Физика низких температур, 1996, т. 22, № 10, с. 1132–1136

Ферроэластические фазовые переходы в кристаллах конечных размеров

Н. М. Лавриненко

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,
Украина, 340114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72
E-mail:lavr@host.dipt.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 16 апреля 1996 г., после переработки 20 июня 1996 г.

Изучается зависимость величины корреляционного радиуса параметра порядка от толщины пластины при ферроэластических фазовых переходах. Показано, что стрикционная связь параметра порядка с деформацией решетки при определенных условиях приводит вместо однородной фазы в точке перехода к появлению пространственно модулированной в плоскости пластины структуры, волновой вектор которой зависит как от величины константы взаимодействия параметра порядка с упругой деформацией, так и от толщины пластины.

Вивчається залежність величини кореляційного радіуса параметра порядку від товщини пластини при фероеластичних фазових переходах. Виявлено, що стрикційний зв'язок параметра порядку з деформацією гратки при деяких умовах приводить замість однорідної фази в точці переходу до появи просторово модульованої в площині пластини структури, хвильовий вектор якої залежить як від величини константи взаємодії параметра порядку з пружними деформаціями, так і від товщини пластини.

Ферроэластические фазовые переходы составляют весьма большой класс магнитных и структурных фазовых переходов в твердых телах. С точки зрения теории симметрии ферроэластическим называется такой фазовый переход, параметр порядка которого линейно связан с макроскопическими деформациями кристаллической решетки. Хорошо известно, что при ферроэластическом фазовом переходе энергия длинноволновых флуктуаций параметра порядка является неаналитической функцией волнового вектора: при $\mathbf{k} \to 0$ щель в спектре аномальных флуктуаций зависит от направления $\mathbf{n} = \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$ [1–8]. Кроме того, если $\mathbf{n}$ не совпадает с некоторыми выделенными направлениями, то в самой критической точке щель остается конечной. То, что при ферроэластических фазовых переходах критические флуктуации могут существовать не при любых направлениях $\mathbf{n}$, обусловлено эффектом подавления аномальных флуктуаций дальнодействующими упругими взаимодействиями, на что впервые было обращено внимание в [9].

Средний квадрат $\mathbf{k}$-й компоненты Фурье флуктуаций параметра порядка при ферроэластическом фазовом переходе определяется известной формулой [5]

$$\langle|\varphi(\mathbf{k})|^2\rangle = T/V(A + \beta k^2 + \delta A(\mathbf{n})) \ . \qquad (1)$$

Здесь V — объем кристалла; $A = A'\tau$, $\tau = (T - T_{c0})/T_{c0}$, T_{c0} — температура перехода в не взаимодействующей с деформациями решетки системе; β — константа неоднородного обмена; величина $\delta A(\mathbf{n})$ зависит от углов, определяющих направление волнового вектора $\mathbf{k}$ в сферической системе координат. При $\mathbf{k} \to 0$ наибольшие значения величина $\langle|\varphi(\mathbf{k})|^2\rangle$ принимает, когда вектор $\mathbf{n}$ направлен в некоторых выделенных симметричных направлениях. Знаменатель при этом впервые обращается в нуль в точке фазового перехода $A_c = A'\tau_c$ (хотя в кристаллах достаточно больших размеров кристаллическая решетка не участвует в однородных колебаниях внутренних степеней свободы, но конечная упругая податливость влияет на температуру ферроэластического фазового перехода, уменьшая область устойчивости симметричной фазы). Корреляционный радиус r_c, достигнув конечного значения, определяемого билинейной связью параметра порядка с деформацией решетки, перестает расти, что приводит к подавлению длинноволновых флуктуаций с $k < r_c^{-1}$.

Выражение (1) получено для случая, когда объем кристалла достаточно велик, так что можно не учитывать граничные условия на поверхности кристалла. Если же ферроэластический фазовый переход происходит в пластине конечных размеров,

© Н. М. Лавриненко, 1996

то возникает вопрос о характере зависимости величины корреляционного радиуса от толщины пластины. Изучению этого вопроса и посвящена настоящая работа.

Рассмотрим плоскопараллельную пластину, в которой в симметричной фазе существует линейная связь между параметром порядка φ и упругой деформацией u_{xy}. Поскольку в точке фазового перехода возрастают лишь длинноволновые флуктуации характерного параметра, гамильтониан системы можно записать в приближении сплошной среды. Полный гамильтониан содержит вклад поля упорядочения, энергию упругой деформации и энергию взаимодействия:

$$H = \int d^3x \left\{ \frac{1}{2} A\varphi^2 + \frac{1}{4} B\varphi^4 + \frac{1}{2}\beta(\nabla\varphi)^2 + \Lambda\varphi u_{xy} + \frac{1}{2}(\lambda + 2\mu)(u_{xx}^2 + u_{yy}^2 + u_{zz}^2) + \right.$$
$$\left. + \lambda u_{zz}(u_{xx} + u_{yy}) + \lambda u_{xx}u_{yy} + 2\mu(u_{xy}^2 + u_{xz}^2 + u_{yz}^2) \right\} . \qquad (2)$$

Мы пренебрегли анизотропией упругих свойств кристалла, учтя ее только в стрикционной энергии, поэтому X и Y — вполне определенные кристаллографические направления. Пусть упругий слой с плоскопараллельными границами имеет толщину $2h$, а его границы $z = \pm h$ (т.е. нормаль к пластине $\vec{\nu}$ направлена вдоль оси Z, в направлениях X и Y кристалл не ограничен). Рассмотрим свободные граничные условия на поверхности пластины:

$$\sigma_{ik}\nu_k\big|_{z=\pm h} = 0 \ , \quad (i, k = x, y, z) \qquad (3)$$

или, выражая компоненты тензора напряжений $\sigma_{ik} = \partial H/\partial u_{ik}$ через тензор деформаций $u_{ik} = (\partial u_i/\partial x_k + \partial u_k/\partial x_i)/2$,

$$u_{xz} = u_{yz} = 0 \ , \ (\lambda + 2\mu)u_{zz} + \lambda(u_{xx} + u_{yy}) = 0$$
$$\text{при} \quad z = \pm h \ . \qquad (4)$$

Решение уравнений равновесия для параметра порядка φ и упругих деформаций имеет такой же вид, как и в безграничной среде [10]:

$$\overset{0}{u}_{xy} = -\Lambda\overset{0}{\varphi}/4\mu, \ \overset{0}{\varphi}^2 = -A^*/B, \ A^* = A - \Lambda^2/4\mu < 0,$$
$$\overset{0}{u}_{ik} = 0 \quad (\text{кроме } \overset{0}{u}_{xy}) \qquad (5)$$

и автоматически удовлетворяет граничным условиям (4). Точка ферроэластического фазового перехода определяется соотношением

$$A_c = A'\tau_c = \Lambda^2/4\mu \ , \ \tau = (T - T_{c0})/T_{c0} \qquad (6)$$

(T_{c0} — температура перехода при $u_{xy} = 0$).

Вычислим среднеквадратичную флуктуацию параметра порядка φ. Будем рассматривать для определенности флуктуации в симметричной фазе $\overset{0}{\varphi} = 0$. Поскольку гамильтониан H (2) квадратичен по смещениям $\mathbf{u}$, в термодинамическом потенциале Гиббса можно выполнить суммирование по $\mathbf{u}$ при заданном $\varphi(\mathbf{x})$ и свободных граничных условиях (4). Если флуктуирующие величины соответствуют плоским синусоидальным волнам в плоскости пластины, то

$$u_i(x, y, z) = u_i(k_1, k_2, z)\, e^{i(k_1x + k_2y)} \ ,$$
$$(i = x, y, z) \ ,$$
$$\varphi(x, y, z) = \varphi(k_1, k_2, z)\, e^{i(k_1x + k_2y)} \ , \qquad (7)$$
$$k^2 = k_1^2 + k_2^2 \ ,$$

а граничные условия (4) принимают вид

$$u_x' = -ik_1u_z \ , \quad u_y' = -ik_2u_z \ ,$$
$$u_z' = -\frac{\lambda}{\lambda + 2\mu}\left(ik_1u_x + ik_2u_y\right) \ , \qquad (8)$$

где штрихом здесь и далее обозначается дифференцирование по нормальной к пластине координате z: $u_i' = \partial u_i/\partial z$ $(i = x, y, z)$.

При вычислении вероятности флуктуации с заданными значениями надо рассмотреть наиболее полное равновесие, возможное при заданных значениях, т.е. надо найти наименьшую величину термодинамического потенциала при заданных граничных условиях (8). Очевидно, что это условие выполняется, если флуктуации в пластине равновесны. Движение упругой подсистемы тесно связано со смещениями на поверхности тела, причем можно считать

$$\partial\sigma_{ik}/\partial x_k = 0 \qquad (9)$$

со свободными граничными условиями (8), т.е. упругая подсистема успевает подстроиться под колебания параметра порядка, поскольку период колебаний параметра порядка значительно превышает характерное время распространения упругих возмущений в системе, а граница кристалла является

свободной. Причем объемные уравнения равновесия должны быть справедливыми всюду в объеме вплоть до границ, в противном случае флуктуации физических величин не будут равновесными. Пусть флуктуации поля упорядочения удовлетворяют граничному условию вида $\varphi'|_{z=\pm h} = 0$, что соответствует свободным «моментам» параметра порядка на поверхности пластины. Тогда из объемных уравнений равновесия (9) и граничных условий (8) получим два возможных решения.

1. Первое решение имеет вид симметричных упругих нормальных мод:

$$
\begin{gathered}
u_x(z) = u_x(-z)\,, \quad u_y(z) = u_y(-z)\,, \quad u_z(z) = -u_z(-z)\,, \\
u_x = \frac{1}{2\Delta}\Lambda i k_2 \varphi_0 \cos\alpha z \left[\left(\alpha^2 + k^2\right)(\lambda + 2\mu) + 2(\lambda + \mu)\left(k_2^2 - k_1^2\right)\right], \\
u_y = \frac{1}{2\Delta}\Lambda i k_1 \varphi_0 \cos\alpha z \left[\left(\alpha^2 + k^2\right)(\lambda + 2\mu) - 2(\lambda + \mu)\left(k_2^2 - k_1^2\right)\right], \\
u_z = \Lambda \frac{1}{\alpha\Delta} k_1 k_2 \varphi_0 \sin\alpha z\, \lambda(\alpha^2 + k^2)\,, \quad \varphi(k_1, k_2, z) = \varphi_0(k_1, k_2)\cos\alpha z\,.
\end{gathered}
\tag{10}
$$

Здесь параметр α определяется соотношением

$$
\sin\alpha h = 0\,, \tag{11}
$$

а величина Δ дается формулой

$$
\Delta = \mu(\alpha^2 + k^2)\left[(\alpha^2 + k^2)(\lambda + 2\mu) + 2(\lambda + \mu)k^2\right]. \tag{12}
$$

Выражения для u_i и φ содержат один и тот же множитель $\exp i(k_1 x + k_2 y)$, которым для сокращения записи пренебрегаем. Подставляя (10)–(12) в (2) и интегрируя по координате z в пределах от $-h$ до $+h$, с учетом граничного условия (11) получаем соответствующее слагаемое H_{kn} в полном гамильтониане H:

$$
\begin{aligned}
H_{kn} = \frac{1}{2}|\varphi_0|^2 \Bigg\{ & A + \beta(\alpha^2 + k^2) - \frac{\Lambda^2 k^2}{4\mu(\alpha^2 + k^2)} + \\
& + \frac{\Lambda^2 k_1^2 k_2^2}{\Delta^2}\mu(\alpha^2 + k^2)\left[(\lambda + 2\mu)^2(\alpha^2 + k^2) + 4(\lambda + \mu)^2 k^2 + \lambda^2(\alpha^2 + k^2)k^2\alpha^{-2}\right]\Bigg\}.
\end{aligned}
\tag{13}
$$

Это слагаемое определяется ориентацией волнового вектора k в плоскости пластины. Наибольшее значение средний квадрат k-й компоненты Фурье флуктуации параметра порядка принимает, когда волновой вектор направлен по оси X или Y. Поскольку направления X и Y равноправны в силу симметрии задачи, положим $k_1 = k$, $k_2 = 0$. Легко найти, что в этом случае H_{kn} в (13) имеет минимальное значение при двух значениях волнового вектора k. Первое ($k = 0$) устойчиво для всех флуктуационных мод с номерами n, для которых

$$
\alpha_n^2 > k_\infty^2 = \Lambda^2/4\mu\beta\,, \tag{14}
$$

где k_∞ — обратный корреляционный радиус в безграничном кристалле. В этом случае H_{kn} принимает вид

$$
H_{kn} = \frac{1}{2}|\varphi_0|^2 \left\{ A^* + \beta(\alpha_n^2 + k_\infty^2) + \beta k^2 \frac{\alpha_n^2 - k_\infty^2}{\alpha_n^2} \right\}. \tag{15}
$$

При приближении к точке фазового перехода $A^* \to 0$ наиболее сильно флуктуируют моды с волновыми векторами

$$
k^2 \geq \left\{ A^* + \beta(\alpha^2 + k_\infty^2) \right\} \frac{\alpha_n^2}{\beta(\alpha_n^2 - k_\infty^2)} \underset{A^* \to 0}{\to} \alpha_n^2 \frac{\alpha_n^2 + k_\infty^2}{\alpha_n^2 - k_\infty^2}. \tag{16}
$$

Из (15), (16) следует, что каждая флуктуационная мода имеет свой вполне определенный корреляционный радиус, меньший корреляционного радиуса в безграничном кристалле. Среднеквадратичная флуктуация $\langle|\varphi_0|^2\rangle$ конечна для всех мод.

Для флуктуационных мод $\alpha_n < k_\infty$ возникает модулированная в плоскости структура с волновым вектором

$$k_0 = \left\{\alpha_n(k_\infty - \alpha_n)\right\}^{1/2} , \qquad (17)$$

зависящим как от константы взаимодействия параметра порядка с упругими деформациями Λ, так и от толщины пластины h. Причем при $\alpha_n \ll k_\infty$ степень неоднородности вдоль пластины больше степени неоднородности вдоль нормали к пластине: $k_0^2 \sim \alpha_n k_\infty$. При фиксированной толщине пластины можно найти максимальный номер флуктуационной моды

$$n < n_{\max} = [\,(k_\infty h)/\pi]$$

([...] — целая часть числа ...), ниже которого возникает модулированная структура, или при определенном n оценить требуемую толщину пластины $h > \pi n/k_\infty$. Таким образом, учет граничных условий приводит к тому, что в точке перехода для $\alpha_n < k_\infty$ возникает не однородная фаза, а фаза с пространственно модулированным параметром порядка, характеризуемая конечным значением волнового вектора k_0 (17). Энергия системы при $k = 0$ всегда больше энергии при k_0 на величину $\beta(k_\infty - \alpha_n)^2 > 0$. При $\alpha_n = k_\infty$ в (13) необходимо учитывать более высокие степени разложения.

2. В отличие от решения (10), во втором случае каждая флуктуационная мода характеризуется определенным значением как параметра α_n, так и модуля волнового вектора **k** в плоскости пластины:

$$\alpha^2 = \frac{\lambda k^2}{\lambda + 2\mu} , \quad \sin \alpha h = 0 . \qquad (18)$$

Смещения в этом случае имеют более сложный вид:

$$u_x = \Lambda\varphi_0 \cos \alpha z \frac{ik_2^3}{k^4 E_{\text{ef}}} - \frac{ik_1}{\alpha} C \sin \alpha z ,$$

$$u_y = \Lambda\varphi_0 \cos \alpha z \frac{ik_1^3}{k^4 E_{\text{ef}}} - \frac{ik_2}{\alpha} C \sin \alpha z , \qquad (19)$$

$$u_z = C \cos \alpha z + \Lambda\varphi_0 \sin \alpha z \frac{k_1 k_2 \lambda}{4\mu(\lambda + \mu)\alpha k^2}$$

($E_{\text{ef}} = [4\mu(\lambda + \mu)]/(\lambda + 2\mu)$ — эффективный модуль Юнга) и существенно зависят от направления распространения флуктуационной волны в плоскости пластины и величины параметра α_n. Подставляя (19) в (2) и интегрируя по координате z, получаем искомое значение n-й компоненты гамильтониана флуктуирующего поля φ в симметричной фазе. Поскольку экстремальными могут оказаться только симметричные направления, положим $k_1 = k$, $k_2 = 0$, тогда

$$H_n = \frac{1}{2}|\varphi_0|^2 \left\{A^* + \beta \frac{2(\lambda + \mu)}{\lambda + 2\mu} k_n^2 + \frac{\Lambda^2 \lambda}{8\mu(\lambda + \mu)}\right\} . \qquad (20)$$

Мы видим, что при приближении к критической точке наиболее сильно возрастают флуктуации параметра порядка с волновыми векторами

$$k_n^2 \geq k_c^2 = k_\infty^2 \frac{\lambda\mu}{(\lambda + \mu)E_{\text{ef}}} .$$

При $n < n_c$ флуктуации параметра порядка подавлены стрикцией. Среднеквадратичная флуктуация параметра порядка $\langle|\varphi_0|^2\rangle$ конечна для всех мод. Заметим, что выражение (20) совпадает с (13), если α определяется формулами (18).

Таким образом, если в системе происходит ферроэластический фазовый переход, то для пластины конечных размеров, в отличие от безграничного образца, нет направлений волновых векторов, для которых существуют аномальные флуктуации параметра порядка, а следовательно, нет соответствующих им смягчающихся мод [12]. Термодинамический потенциал и все его производные по температуре остаются конечными и непрерывными при приближении к критической точке $A^* \to 0$ как со стороны симметричной, так и дисимметричной фаз. Теория Ландау вполне адекватно описывает такой фазовый переход. Учет граничных условий привел к сильному уменьшению фазового объема, связанного с аномальными флуктуациями.

Кроме того, если волновой вектор в плоскости направлен вдоль одного из двух симметричных направлений X или Y, для флуктуационных мод с $\alpha_n < k_\infty$ однородное состояние становится неустойчивым и в результате фазового перехода возникает фаза с модулированным в плоскости параметром порядка, характеризуемая конечным значением волнового вектора k_0. Значение k_0 определяется величиной константы взаимодействия параметра порядка с деформацией решетки Λ и толщиной

пластины $k_0^2 = \alpha_n(k_\infty - \alpha_n)$. Если константа Λ мала, как это обычно и бывает, то период возникающей сверхструктуры велик по сравнению с межатомным расстоянием. Интересна аналогия с ситуацией, рассмотренной в [13,14]. Оказывается, что если на поверхности кристалла происходит двумерный ферроэластический фазовый переход, то из-за стрикционной связи параметра порядка с деформациями в объеме кристалла в точке перехода вместо однородной фазы возникает фаза с пространственно модулированным параметром порядка с волновым вектором $k_0 \sim k_\infty$.

Интересно также отметить, что если с параметром порядка φ линейно связаны не сдвиговые деформации в плоскости u_{xy}, а деформации вида u_{xz}, то в этой же геометрии единственным решением, удовлетворяющим свободным упругим граничным условиям (3) и свободным моментам на поверхности пластины $\varphi'|_{z=\pm h} = 0$, будет

$$u_x = \Lambda\varphi_0 \sin(\alpha z)\left((\lambda + 2\mu)\alpha^2 - \lambda k_2^2\right)\Delta_1^{-1},$$

$$u_y = \Lambda\varphi_0 \sin(\alpha z)\, k_1 k_2 \lambda \Delta_1^{-1},$$

$$u_z = \Lambda\varphi_0 \cos(\alpha z)\, i k_1 \alpha\lambda\Delta_1^{-1},$$

$$\varphi(k_1, k_2, z) = \varphi_0(k_1, k_2)\cos(\alpha z),$$

где $\Delta_1 = 2\mu\alpha\{\lambda k^2 - (\lambda + 2\mu)\alpha^2\}$, а параметр α находится из соотношения $\sin(\alpha h) = 0$. Из (2), (21) получим для симметричного направления $k_1 = k$, $k_2 = 0$ следующее выражение для слагаемого H_{kn}:

$$H_{kn} = \frac{1}{2}|\varphi_0|^2 \times$$

$$\times\left\{A^* + \beta\left[k^2 + \alpha_n^2 + \frac{4k_\infty^2\alpha_n^2 k^2(\lambda+\mu)(\lambda+2\mu)}{[\lambda k^2 - (\lambda+2\mu)\alpha_n^2]^2}\right]\right\}. \quad (22)$$

Так же, как и гамильтониан (13), выражение (22) имеет два минимума. Первый при $k = 0$:

$$H_{kn} = \frac{1}{2}|\varphi_0|^2\left\{A^* + \beta\left(k^2 + \alpha_n^2 + \frac{4k_\infty^2(\lambda+\mu)}{\alpha_n^2(\lambda+2\mu)}k^2\right)\right\}.$$

Среднеквадратичная флуктуация параметра порядка $\langle|\varphi_0|^2\rangle$ конечна в точке фазового перехода.

Второй минимум находится из кубического уравнения

$$1 - 4k_\infty^2\alpha_n^2(\lambda+\mu)(\lambda+2\mu)\frac{\lambda k_0^2 + (\lambda+2\mu)\alpha_n^2}{[\lambda k_0^2 - (\lambda+2\mu)\alpha_n^2]^3} = 0,$$

$$\lambda k_0^2 - (\lambda+2\mu)\alpha_n^2 > 0$$

и свидетельствует о возникновении в плоскости модулированной структуры с волновым вектором k_0. В направлении Y ($k_1 = 0$, $k_2 = k$) модулированная структура не возникает.

1. R. Folk, H. Iro, and F. Shwable, *Phys. Rev.* **57A**, 112 (1976).
2. Д. Е. Хмельницкий, *ФТТ* **16**, 3188 (1974).
3. F. Shwable, *J. Statist. Phys.* **39**, 719 (1985).
4. J. Villain, *Solid State Commun.* **8**, 295 (1970).
5. А. П. Леванюк, А. А. Собянин, *Письма в ЖЭТФ* **11**, 540 (1970).
6. А. П. Леванюк, Б. А. Струков, *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах*, Наука, Москва (1983).
7. R. A. Cowley, *Phys. Rev.* **B13**, 4877 (1976).
8. И. М. Витебский, А. С. Зельцер, Н. М. Лавриненко, *УФЖ* **33**, 892 (1988).
9. М. А. Кривоглазов, *ФТТ* **5**, 3439 (1963).
10. Е. А. Туров, В. Г. Шавров, *ФТТ* **7**, 217 (1965).
11. Л. М. Бреховских, В. В. Гончаров, *Введение в механику сплошных сред*, Наука, Москва (1982).
12. V. B. Bar'yakhtar, I. M. Vitebskii, N. M. Lavrinenko, and V. L. Sobolev, *J. Phys.: Cond. Matt.* **2**, 2579 (1990).
13. А. Ф. Андреев, *Письма в ЖЭТФ* **32**, 654 (1980).
14. Н. М. Лавриненко, *УФЖ* **41**, 60 (1996).

Ferroelastic phase transitions in restricted crystals

N. M. Lavrinenko

Dependence of the value of the order parameter correlations radius on the crystal thickness in ferroelastic phase transitions is studied. It is shown that under certain conditions the striction coupling of the order parameter with lattice distortions can cause the spatially modulated structure to appear in the crystal, instead of homogeneous phase at a transition point, whose wave vector depends both on the constant of interaction between the order parameter and the elastic deformations as well as on the crystal plate thickness.