера F_{01} между параэлектрической и СЭ фазами. Уменьшение критического радиуса R_{cr} зародыша при приложении к образцу электрического поля описывается смещением кривой $R_{cr}(T, E_{ext})$ вправо относительно $R_{cr}(T, 0)$, изображенной сплошной кривой на рис. 2а, где $P_g = P(T_g)$. Видно, что зародыш радиуса R_{cr} сможет образоваться при более высокой

температуре, зависящей от напряженности E_{ext} внешнего поля, как показано на рис. 2б. Можно заключить, что внешнее электрическое поле способно изменить род ФП в СЭ. Действительно, приложение к СЭ наночастице радиуса $R_p < R_{cr}$ электрического поля $\vec{E}_{ext}$ напряженностью выше определенного значения способно уменьшить критический радиус зародыша R_{cr} ниже R_p ($R_{cr} < R_p$), что приведет к ФП первого рода. По точкам пересечения функций $R_{cr}(T, E_{ext})$ с осью ординат (рис. 2а) можно определить полевую зависимость $R_{cr}^{\min}(T, E_{ext})$ (сплошная кривая на рис. 3а). На рис. 2б видно замедление роста функции $T_p(E_{ext})$ вблизи верхней границы гистерезиса T_g , связанное с необходимостью увеличения термодинамического стимула $-\vec{E}_{ext}\vec{P}$ для преодоления энергетического барьера F_{01} за счет роста напряженности E_{ext} . В монокристалле BaTiO₃ увеличение температуры T_p на 1.5 К наблюдалось экспериментально [18] при приложении электрического поля $E_{ext} = 5.4 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ вдоль направления [001].

При радиусе СЭ частицы $R_p = R_{cr}$ в силу изменения условий зародышеобразования (см. граничное условие) появляется дополнительная зависимость всех величин от параметра α_s . Так с ростом напряженности E_{ext} внешнего поля величина наименьшего критического радиуса $R_{cr}^{\min}$ зародыша уменьшается (рис. 3а), и выше некоторого порогового значения $E_{ext} = E_{ext}^*$ в частице меняется механизм ФП. Возрастание функции $E_{ext}(\alpha_s)$ (рис. 3б) связано с требованием усиления отрицательного вклада $-\vec{E}_{ext}\vec{P}$ в свободную энергию (1) для компенсации положительного вклада энергии неоднородности $\kappa(\nabla P)^2/2$ от увеличения параметра α_s на границе частицы (см. формулу (13)).

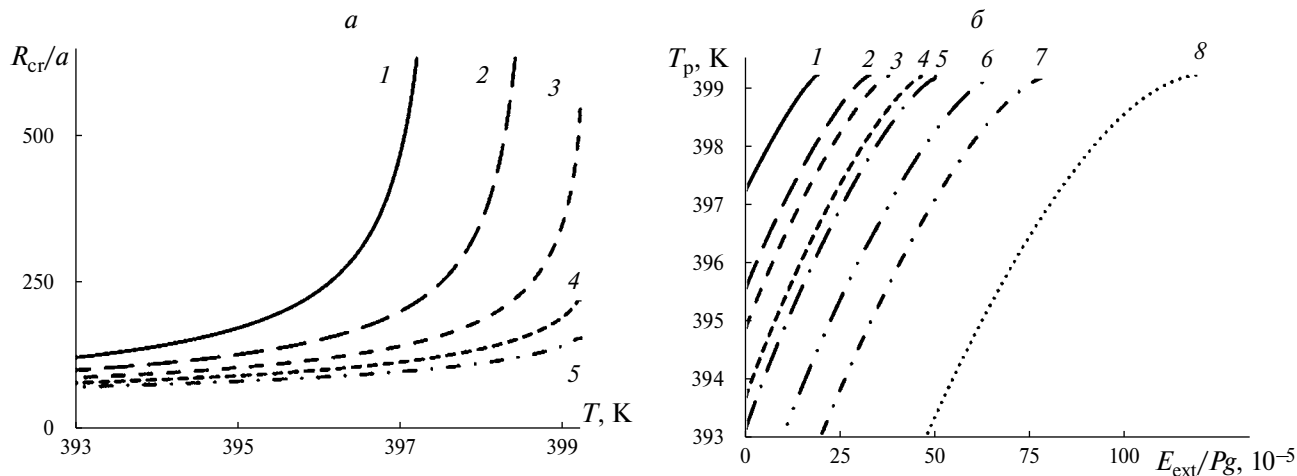


Рис. 2. Температурная зависимость критического радиуса R_{cr}/a зародыша при E_{ext}/P_g : 1 – 0; 2 – $1 \cdot 10^{-5}$; 3 – $2 \cdot 10^{-5}$; 4 – $3 \cdot 10^{-5}$; 5 – $4 \cdot 10^{-5}$ (а) и зависимость температуры T_p фазового перехода первого рода от напряженности внешнего электрического поля E_{ext}/P_g при R_{cr}/a : 1 – 1000; 2 – 300; 3 – 250; 4 – 200; 5 – 185; 6 – 150; 7 – 130; 8 – 100 (б).

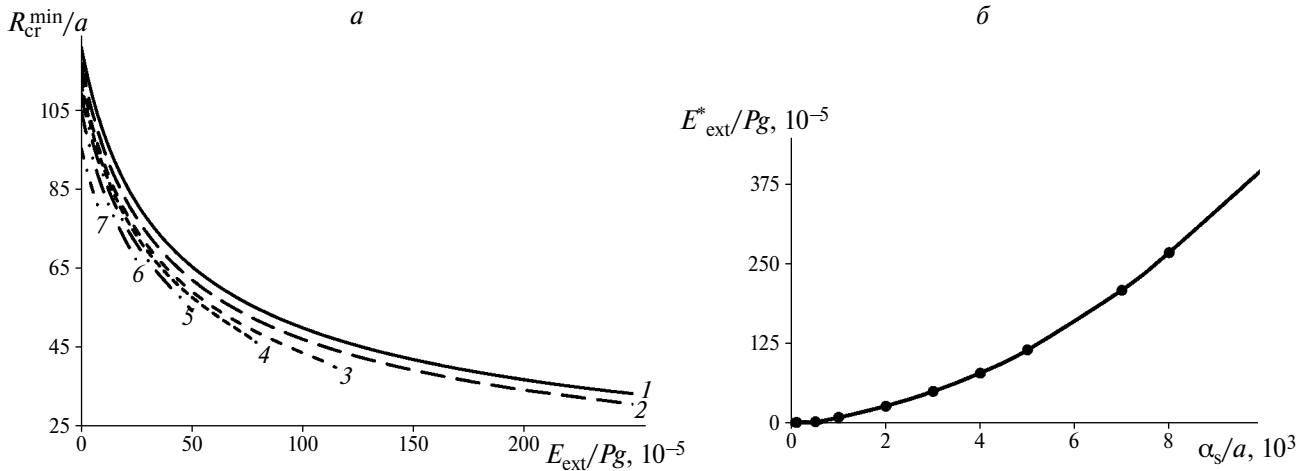


Рис. 3. Зависимости наименьшего критического размера зародыша R_{cr}^{min} от напряженности внешнего электрического поля E_{ext}/P_g при α_s/a : 1 – ∞ ; 2 – $1 \cdot 10^4$; 3 – $5 \cdot 10^3$; 4 – $4 \cdot 10^3$; 5 – $3 \cdot 10^3$; 6 – $2 \cdot 10^3$; 7 – $1 \cdot 10^3$ (а) и пороговой напряженности внешнего электрического поля E_{ext}^*/P_g от параметра α_s/a на границе частицы (б).

Изменение ширины температурного гистерезиса

Для исследования поведения ширины ΔT температурного гистерезиса ФП во внешнем электрическом поле вначале рассмотрим случай однородного распределения поляризации в образце. В отсутствие внешнего поля ($E_{ext} = 0$) ширина $\Delta T = T_g - T_p$ для BaTiO_3 составляет ≈ 6.24 К. При включении поля ($E_{ext} > 0$) вдоль вектора поляризации нижняя T_{g1} и верхняя T_{g2} границы гистерезиса смещаются вверх по температуре пропорционально напряженности поля. Каждая из них отвечает условию появления (исчезновения) энергетического барьера F_0 для осуществления ФП первого рода и определяет предельный случай слияния экстремумов и перегиба функции $F(P)$ для точек P_{g1} и P_{g2} . Следовательно, для нахождения положений T_{g1} и T_{g2} , определяющих ширину гистерезиса ΔT , требуется решить систему нелинейных уравнений

$$\begin{cases} \frac{\partial F}{\partial P} = \alpha P - \beta P^3 + \gamma P^5 - E_{ext} = 0, \\ \frac{\partial^2 F}{\partial P^2} = \alpha - 3\beta P^2 + 5\gamma P^4 = 0 \end{cases} \quad (15)$$

относительно неизвестных (T_{g1}, P_{g1}) и (T_{g2}, P_{g2}) . Результаты численно-аналитического решения системы показаны сплошной кривой на рис. 4а, откуда видно уменьшение ширины ΔT с ростом напряженности E_{ext} вплоть до полного подавления гистерезиса при некоторой напряженности поля ($E_{ext} \approx 36 \cdot 10^{-5} P_g$). Уменьшение ширины ΔT гистерезиса вплоть до его исчезновения при приложении электрического поля вдоль направления [001] к монокристаллам BaTiO_3 наблюдалось экспериментально в работе [18] и определялось методом молекулярной динамики в работе [19]. Убывание

функции $\Delta T(E_{ext})$ связано с меньшей скоростью роста $\partial T_{g2}/\partial E_{ext}$ верхней границы гистерезиса по сравнению со скоростью роста $\partial T_{g1}/\partial E_{ext}$ нижней границы и определяется природой материала.

Для учета влияния неоднородного распределения поляризации на ширину температурного гистерезиса добавим в правую часть первого уравнения системы (15) слагаемое $\kappa \nabla^2 P$. Тогда при бесконечно малом нагреве dT образца от температуры $T = T_{g2} - dT$ до температуры T_{g2} поляризация уменьшится на малую величину dP от значения $P = P_{g2} + dP$ до P_{g2} . При этом должны выполняться оба уравнения системы и граничное условие. Первое из них после подстановки значения (T, P) запишется в виде

$$\alpha_0 (T_{g2} - dT - T_C) (P_{g2} + dP) - \beta (P_{g2} + dP)^3 + \gamma (P_{g2} + dP)^5 - E_{ext} = \kappa \nabla^2 P \quad (16)$$

и после упрощения с учетом малости dP принимает вид

$$\kappa \nabla^2 P + \alpha_0 (T_{g2} - T) P = 0. \quad (17)$$

В итоге получаем краевую задачу (17), (3) на собственные значения $\alpha_i^{(2)}, i=1, 2, \dots$, зависящие от критического размера R_{cr} зародыша, наименьшее из которых $\alpha_1^{(2)}$ определяет верхнюю границу гистерезиса:

$$T_{g2}^* = T_{g2} - \frac{\alpha_1^{(2)}}{\alpha_0}. \quad (18)$$

Аналогичным образом, рассматривая охлаждение от температуры $T = T_{g1} + dT$ до температуры T_{g1} , приходим к уравнению

$$\kappa \nabla^2 P - \alpha_0 (T - T_{g1}) P = 0, \quad (19)$$

образующему краевую задачу (19), (3) с совпадающими из задачи (17), (3) собственными значениями $\alpha_i^{(1)} = \alpha_i^{(2)}$, $i = 1, 2, \dots$, наименьшее из которых $\alpha_1^{(1)}$ определяет нижнюю границу гистерезиса:

$$T_{g1}^* = T_{g1} + \frac{\alpha_1^{(1)}}{\alpha_0}. \quad (20)$$

Используя выражения (18), (20), находим ширину температурного гистерезиса:

$$\Delta T = T_{g2}^* - T_{g1}^* = (T_{g2} - T_{g1}) - 2 \frac{\alpha_1^{(1)}}{\alpha_0}. \quad (21)$$

Из формулы (21) видно, что учет неоднородного распределения в зародыше поляризации уменьшает ширину ΔT гистерезиса относительно ее исходного значения $T_{g2} - T_{g1}$ на величину $2\alpha_1^{(1)}/\alpha_0$, зависящую от размера R_{cr} зародыша. С уменьшением R_{cr} растет собственное значение $\alpha_1^{(1)}$ и уменьшается ширина ΔT гистерезиса. На рис. 4а показаны полевые зависимости $\Delta T(E_{ext})$ для зародышей разного радиуса, откуда видно, что при некотором критическом значении внешнего поля E_{ext}^{cr} метастабильные состояния исчезают ($\Delta T \rightarrow 0$) и меняется механизм ФП: в точке перехода исходная фаза теряет устойчивость как при ФП второго рода. Зависимость E_{ext}^{cr} от R_{cr} , найденная из уравнения $\Delta T(E_{ext}) = 0$, показана сплошной кривой на рис. 4б.

В предельном случае $R_p = R_{cr}$ с ростом параметра α_s повышается жесткость системы частица — окружение и ширина ΔT уменьшается, понижая значение E_{ext}^{cr} (рис. 4б). В случае граничного условия Неймана ($\alpha_s = 0$) распределение поляризации по объему частицы однородно, поэтому E_{ext}^{cr} не зависит от ее размера (горизонтальная прямая на рис. 4б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фазовые переходы первого рода происходят в материале при наличии термодинамического стимула по механизму зародышеобразования. С кинетикой этого процесса, в конечном счете, связываются возможные размерные эффекты в СЭ и других материалах с ФП первого рода.

Рост новой фазы в образце начинается с момента образования зародыша критического размера R_{cr} , способного к самопроизвольному росту. Расчет R_{cr} на основе кусочно-параболической аппроксимации свободной энергии, а также численными методами показывает сильную зависимость R_{cr} от переохлаждения $T - T_0$. ФП в частице будет происходить в точке $T_p < T_0$ при условии $R_p > R_{cr}$. Смещение температуры ФП в область низких температур в малых частицах, по-видимому, наиболее просто экспериментально наблюдаемый размерный эффект. Если условие $R_{cr} > R_p$ выполняется вплоть до исчезновения метастабильных состояний при $T = T_C$, то возможно изменение механизма ФП с зародышеобразования на механизм потери устойчивости, что можно интерпретировать как изменение рода ФП.

Во внешнем электрическом поле изменяется свободная энергия системы. При этом меняются условия образования зародыша критического размера R_{cr} СЭ фазы при охлаждении образца и парафазы при нагревании образца. В первом случае это приводит к повышению температуры ФП и ее понижению во втором. Совместно эти два эффекта обуславливают зависимость ширины $\Delta T = T_{g2}^* - T_{g1}^*$ температурного гистерезиса от напряженности внешнего электрического поля, уменьшающейся с его ростом. В случае малых частиц ширина ΔT также является функцией их размера R_p . Зависеть от размера частицы будет и пороговое значение напряженности внешнего электрического поля E_{ext}^{cr} , способное подавить гистерезис. В этом случае возможна смена механизма ФП, если

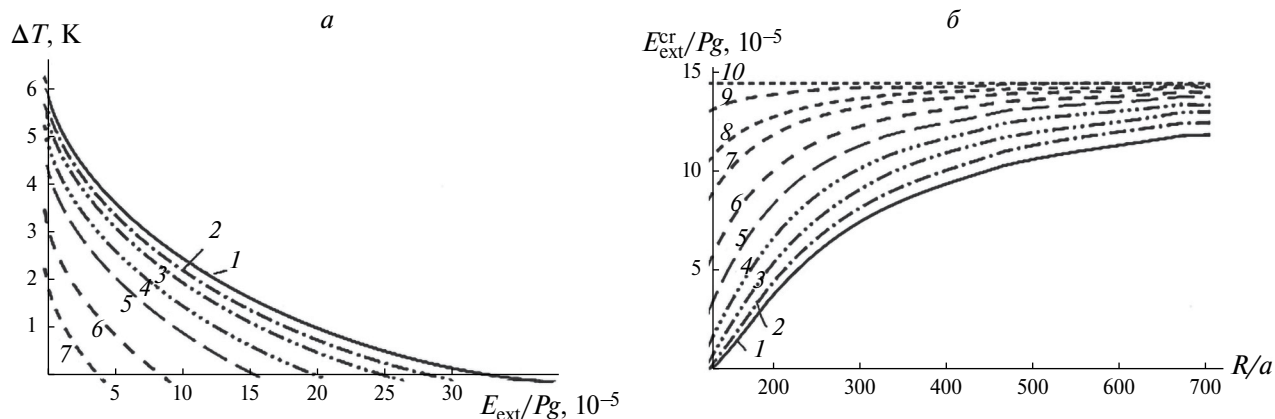


Рис. 4. Зависимости ширины ΔT температурного гистерезиса от напряженности внешнего электрического поля E_{ext}/P_g для $\alpha_s \rightarrow \infty$ при R_{cr}/a : 1 — ∞ ; 2 — 667; 3 — 467; 4 — 333; 5 — 267; 6 — 200; 7 — 167 (а) и напряженности критического поля E_{ext}^{cr}/P_g от радиуса частицы R_p/a для α_s/a : 1 — ∞ ; 2 — $5 \cdot 10^3$; 3 — $2 \cdot 10^3$; 4 — $1 \cdot 10^3$; 5 — 500; 6 — 250; 7 — 100; 8 — 50; 9 — 10; 10 — 0 (б).

электрическое поле превысит определенное значение, зависящее от размера частицы.

Очевидно, закономерности проявления размерных эффектов будут наблюдаться в процессах переключения поляризации и намагниченности в СЭ и ферромагнетиках. Так в работе [20] отмечено, что экспериментальные факты по процессам переключения поляризации в СЭ под действием внешнего электрического поля объясняются, если процесс переключения рассматривать как ФП первого рода. Другим внешним фактором, изменяющим ширину ΔT гистерезиса ФП, являются механические напряжения. Для монокристалла BaTiO_3 экспериментально установлено [21], что при приложении перпендикулярно вектору P сжимающих напряжений ширина ΔT увеличивается. В реальных кристаллах может повышаться температура T_p ФП и уменьшаться ширина ΔT под действием электрических полей от заряженных дефектов, что было выявлено методом молекулярной динамики при увеличении концентрации дефектов и напряженности их электрических полей в монокристалле BaTiO_3 [22].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чандра П., Литтлвуд П.Б. // В кн.: Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд. М.: Лаборатория знаний, 2020. 443 с.
2. Глинчук М.Д., Рагуля А.В. Наноферроики. Киев: Наукова думка, 2010. 313 с.
3. Нечаев В.Н., Шуба А.В. Размерные эффекты в фазовых переходах и физических свойствах ферроиков: монография. М.: ИНФРА-М, 2023. 384 с.
4. Нечаев В.Н., Шуба А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 9. С. 1229; Nechaev V.N., Shuba A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 9. P. 1270.
5. Привороцкий И.А. // Письма в ЖЭТФ. 1971. Т. 14. № 11. С. 613; Privorotskii I.A. // JETP Lett. 1971. V. 14. No. 12. P. 429.
6. Привороцкий И.А. // ЖЭТФ. 1972. Т. 62. № 3. С. 1185; Privorotskii I.A. // JETP. 1972. V. 35. No. 3. P. 625.
7. Змиевская Г.И. // ФТТ. 2020. Т. 62. № 1. С. 40; Zmievskaya G.I. // Phys. Solid State. 2020. V. 62. No. 1. P. 42.
8. Debenedetti P.G. Metastable liquids: concepts and principles. Princeton: Princeton University Press, 1996. 411 p.
9. Vehkamäki H. Classical nucleation theory in multi-component systems. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2006. 175 p.
10. Ермаков Г.В., Липнягов Е.В., Перминов С.А. // Теплофиз. и аэромех. 2012. Т. 19. № 6. С. 769; Ermakov G.V., Lipnyagov E.V., Perminov S.A. // Thermophys. Aeromech. V. 19. No. 4. P. 667.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 8. Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит, 2005. 656 с.
12. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы М.: Наука, 1986. 205 с.
13. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Физматлит, 2002. 616 с.
14. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Рига: Зинатие, 1971. 227 с.
15. Beskrovny A., Golosovsky I., Fokin A. et al. // Appl. Phys. A. 2002. V. 74. Art. No. S1001.
16. Нечаев В.Н., Шуба А.В. // СУИТ. 2009. Т. 37. № 3.2. С. 271.
17. Fang C. // Phys. Stat. Sol. B. 2014. V. 251. No. 8. P. 1619.
18. Novak N., Pirc R., Kutnjak Z. // Ferroelectrics. 2014. V. 469. P. 61.
19. Marathe M., Renggli D., Sanlialp M. et al. // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. Art. No. 014102.
20. Shur V.Ya., Rumyantsev E.I. // Ferroelectrics. 1993. V. 142. P. 1.
21. Schader F.H., Aulbach E., Webber K.G., Rosetti Jr. G.A. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. Art. No. 174103.
22. Grünebohm A., Nishimatsu T. // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. Art. No. 134101.

On the features of the first order phase transition in nanosized ferroelectrics

V. N. Nechaev¹, A. V. Shuba^{1,*}

¹ Military Educational and Scientific Centre of the Air Force N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy (Voronezh) of the Ministry of Defense of the Russian Federation, Voronezh, 394064, Russia

* e-mail: shandvit@rambler.ru

An estimate of the nucleus critical size and the phase transition temperature in nanosized ferroelectrics with a first order phase transition is given. The influence of the external electric field strength on the nucleus critical size and the phase transition temperature and the temperature hysteresis width was determined.

Keywords: the first order phase transition, the critical nucleus size of polarization, the external electric field strength, the temperature hysteresis width