

# Кинетика переключения в сегнетоэлектриках в области сильной метастабильности

© С.А. Кукушкин, А.В. Осипов

Институт проблем машиноведения Российской академии наук,  
199178 Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: ksa@math.ipme.ru

(Поступила в Редакцию 5 апреля 2000 г.)

Исследуется термодинамика и кинетика переключения в сегнетоэлектриках методом полевой теории в окрестности критической точки фазовых переходов первого рода. Исследование проводится на примере переключения собственных сегнетоэлектриков со  $180^\circ$  доменами. Найдено выражение, описывающее зависимость критического размера домена от величины переключающего поля. Исследован процесс переключения при больших значениях переключающего поля. Получены формулы, позволяющие рассчитать зависимость числа образующихся переполяризованных доменов в зависимости от величины поля.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 98-03-32791 и 99-03-32768), Российского федерального центра "Интеграция" (проект № A0151), гранта НАТО "Наука за мир" Stp 973252 и гранта "CONACYT" (проект N 32208).

В работах [1,2] были исследованы процессы переключения в сегнетоэлектриках, находящихся в электрических полях при температуре ниже точки Кюри. Там мы построили кривые бинадалы и спинодалы. Они изображены на рисунке. В работах [1,2] была построена теория переключения в сегнетоэлектриках, находящихся вдали от критической точки фазовых переходов первого рода. Для анализа процессов вблизи критической точки необходимо использовать полевую теорию зарождения [3]. В данной работе рассмотрен этот подход.

## 1. Полевая теория зарождения переполяризованных областей

Вблизи критической точки (см. рисунок), согласно [3], мы можем записать гамильтониан сегнетоэлектрика в форме Гинзбурга-Ландау<sup>1</sup>

$$H\{P_z\} = \int \left[ \Phi_0 + \frac{\delta}{2} (\nabla P_z)^2 + \frac{a}{2} (T - T_c) P_z^2 + \frac{b}{4} P_z^4 - E_z P_z \right] dr, \quad (1)$$

где  $\Phi_0$  — часть членов термодинамического потенциала, не зависящая от степени поляризации;  $T$  — температура среды, в которой находится кристалл;  $E_z$  —  $z$ -компонента электрического поля;  $T_c$  — температура Кюри;  $a$  и  $b$  — соответственно коэффициенты разложения термодинамического потенциала в ряд по степеням  $P_z$ .

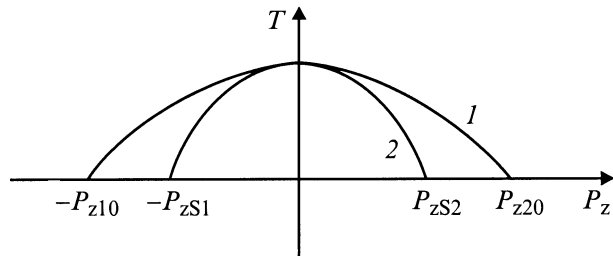
Поскольку нас интересует вопрос о релаксации параметра порядка, то необходимо выяснить, сохранится ли параметр порядка  $P_z$  в процессе фазового перехода или нет. В зависимости от этого кинетическое уравнение, описывающее релаксацию параметра порядка, имеет существенно разный вид.

<sup>1</sup> В работе [1] мы проводили разложение термодинамического потенциала в ряд по степеням параметра порядка  $P_z$  (см. [1], формулу (1)).

При сегнетоэлектрическом фазовом переходе происходят смещения атомов, т.е. полное значение вектора поляризации может и не сохраниться. Это существенно отличает сегнетоэлектрические фазовые переходы от магнитных, при которых элементарный магнитный момент, обязанный своему происхождению обменному взаимодействию, не обращается в нуль при переходе температуры через точку Кюри, т.е. полный магнитный момент в ферромагнетике является сохраняющейся величиной. Поэтому в данном случае, следуя [3], можно записать следующее уравнение, описывающее релаксацию параметра порядка:

$$\frac{1}{\Gamma_n} \frac{\partial P_z}{\partial t} = -\frac{\delta H\{P_z\}}{\delta P_z} + f_c, \quad (2)$$

в котором  $\Gamma_n$  — кинетический коэффициент,  $\delta H\{P_z\}/\delta P_z$  — вариационная производная,  $f_c$  — сторонняя сила, имитирующая тепловой ансамбль.



1 — кривая фазового равновесия сегнетоэлектрика, на которой лежат состояния с поляризацией "вверх"  $P_z$  и поляризацией "вниз" —  $P_z$ ;  $P_{z1,20}$  — равновесные значения поляризации. 2 — кривая (спинодаль), ограничивающая области, внутри которых ни при каких условиях поляризация сегнетоэлектрика не может быть однородной;  $P_{z1,2s}$  — границы области метастабильности.

Обозначим  $a(T_c - T) = \alpha$ ,  $r = \sqrt{2\delta/|\alpha|}\xi$ ,  $t'(2/\Gamma_n|\alpha|) = t$ ,  $\tilde{P}_z(\xi, t) = P_z(\xi, t)/\varphi_S$ ,  $\varphi_S = \sqrt{|\alpha|/b}$ ,  $z = \tilde{z}\sqrt{2\delta/|\alpha|}$ .

Для решения уравнения (2) необходимо знать форму доменов. В работе [1] мы приняли в первом приближении, что домены имеют цилиндрическую форму. Вычисляя вариационную производную для случая цилиндрической симметрии и подставляя ее в (2), при  $f_c = 0$  получим

$$\frac{\partial \tilde{P}_z}{\partial t'} = \frac{\partial^2 \tilde{P}_z}{\partial \xi^2} + 2(\tilde{P}_z - \tilde{P}_z^3) + E_z + \frac{1}{\xi} \frac{\partial \tilde{P}_z}{\partial \xi} + \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial^2 \tilde{P}_z^2}{\partial \Theta^2} + \frac{\partial^2 \tilde{P}_z}{\partial z^2}, \quad (3)$$

где  $\Theta$  — угол в цилиндрической системе координат.

Согласно [3], решение этого уравнения можно получить в том случае, если ширина границы зародыша  $\xi_0(t)$  мала по сравнению с его размером. При этом уравнение (3) можно переписать в виде

$$\frac{\partial \tilde{P}_z}{\partial t'} = \frac{\partial^2 \tilde{P}_z}{\partial \xi^2} + 2(\tilde{P}_z - \tilde{P}_z^3) + E_z + \frac{1}{\xi_0} \frac{\partial \tilde{P}_z}{\partial \xi} + \frac{1}{\xi_0^2} \frac{\partial^2 \tilde{P}_z^2}{\partial \Theta^2} + \frac{\partial \tilde{P}_z}{\partial z^2}. \quad (4)$$

Решение этого уравнения хорошо известно и имеет вид [3–6]

$$\tilde{P}_z = \pm \text{th} [\xi - \xi_0(\Theta, t')] + \frac{\tilde{E}_z}{4}, \quad (5)$$

где  $\tilde{E}_z = (2\sqrt{b}/\alpha\sqrt{|a|})E_z$ .

Представляя скорость движения границы зародыша в виде

$$\xi_0(\Theta, t') = \sum_{n=0}^{\infty} \xi_0^n(t') \cos(n\Theta + \beta_n), \quad (6)$$

где  $\beta_0 = 0$ ,  $\beta_n = \text{const}$  при  $n \gg 1$  определяются начальными условиями. Подставляя (5) и (6) в (4), получим

$$\frac{d\xi_0}{dt'} = -\frac{1}{\xi_0} + \frac{3}{2}\tilde{E}_z, \quad \frac{d\xi_0^n}{dt'} = -\frac{n^2 - 1}{\xi_0^2}\xi_0^n. \quad (7)$$

Отсюда для  $\xi_0^n(t')$  имеем

$$\xi_0^n(t') = \xi_0^n(0) \exp \left[ -\int_0^{t'} \frac{(n^2 - 1)}{\xi_0^n(t'')} dt'' \right]$$

и для скорости роста зародыша получим

$$\frac{1}{\Gamma|\alpha|} \frac{dr_0}{dt} \frac{2\sqrt{|\alpha|}}{\sqrt{2\delta}} = -\frac{1}{r_0} \sqrt{\frac{2\delta}{|\alpha|}} + \frac{3\sqrt{b}}{|\alpha|\sqrt{|\alpha|}} E_z, \quad \frac{dr_0}{dt} = \Gamma \left( \frac{3\sqrt{2\delta}\sqrt{b}}{2|\alpha|} E_z - \frac{\delta}{r_0} \right). \quad (8)$$

Величина  $(1/E_z)(\sqrt{2\delta}|\alpha|/3\sqrt{b})$  есть не что иное, как радиус критического зародыша, т.е.

$$R_c = \frac{\sqrt{2\delta}|\alpha|}{3\sqrt{b}E_z}. \quad (9)$$

Вводя корреляционный радиус  $r_c = \sqrt{2\delta/|\alpha|}$ , получим

$$R_c = \frac{2}{3} \frac{r_c}{E_z}.$$

С другой стороны, можно показать, что критический радиус связан с полушириной межфазной границы  $l(x)$  следующим образом:

$$R_c = \frac{4}{3} l(x), \quad (10)$$

где  $l_x \sim \sqrt{2\delta/|\alpha|}(1/E_z)$ .

Сравнивая выражение (9) с выражением, описывающим зависимость критического зародыша от поля, полученным в [1], можно видеть их сходство. Однако в отличие от последнего в выражение (9) входит ряд констант, которые не всегда можно определить. Если теперь учесть влияние мелкомасштабных флуктуаций на процесс зарождения, то необходимо исследовать уравнение (2). Анализ этого уравнения можно провести по аналогии с работой [3]. При наличии мелкомасштабных флуктуаций уравнения (7) будут иметь следующий вид:

$$\frac{d\xi_0}{dt'} = -\frac{1}{\xi_0} + \frac{3}{2}\tilde{E}_z + 6V(\xi_0, t'), \quad \frac{d\xi_0^n}{dt'} = -\frac{n^2 - 1}{\xi_0^2}\xi_0^n U + 6V(\xi_0^n(t', t')), \quad (11)$$

где  $V(\xi_0, t')$  описывает отклик поля  $\tilde{P}_z(\xi_0, t')$  на воздействие силы  $f(\xi_0, t')$  и является решением уравнения

$$\frac{\partial^2 V}{\partial t'} = \nabla^2 V - 4V + f(\xi, t').$$

Можно показать по аналогии с [3], что случайная флуктуация силы  $f(\xi, t')$  приводит к малым флуктуациям амплитуды  $\tilde{P}_z(\xi_0, t')$ , т.е. немного размывает границу зародыша.

Для вычисления потока зародышей, образующихся в единице объема кристалла в единицу времени, необходимо воспользоваться уравнением Колмогорова для распределения вероятности возникающих критических конфигураций поля параметра порядка, как, например, это делается в работе [3]. С другой стороны, можно воспользоваться полученным нами в работе [1] выражением для потока зародышей (см. [1] уравнения (34), (35)). Действительно, выражение для потока, найденное в этой работе, получено на основании решения уравнения Фоккера–Планка, при выводе которого используются практически такие же ограничения, как и для уравнения Колмогорова. Поэтому подставим в выражение для

потока зародышей (35) из работы [1] полученное нами значение критического радиуса (9). При этом учтем, что, согласно [4], поверхностное натяжение вблизи критической точки может быть представлено следующим образом:  $\sigma = \frac{2\sqrt{2}\delta}{3b}\alpha^{3/2}$ . В результате получим

$$I = \frac{N_v \beta_0 H^{1/2} \omega^{3/2} \alpha^{1/4} E_z^{1/2}}{2\sqrt{k_B T} b^{1/4}} \exp\left(-\frac{4\pi H \delta \alpha^{5/2}}{9b^{3/2} k_B T E_z}\right), \quad (12)$$

где коэффициент  $\beta_0$  — кинетический коэффициент,  $\omega$  — объем элементарной ячейки,  $N_v$  — число элементарных ячеек в единице объема кристалла. Конкретные выражения этих коэффициентов приведены в [1]. Если теперь подставить выражение (12) в уравнение (38) работы [2], то можно получить уравнение, определяющее ток переключения вблизи критической точки.

Отметим, что представление гамильтониана в виде (1) и соответственно (12) возможно в окрестности критической точки, где справедлива теория среднего поля Ландау. Область применения определяется критерием Гинзбурга–Леванюка  $G_i$  [4] при условии, что

$$G_i = \frac{(k_B T_c)^2 b^2}{\delta^3} \ll |\alpha| \ll 1 \quad (13)$$

и

$$\frac{R_{\max}}{k_B T} \gg 1,$$

где  $R_{\max}$  — максимальная работа образования новой фазы, мы вычислили ее в [1]. Условия (13) указывают на тот факт, что, с одной стороны, применима теория Ландау, а с другой, что система находится в области слабой метастабильности. Вдали от точки  $T_c$ , т.е. при  $T \ll T_c$  области слабой метастабильности в общем случае нельзя использовать разложение вида (1), а необходимо пользоваться результатами, полученными в работах [1,2].

## 2. Зарождение переполаризованных областей вблизи области неустойчивости

Обратимся к рис. 1 и формулам (1) и (4) работы [1]. Разложим термодинамический потенциал в окрестности точки,  $P_{z20}$  (см. уравнение (1) работы [1]), соответствующей границе метастабильной области в ряд Тейлора. Имеем

$$H\{\tilde{\Phi}_{pz}\} = \tilde{\Phi}_0 + \Phi'(P_s)(P_z - P_s) + \frac{\Phi''(P_s)}{2!}(P_z - P_s)^2 + \frac{\Phi'''(P_s)}{3!}(P_z - P_s)^3 + \dots \quad (14)$$

Обозначим

$$\Phi'(P_s) = \frac{\mu_s}{2}, \quad q = -\frac{\Phi'''(P_s)}{2}.$$

Можно заметить, что производная  $\Phi'(P_s)$  есть не что иное как химический потенциал в точке  $P_s$ . Кроме того, отметим также, что вторая производная в эффективном гамильтониане  $\Phi''(P_s)$  в точке  $P_s$  равна нулю, т.е.  $\Phi''(P_s) = 0$ , поскольку спинополь и определяется из условия равенства нулю второй производной эффективного гамильтониана. С учетом сказанного выше уравнение (14) можно переписать в виде

$$\tilde{\Phi}_{pz} = \tilde{\Phi}_0 + \frac{\mu_s}{2}(P - P_s) - \frac{q}{3}(P - P_s)^3. \quad (15)$$

В уравнениях (14) и (15)

$$\frac{\Phi'''(P_s)}{6} = \frac{4\sqrt{T_c a b}}{\sqrt{6}} \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}. \quad (16)$$

Отметим, что при нахождении  $\Phi''(P_s)$  использованы уравнения (1) и (3) работы [1].

Введем новую переменную

$$\varphi = \sqrt{\frac{q}{\mu_s}}(P - P_s).$$

Обозначим

$$\frac{\mu_s}{2} \sqrt{\frac{\mu_s}{q}} = \frac{k_1}{2}, \quad \frac{q}{3} \left(\sqrt{\frac{\mu_s}{q}}\right)^3 = \frac{k_2}{3}, \quad \frac{c}{2} = \delta \left(\frac{\mu_s}{q}\right)^2.$$

Теперь можно выписать эффективный гамильтониан в виде

$$H\{\varphi\} = \int \left[ \tilde{\Phi}_0 + \frac{c}{2}(\nabla\varphi)^2 + \frac{k_1}{2}\varphi - \frac{k_2}{3}\varphi^3 \right] dz. \quad (17)$$

Этот гамильтониан совпадает с гамильтонианом, полученным в работе [3]. Уравнения движения такой системы есть

$$\frac{1}{\Gamma_n} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\frac{\delta H\{\varphi\}}{\delta \varphi} + f_{st}(\mathbf{x}, t), \quad (18)$$

где  $\Gamma_n$  — кинетический коэффициент,  $f_{st}(\mathbf{x}, t)$  — сторонняя сила, имитирующая тепловой ансамбль.

Пусть флуктуирующие поля в метастабильной фазе малы,  $\varphi \simeq 0$ , т.е. амплитуда флуктуации поля в области размера порядка радиуса корреляции  $R_0$  мала по сравнению с  $\varphi = \mu/q$ .

В момент реализации метастабильного состояния система находится вблизи относительного минимума эффективного гамильтониана при  $\varphi = 0$ . Под действием случайных флуктуаций возникает закритическая конфигурация  $\varphi > \varphi_0$ , оказывающаяся неустойчивой относительно дальнейшего роста амплитуды  $\varphi$ , и данный элемент объема сегнетоэлектрика переходит в стабильное состояние, в котором вектор поляризации будет направлен по полю. При слабых флуктуациях, т.е. когда

$$\gamma = \frac{(\mu_s c)^{3/2}}{k_B T q^2} \geq 1,$$

этот процесс с подавляющей вероятностью будет идти через критическую конфигурацию  $\varphi(x)$

$$\left. \frac{\delta H}{\delta \varphi} \right|_{\varphi_0(x)} = 0, \quad (19)$$

которая соответствует минимальной работе образования закритического зародыша. Теперь можно воспользоваться результатом анализа подобной системы, развитым в [3] и описанным, например, в [5,6], и получить выражение для потока зародышей переполаризации, проходящих через активационный барьер при больших значениях поля. Результаты расчетов показывают, что это выражение имеет вид

$$I(\xi) = \sqrt{\frac{\lambda_0}{4\pi\gamma}} \exp\{-H\{\varphi_0\}qP_{z10}^2(\xi_{\max} - \xi)^2\}, \quad (20)$$

где, согласно [3,5],  $\lambda_0 \sim 6.59$ ,  $H\{\varphi_0\} = 40$ ,  $\xi_{\max} = |P_{z1s}|/|P_{z10}| - 1$  — значение максимально достижимого пересыщения (см. работу [1]).

Итак, в случае сильной переполаризации размеры возникающих переполаризованных областей малы и флуктуации затрагивают не только их границу, но и всю ее переполаризованную область целиком. Скорость образования доменов при больших значениях переполаризации, как видно из последнего уравнения, существенно отличается от скорости зарождения доменов в области слабой метастабильности (см. уравнение (36) работы [1]).

### 3. Кинетика переполаризации в области неустойчивости. (Спинодальный распад переполаризованного сегнетоэлектрика)

На наш взгляд, спинодальный распад при переключении в сегнетоэлектриках не может реализоваться в эксперименте. Действительно, существуют два возможных пути его реализации. Один из них реализуется при движении вдоль абсциссы (см. рисунок) до пересечения и попадания внутрь области, ограниченной линией абсолютной неустойчивости. При этом теоретически должна произойти переполаризация без возникновения зародышей сразу по всему объему кристалла. Однако, как показано в [4], электрические поля должны более чем на порядок превышать реальные экспериментальные коэрцитивные поля. Еще до подхода к линии неустойчивости, как можно видеть из всего предыдущего исследования, в сегнетоэлектриках начнется процесс образования зародышей переполаризации. Однако при больших полях домены могут иметь одинаковые размеры и выстраиваться в линии, что будет напоминать спинодальный распад.

Вторым путем, с помощью которого можно попасть в область неустойчивости, и этот путь можно иногда

реализовать в твердых растворах, является резкое охлаждение (закалка) твердого раствора, находящегося выше линии спинодали до температуры, соответствующей области внутри спинодали. На наш взгляд, этот способ не может иметь место в сегнетоэлектриках при переключении. Действительно, в том случае, если сегнетоэлектрик находится при температуре выше точки Кюри, поле, поляризуя его, понижает симметрию. При охлаждении такого кристалла ниже температуры Кюри фазовый переход размывается, т.е. никакого спинодального распада в такой системе не может быть. Если внешнее поле отсутствует, то при переходе температурой критической линии будет происходить фазовый переход второго рода. Если включить поле в момент такого превращения, то переход будет размываться. Эти процессы не относятся к процессам переключения и теме данной работы.

### Список литературы

- [1] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ (2000), в печати.
- [2] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ (2000), в печати.
- [3] А.З. Покровский, Б.И. Шумило. ЖЭТФ 77, 4(10), 1417 (1979).
- [4] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1995). 302 с.
- [5] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. Prog. in Surf. Sci. 56, 1, 1 (1996).
- [6] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН 168, 10, 1083 (1998).