Термодинамика и кинетика начальных стадий переключения в сегнетоэлектриках-сегнетоэластиках

© С.А. Кукушкин, М.А. Захаров*

Институт проблем машиноведения Российской академии наук,
199178 Санкт-Петербург, Россия
* Новгородский государственный университет,
173003 Великий Новогород, Россия
E-mail: ksa@math.ipme.ru

(Поступила в Редакцию 31 мая 2001 г.)

Исследуются термодинамика и кинетика начальной стадии переключения одноосных сегнетоэлектриков-сегнетоэластиков (СС) в области слабой метастабильности. Показано, что при переключении одноосных СС суперпозиция электрического и механического полей является аналогом пересыщения или переохлаждения при обычных фазовых переходах в растворах или расплавах. Найдено выражение, описывающее зависимость критического размера домена от величины переключающего поля. В пространстве размеров определена зависимость стационарного потока переполяризованных и передеформированных доменов от величины приложенного поля. Оценены время установления (инкубационный период) и время существования стационарного потока зародышей переполяризации–передеформации.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-03-32768), гранта Российского центра "Интеграция" (проект № A0151) и гранта "CONACYT" (проект № 32208).

Сегнетоэлектрики-сегнетоэластики (СС) находят широкое применение в качестве оптических затворов и ключей, элементов логики и памяти, конденсаторов и пьезоэлементов [1,2]. Симметрия СС характеризуется отсутствием центра инверсии выше точки фазового перехода, что приводит к существованию в подобных кристаллах пьезоэффекта в параэлектрической фазе [3]. В связи с этим возникающая ниже точки Кюри спонтанная деформация имеет не электрострикционный характер, как в чистых сегнетоэлектриках, а пьезоэлектрический, и, следовательно, ее величина оказывается пропорциональной спонтанной поляризации. Другой характерной чертой СС является возможность менять ориентацию доменов, образующихся в низкосимметричной фазе, путем приложения внешнего поля определенной величины и направления. При этом, как и в случае обычных сегнетоэлектрических кристаллов, процесс переключения СС сопровождается возникновением тока переключения. Однако переключение СС имеет и свои особенности, обусловленные, в частности, линейной связью деформации и поляризации. Так, при переключении СС наряду с переориентацией поляризации в силу указанной связи имеет место и переориентация деформации. Вместе с тем экспериментальные и теоретические исследования процессов переключения в сегнетоэлектриках и родственных им материалах, внимание к которым постоянно растет (см., например, [4–11]), представляют собой одну из интереснейших и важнейших задач не только физики диэлектрических кристаллов, но и теории структурных фазовых переходов в целом.

В настоящее время в серии работ [12–14] построена строгая кинетическая теория процессов переключения в одноосных сегнетоэлектрических кристаллах. В них показано, что напряженность электрического поля при переключениях сегнетоэлектриков играет роль, аналогичную роли пересыщения или переохлаждения при обычных фазовых переходах. При этом процесс переключения, являясь фазовым переходом первого рода, может быть условно разделен на несколько характерных временны́х стадий. На первой из них происходит флуктуационное образование зародышей новой фазы и установление стационарного потока образующихся зародышей переполяризации. Однако сама система на первой стадии еще "не чувствует "появления новой фазы, и, следовательно, ее термодинамические параметры не изменяются. На второй стадии, характеризующей основной этап переключения, число зародышей становится столь велико, что они меняют электрическое поле в сегнетоэлектрике (т. е. имеет место своего рода уменьшение "пересыщения"). Наконец, на третьей стадии происходит созревание, или коалесценция, зародышей новой фазы.

Очевидно, что подобное рассмотрение можно перенести и на случай переключения СС, обобщив тем самым теорию [12–14].

Цель настоящей работы состоит в описании термодинамики и кинетики начальной стадии переключения СС. При этом рассмотрение ограничено одноосными СС (сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, дигидрофосфат калия KH_2PO_4 и пр.); процесс же переключения в многоосных СС (тригидроселенит натрия $NaH_3(SeO_3)_2$ и пр.) не является предметом изучения в данной работе.

В первой части работы рассматривается термодинамика переключения, вводятся основные положения и терминология теории, а также показывается, что при переключении одноосных СС линейная комбинация электрического и механического полей является своеобразным аналогом пересыщения или переохлаждения при обычных фазовых переходах первого рода. Вторая часть работы посвящена исследованию кинетики начальной стадии переключения, в ней вводятся неравновесная функция распределения доменов, переполяризованных и передеформированных по числу элементарных ячеек в них, и соответствующее кинетическое уравнение типа Фоккера–Планка (Зельдовича), а также определяется критический размер домена, зависящий от величины переключающего поля. Наконец, в третьей части работы определяются такие основные величины кинетики начальной стадии переключения СС, как коэффициент диффузии в пространстве размеров, стационарный поток зародышей переполяризации–передеформации, производится оценка времен установления и существования стационарного потока переполяризации–передеформации.

1. Термодинамика переключения

Рассмотрим СС, представляющий собой пластину толщиной L и находящийся в пространственно однородном (т.е. монодоменном) состоянии при температуре ниже точки Кюри. Будем полагать, что спонтанная поляризация возникает только вдоль одной из осей кристалла, а спонтанная деформация является исключительно сдвиговой и появляется вокруг той же оси кристалла. Направим ось поляризации вдоль оси x и будем считать, что диэлектрические и механические свойства СС в иных направлениях не обнаруживают каких-либо аномалий. Указанные допущения означают, что в данной системе координат спонтанная поляризция одноосного СС полностью определяется x-компонентой вектора поляризации P_x, а спонтанная деформация — сдвиговой yz-компонентой тензора деформации U_{yz}. Типичным примером СС с такими электромеханическими свойствами могут служить кристаллы сегнетовой соли (изменение симметрии $222 \to 2$).

Поместим рассматриваемый кристалл во внешние электрическое и механическое поля. При этом неполный термодинамический потенциал одноосного СС, находящегося в указанных полях, при температуре вблизи точки Кюри, согласно [3] представляется в виде

$$\Phi = \Phi_0(p, T) + \frac{1}{2}\alpha(T - T_c)\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 - a_1\eta E_x - a_2\eta\sigma_{yz}, \tag{1}$$

где η — параметр порядка, сегнетоэлектрическо-го-сегнетоэластического фазового перехода, обладающий трансформационными свойствами компоненты тензора второго ранга и компоненты вектора одновременно, $\Phi_0(p, T)$ — часть термодинамического потенциала, не зависящая от параметра порядка, p и T — давление и температура среды, в которой находится кристалл, α и β — коэффициенты разложения термодинамического потенциала в ряд по степеням η, T_c — температура Кюри, E_x — x-компонента электрического поля, σ_{yz} — yz-компонента тензора механических напряжений.

Из условия экстремальности термодинамического потенциала (1) получим соотношение, связывающее параметр порядка и приложенные поля,

$$\alpha(T - T_c)\eta + \beta\eta^3 = a_1E_x + a_2\sigma_{yz}. \tag{2}$$

Вместе с тем, исходя из вида термодинамического потенциала (1), можно получить электрическое и механическое уравнения состояния единицы объема СС

$$P_x = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial E_x}\right)_{T,\sigma_{yz}} = a_1\eta,$$

$$U_{yz} = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\sigma_{yz}}\right)_{T,E_x} = a_2\eta, \tag{3}$$

где равновесное значение параметра порядка определяется уравнением (2). При этом x-компонента вектора поляризации и yz-компонента тензора деформации связаны очевидным условием [3]

$$\frac{P_x}{a_1} = \frac{U_{yz}}{a_2}.$$

Из уравнения (2) следует, что в отсутствие внешних полей ($E_x = 0$, $\sigma_{yz} = 0$) в области температур выше точки Кюри устойчивой является симметричная фаза ($\eta = 0$). С точки зрения исследования переключения СС нас будет интересовать температурная область, лежащая ниже точки Кюри, в которой устойчивому состоянию СС соответствует отличный от нуля параметр порядка (низкосимметричная фаза) и как следствие отличные от нуля поляризация и деформация. При этом равновесные значения параметра порядка определяются как

$$\eta_{1,20} = \pm\sqrt{\frac{\alpha(T - T_c)}{\beta}} \tag{4}$$

и возникают спонтанная поляризация и спонтанная деформация низкосимметричной фазы

$$P_{x,1,20} = a_1\eta_{1,20} = \pm a_1\sqrt{\frac{\alpha(T - T_c)}{\beta}},$$

$$U_{yz}^{1,20} = a_2\eta_{1,20} = \pm a_2\sqrt{\frac{\alpha(T - T_c)}{\beta}}. \tag{5}$$

Границы области метастабильности одноосного СС находятся из условия $a_1(\partial E_x/\partial\eta)_T + a_2(\partial\sigma_{yz}/\partial\eta)_T = 0$ (ср. с работой [15]) и имеют вид

$$\eta_{1,2s} = \pm\sqrt{\frac{\alpha(T - T_c)}{3\beta}},$$

$$P_{x1,2s} = a_1\eta_{1,2s} = \pm a_1\sqrt{\frac{\alpha(T - T_c)}{3\beta}},$$

$$U_{yz}^{1,2s} = a_2\eta_{1,2s} = \pm a_2\sqrt{\frac{\alpha(T - T_c)}{3\beta}}. \tag{6}$$

При описании фазовых переходов первого рода в растворах важную роль играет величина, называемая пересыщением. В работах [12–14] при построении последовательной теории переключения в одноосных сегнетоэлектриках использовалась аналогичная величина — переполяризация. В настоящей работе для описания кинетики переключения в одноосных СС введем подобную переполяризации величину

$$\Delta\eta = |\eta - \eta_{10}|, \tag{7}$$

которую условимся называть переполяризацией–передеформацией (ПП). Наряду с ПП определим и относительную переполяризацию–передеформацию (ОПП) как

$$\xi_\eta = \left|\frac{\eta}{\eta_{10}} - 1\right| = \frac{|\eta| - |\eta_{10}|}{|\eta_{10}|} = \frac{\Delta\eta}{\eta_{10}}. \tag{8}$$

Заметим, что на основании введенных в (7) и (8) величин и с учетом связи спонтанной поляризации и спонтанной деформации с параметром порядка (3) можно естественным образом определить переполяризацию, используемую в теории переключения одноосных сегнетоэлектриков [12–14], и передеформацию

$$\Delta P \equiv |P_x - P_{x10}| = a_1|(\eta - \eta_{10})| = a_1\Delta\eta,$$

$$\xi_P \equiv \left|\frac{P_x}{P_{x10}} - 1\right| = \xi_\eta,$$

$$\Delta U \equiv |U_{yz} - U_{yz}^{10}| = |a_2(\eta - \eta_{10})| = a_2\Delta\eta,$$

$$\xi_U \equiv \left|\frac{U_{yz}}{U_{yz}^{10}} - 1\right| = \xi_\eta, \tag{9}$$

где ΔP и ξ_P — переполяризация и относительная переполяризация, ΔU и ξ_U — передеформация и относительная передеформация. Отметим, что в случае одноосного СС величины относительной переполяризации, относительной передеформации и ОПП совпадают.

Рассмотрим случай достаточно слабых электрического и механического полей, приложенных к кристаллу. Тогда ПП и ОПП могут быть легко определены как функции этих полей. С этой целью разложим левую часть уравнения (2) в ряд по степеням $(\eta - \eta_{10})$

$$\alpha(T - T_c)\eta + \beta\eta^3 \approx [\alpha(T - T_c) + 3\beta\eta_{10}]\,(\eta - \eta_{10})$$
$$= 2\alpha(T - T_c)(\eta - \eta_{10}) = a_1E_x + a_2\sigma_{yz}.$$

Тогда

$$\Delta\eta = \frac{a_1E_x + a_2\sigma_{yz}}{2\alpha(T_c - T)}, \tag{10}$$

$$\xi_\eta = \frac{a_1E_x + a_2\sigma_{yz}}{2\alpha(T_c - T)\eta_{10}}. \tag{11}$$

Таким образом, в процессе переключения СС линейная комбинация электрического и механического полей является аналогом пересыщения или переохлаждения при обычных фазовых переходах.

Поскольку, согласно [3], ниже точки Кюри диэлектрическая восприимчивость $\chi_{xx}^{T,\sigma_{yz}} = a_1^2/2\alpha(T_c - T)$ и упругая податливость $s_{yzyz}^{T,E_x} = a_2^2/2\alpha(T_c - T)$, выражения (10) и (11) можно переписать в виде

$$\Delta\eta = \frac{\chi_{xx}^{T,\sigma_{yz}}E_x}{a_1} + \frac{s_{yzyz}^{T,E_x}\sigma_{yz}}{a_2}, \tag{12}$$

$$\xi_\eta = \left(\frac{\chi_{xx}^{T,\sigma_{yz}}E_x}{a_1} + \frac{s_{yzyz}^{T,E_x}\sigma_{yz}}{a_2}\right)\frac{1}{\eta_{10}}$$
$$= \frac{\chi_{xx}^{T,\sigma_{yz}}E_x}{P_{x10}} + \frac{s_{yzyz}^{T,E_x}\sigma_{yz}}{U_{yz}^{10}}. \tag{13}$$

Кроме того, используя соотношения (9), получим аналогичные выражения для переполяризации и передеформации

$$\Delta P = a_1\Delta\eta = \chi_{xx}^{T,\sigma_{yz}}E_x + \frac{a_1 s_{yzyz}^{T,E_x}\sigma_{yz}}{a_2},$$

$$\Delta U = a_2\Delta\eta = \frac{a_2\chi_{xx}^{T,\sigma_{yz}}E_x}{a_1} + s_{yzyz}^{T,E_x}\sigma_{yz}. \tag{14}$$

Величина $\xi_\eta^{\max} = |\eta_{1s}/\eta_{10} - 1|$ имеет смысл максимально достижимой ОПП. При $\xi_\eta > \xi_\eta^{\max}$ первоначальная ориентация низкосимметричной фазы становится полностью неустойчивой и начинаются спонтанная переполяризация и спонтанная передеформация СС.

Пользуясь изложенным выше термодинамическим описанием, можно провести качественное сравнение особенностей переключения одноосных СС, одноосных сегнетоэлектриков и собственных сегнетоэлектриков. Так, переориентация доменов в одноосных СС может осуществляться и электрическим полем (как в случае чистых сегнетоэлектриков), и механическим напряжением (нагрузкой) (как в случае чистых сегнетоэластиков). В этом смысле приложение электрического поля вдоль полярной оси эквивалентно созданию сдвигового механического напряжения [1]. В общем случае переключающим полем одноосного СС может служить суперпозиция указанных полей. С другой стороны, изучаемый кристалл, имеющий исходное пространственно однородное (т. е. монодоменное) состояние, можно рассматривать и как сегнетоэлектричесий, и как сегнетоэластический домен (упругий двойник), поскольку одноосный СС одновременно является одноосным сегнетоэлектриком и собственным сегнетоэластиком. В связи с этим процесс переключения сегнетоэлектрического-сегнетоэластического домена, возникающий, когда ОПП достигает своего максимального значения, и сопровождающийся переориентацией "истинного" параметра порядка η, приводит к одновременному переключению как сегнетоэлектрического, так и сегнетоэластического доменов. Другими словами, переключение одноосного СС сопровождается переполяризацией и передеформацией исходной монодоменной низкосимметричной фазы. При этом возникает как ток переполяризации, так и ток передеформации.

Следует отметить, что термин "сегнетоэлектрический-сегнетоэластический домен", по-видимому, не является общеупотребительным и нуждается в некотором пояснении. Данный термин используется в контексте классификации СС на полные и неполные. Подобная классификация, вероятно, впервые была введена Гридневым, экспериментально исследовавшим вместе с коллегами релаксационные процессы в различных СС, в том числе одноосных (см., например, [16,17]). Как известно, в одноосных СС (так называемых полных) сегнетоэлектрические домены совпадают с сегнетоэластическими, в то время как в многоосных СС (так называемых неполных) сегнетоэлектрические домены образуют субструктуру сегнетоэластических доменов. Поэтому термин "сегнетоэлектрический-сегнетоэластический домен" нами употребляется применительно к пространственно однородному полному СС.

Резюмируя вышеизложенное, отметим, что термодинамика переключения одноосных СС позволяет осуществлять рассмотрение переключения как одноосных сегнетоэлектриков (подобно проведенному в работе [12]), так и собственных сегнетоэластиков. В указанных частных случаях параметру порядка можно придать конкретный физический смысл — поляризации, когда имеет место собственный сегнетоэлектический фазовый переход ($\sigma_{yz} = 0$ в (1) и параметр порядка обладает трансформационными свойствами компоненты вектора), или деформации, когда имеет место собственный сегнетоэластический фазовый переход ($E_x = 0$ в (1) и параметр порядка обладает трансформационными свойствами компоненты тензора второго ранга). При этом роль пересыщения играет либо электрическое, либо механическое поле соответственно.

На основании данного термодинамического описания переключения одноосных СС перейдем к рассмотрению кинетики начальной стадии этого процесса.

2. Кинетика начальной стадии переключения в области слабой метастабильности

Для описания кинетики переключения одноосных СС наряду с параметром порядка η, поляризацией P_x и деформацией U_{yz}, значения которых использовались выше, удобно ввести соответствующие удельные величины η_ω, p_x и u_{yz}, приходящиеся на одну элементарную ячейку кристалла

$$\eta_\omega = \eta\omega, \quad p_x = P_x\omega = a_1\eta_\omega, \quad u_{yz} = U_{yz}\omega = a_2\eta_\omega, \quad (15)$$

где ω — объем ячейки.

Будем полагать, что элементарными структурными составляющими доменов являются элементарные ячейки кристалла с параметром порядка η_ω, поляризацией p_x и деформацией u_{yz}. При этом в домене объемом V_d содержится $n = V_d/\omega$ элементарных ячеек, а соответствующие величины параметра порядка, поляризации и деформации этого домена суть

$$\eta_n = \eta_\omega n, \quad P_{xn} = p_x n = a_1\eta_n, \quad U^n_{yz} = u_{yz} n = a_2\eta_n. \quad (16)$$

Следуя [12], введем функцию распределения $f(n,t)$ доменов по числу элементарных ячеек в них, нормированную на число доменов $N(t)$ в единице объема кристалла. Кинетическое уравнение, описывающее процесс зарождения новой фазы, в случае, когда $n \gg 1$, можно представить в виде [12]

$$\frac{\partial f(n,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} W_{n,n+1}\left[\frac{1}{k_B T}\frac{\partial R_{\min}}{\partial n} f(n,t) + \frac{\partial f(n,t)}{\partial n}\right], \quad (17)$$

где $f(n,t)$ — функция распределения доменов, переполяризованных и передеформированных по числу элементарных ячеек в них, $W_{n,n+1}$ — коэффициент диффузии зародышей ПП в пространстве размеров, $R_{\min}(n)$ — минимальная работа, затрачиваемая системой для образования зародышей, $\partial R_{min}/\partial n$ — изменение минимальной работы при изменении структурных элементов в домене до критических размеров $n < n_c$ (n_c — размер, характеризующий критический зародыш, находящийся в равновесии со средой). При этом следует отметить, что в зависимости от размера зародыши можно разделить на две категории: зародыши с $n < n_c$ и зародыши с $n > n_c$. Первые распадаются, поскольку среда для них "недополяризована" и "недодеформирована", в то время как вторые растут, поскольку среда для них "переполяризована" и "передеформирована". Отметим, что подобное разделение зародышей на докритические и закритические является следствием появления положительной поверхностной энергии при образовании зародышей, играющей исключительно важную роль в любых фазовых переходах первого рода.

На начальной стадии зарождения система еще не реагирует на образование новой фазы, и, следовательно, ее термодинамические параметры не изменяются. В этом случае достаточно рассмотреть стационарное уравнение (17) и определить стационарный поток образующихся зародышей ПП. Для его определения необходимо найти коэффициент диффузии $W_{n,n+1}$, минимальную работу образования зародыша $R_{\min}(n)$ и критический размер зародыша ПП n_c. Для нахождения указанных величин, характеризующих начальную стадию переключения, воспользуемся методом, разработанным в [12].

Следуя [12], нетрудно показать, что минимальная работа образования зародыша переполяризованной и передеформированной фазы размера n с параметром порядка η_n, поляризацией P_{xn} и деформацией U^n_{yz} в одноосном СС при постоянных давлении и температуре может быть представлена в следующем виде:

$$R_{\min}(n) = \Delta(W + p_0V - T_0S - E_{xn}P_{xn} - \sigma_{yz}^n U_{yz}^n)$$
$$+ (E_{xn} - E_{x0})P_{xn} + (\sigma_{yz}^n - \sigma_{yz}^0)U_{yz}^n - \mu_0 n$$
$$\equiv \Delta\big(W + p_0V - T_0S - [a_1E_{xn} + a_2\sigma_{yz}^n]\eta_n\big)$$
$$+ \big[a_1(E_{xn} - E_{x0}) + a_2(\sigma_{yz}^n - \sigma_{yz}^0)\big]\eta_n - \mu_0 n, \quad (18)$$

где ΔW, ΔV и ΔS — полные изменения энергии, объема и энтропии зародыша при его образовании, p_0, T_0 и μ_0 — давление, температура и химический потенциал среды соответственно; здесь и далее величины с индексом "0" относятся к среде, без индекса — к зародышу. При этом первый член в (18) представляет собой термодинамический потенциал зародыша размера n с внутренним полем $(a_1E_{xn} + a_2\sigma_{yz}^n)$, т.е.

$$\phi(\eta_n) = \Delta\big(W + p_0V - T_0S - [a_1E_{xn} + a_2\sigma_{yz}^n]\eta_n\big) = \tilde{\mu}n, \quad (19)$$

где $\tilde{\mu}$ — химический потенциал на один структурный элемент зародыша новой фазы размера n с учетом поверхностного натяжения.

Для нахождения химического потенциала зародыша переполяризованной и передеформированной фазы с учетом вклада поверхностной части энергии зародыша необходимо ввести явное предположение, касающееся формы зарождающихся сегнетоэлектрических-сегнетоэластических доменов. Следуя [12], будем полагать, что образующиеся в процессе переключения одноосных СС зародыши новой фазы мгновенно сливаются в один цилиндрический домен с постоянной высотой $H \sim \omega^{1/3}$ и переменным радиусом, а границы раздела между доменами старой и новой фаз параллельны поляризационной оси кристалла, т.е. оси x. Отметим, что параллельность доменной стенки поляризационной оси СС является необходимым условием непрерывности тангенциальной составляющей вектора напряженности электрического поля на границе раздела зародыш–среда в диэлектрике. В случае предполагаемой цилиндрической формы домена переполяризованной и передеформированной фазы поверхностная часть энергии зародыша имеет вид $W_s = 2(\pi H\omega)^{1/2}\sigma n^{1/2}$, где σ — поверхностное натяжение доменной стенки.

Тогда химический потенциал зародыша новой фазы размера n с учетом поверхностного натяжения есть

$$\tilde{\mu}(a_1E_{xn} + a_2\sigma_{yz}^n, p, T) = \left(\frac{\partial\phi(\eta_n)}{\partial n}\right)_{E_x,\sigma_{yz},p,T}$$
$$= \mu(a_1E_{xn} + a_2\sigma_{yz}^n, p, T) + \frac{(\pi H\omega)^{1/2}\sigma}{n^{1/2}}, \quad (20)$$

где $\mu(a_1E_{xn} + a_2\sigma_{yz}^n, p, T)$ — часть химического потенциала, обусловленная вкладом объемной энергии зародыша, $(\pi H\omega)^{1/2}\sigma/n^{1/2}$ — часть химического потенциала, обусловленная вкладом поверхностной энергии зародыша.

Используя соотношения (18)–(20), найдем величину $\tilde{R}_{\min}$, определяющую минимальную работу образования зародыша новой фазы, размеры которого лежат в окрестности критического значения,

$$\tilde{R}_{\min} = \left(\frac{\partial R_{\min}}{\partial n}\right)_{E_x,\sigma_{yz},p,T}$$
$$= (\tilde{\mu} - \mu) + \big[a_1(E_{xn} - E_{x0}) + a_2(\sigma_{yz}^n - \sigma_{yz}^0)\big]\frac{\partial\eta_n}{\partial n}$$
$$= (\tilde{\mu} - \mu) + \big[a_1(E_{xn} - E_{x0}) + a_2(\sigma_{yz}^n - \sigma_{yz}^0)\big]\eta_\omega, \quad (21)$$

где η_ω — удельный параметр порядка, определяемый выражением (15), (см. также (16)).

Равновесное значение параметра порядка (а как следствие и равновесные значения деформации и поляризации) в системе зародыш–среда определяется соотношением

$$\tilde{\mu}(a_1E_{xn} + a_2\sigma_{yz}^n, p, T) = \mu(a_1E_{xn} + a_2\sigma_{yz}^n, p, T)$$
$$+ \frac{(\pi H\omega)^{1/2}\sigma}{n^{1/2}} = \mu_0(a_1E_{xn} + a_2\sigma_{yz}^n, p, T). \quad (22)$$

С другой стороны, равновесное значение поля $a_1\tilde{E}_x + a_2\tilde{\sigma}_{yz}$ в системе зародыш–среда (зародыш бесконечно большого размера $n \to \infty$) определяется из условия

$$\mu(a_1\tilde{E}_x + a_2\tilde{\sigma}_{yz}) = \mu_0(a_1\tilde{E}_x + a_2\tilde{\sigma}_{yz}). \quad (23)$$

Вычитая из (22) соотношение (23) и ограничиваясь первым членом разложения полученного соотношения в окрестности точки $a_1\tilde{E}_x + a_2\tilde{\sigma}_{yz}$ по малому отклонению $(a_1E_{xn} + a_2\sigma_{yz}^n - a_1\tilde{E}_x - a_2\tilde{\sigma}_{yz})/(a_1\tilde{E}_x - a_2\tilde{\sigma}_{yz})$, найдем для основной части спектра распределения зародышей

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial[a_1E_x + a_2\sigma_{yz}]}\right)_{a_1\tilde{E}_x + a_2\tilde{\sigma}_{yz}}\big(a_1E_{xn} + a_2\sigma_{yz}^n - a_1\tilde{E}_x - \tilde{\sigma}_{yz}\big)$$
$$+ \frac{(\pi H\omega)^{1/2}\sigma}{n^{1/2}} = \left(\frac{\partial\mu_0}{\partial[a_1E_x + a_2\sigma_{yz}]}\right)_{a_1\tilde{E}_x + a_2\tilde{\sigma}_{yz}}$$
$$\times (a_1E_{xn} + a_2\sigma_{yz}^n - a_1\tilde{E}_x - \tilde{\sigma}_{yz}). \quad (24)$$

Заметим, что

$$-\left(\frac{\partial\mu}{\partial[a_1E_x + a_2\sigma_{yz}]}\right)_{a_1\tilde{E}_x + a_2\tilde{\sigma}_{yz}} = \eta_\omega^{(2)},$$
$$-\left(\frac{\partial\mu_0}{\partial[a_1E_x + a_2\sigma_{yz}]}\right)_{a_1\tilde{E}_x + a_2\tilde{\sigma}_{yz}} = \eta_\omega^{(1)}, \quad (25)$$

где $\eta_\omega^{(1)}$ и $\eta_\omega^{(2)}$ — удельные параметры порядка среды и зародыша соответственно, причем $\eta_\omega^{(1)} = -\eta_\omega^{(2)}$. Вводя обозначение $\eta_\omega^{(1)} = -\eta_\omega$, из соотношения (24) получим

$$2(a_1E_{xn} + a_2\sigma_{yz}^n - a_1\tilde{E}_x - a_2\tilde{\sigma}_{yz})\eta_\omega = \frac{(\pi H\omega)^{1/2}\sigma}{n^{1/2}},$$

$$n^{1/2} = \frac{(\pi H\omega)^{1/2}\sigma}{2(a_1E_{xn} + a_2\sigma_{yz}^n - a_1\tilde{E}_x - a_2\tilde{\sigma}_{yz})\eta_\omega}.$$

Равновесному состоянию СС отвечает значение поля $a_1\tilde{E}_x + a_2\tilde{\sigma}_{yz} = 0$. Вместе с тем критический размер зародыша, находящегося в равновесии с СС в переключающем поле, определяется соотношением $a_1E_{xn_c} + a_2\sigma_{yz}^{n_c} = a_1E_{x0} + a_2\sigma_{yz}^0$. Отсюда

$$n_c^{1/2} = \frac{(\pi H\omega)^{1/2}\sigma}{2\eta_\omega(a_1E_{x0} + a_2\sigma_{yz}^0)}. \tag{27}$$

Опуская индекс "0", указывающий на принадлежность поля к среде, окончательно получим

$$n_c^{1/2} = \frac{(\pi H\omega)^{1/2}\sigma}{2\eta_\omega(a_1E_x + a_2\sigma_{yz})}. \tag{28}$$

Учитывая соотношения (15), перепишем формулу (28) в окончательном виде

$$n_c^{1/2} = \frac{(\pi H\omega)^{1/2}\sigma}{2(p_xE_x + u_{yz}\sigma_{yz})}. \tag{29}$$

Формулы (28) и (29) определяют число структурных элементов в критическом зародыше ПП в одноосном СС. Они аналогичны формулам, описывающим число структурных элементов в критических зародышах, образующихся в растворах, расплавах и одноосных сегнетоэлектриках [12]. При этом линейная комбинация электрического и механического полей $a_1E_x + a_2\sigma_{yz}$ играет роль пересыщения или переохлаждения.

Работа образования зародыша критического размера в случае предполагаемой цилиндрической формы последнего есть [12]

$$R_{\min}(n_c) = (\pi H\omega)^{1/2}\sigma n_c^{1/2}. \tag{30}$$

С другой стороны, минимальная работа образования зародыша, размеры которого лежат в окрестности критического значения, с учетом соотношения (22) принимает вид

$$\begin{aligned}\tilde{R}_{\min} &= \left(\frac{\partial R_{\min}}{\partial n}\right)_{E_x,\sigma_{yz},p,T} \\ &= \mu_0(a_1E_{xn}+a_2\sigma_{yz}^n, p, T) - \mu_0(a_1E_{x0}+a_2\sigma_{yz}^0, p, T) \\ &\quad - (a_1E_{xn} + a_2\sigma_{yz}^n - a_1E_{x0} - a_2\sigma_{yz}^0)\eta_\omega \\ &= \left(\frac{\partial\mu_0}{\partial(a_1E_x + a_2\sigma_{yz})}\right)_{a_1E_{x0}+a_2\sigma_{yz}^0\approx a_1E_{xn}+a_2\sigma_{yz}^n} \\ &\quad \times (a_1E_{xn} + a_2\sigma_{yz}^n - a_1E_{x0} - a_2\sigma_{yz}^0) \\ &\quad - (a_1E_{xn} + a_2\sigma_{yz}^n - a_1E_{x0} - a_2\sigma_{yz}^0)\eta_\omega \\ &= -2(a_1E_{xn} + a_2\sigma_{yz}^n - a_1E_{x0} - a_2\sigma_{yz}^0)\eta_\omega,\end{aligned} \tag{31}$$

где η_ω — удельный параметр порядка среды.

Отсюда, используя соотношения (15), получим

$$\tilde{R}_{\min} = -2p_x(E_{xn} - E_{x0}) - 2u_{yz}(\sigma_{yz}^n - \sigma_{yz}^0). \tag{32}$$

Формулы (29) и (32), полученные для одноосного СС, также применимы к описанию одноосных сегнетоэлектриков и собственных сегнетоэластиков. Действительно, в случае чистого сегнетоэлектрика выражения (29) и (32) сводятся к формулам $n_c^{1/2} = (\pi H\omega)^{1/2}\sigma/2p_xE_x$, $\tilde{R}_{\min} = -2p_x(E_{xn} - E_{x0})$, найденным в [12], а в случае чистого сегнетоэластика указанные выражения принимают вид $n_c^{1/2} = (\pi H\omega)^{1/2}\sigma/2u_{yz}\sigma_{yz}$, $\tilde{R}_{\min} = -2u_{yz}(\sigma_{yz}^n - \sigma_{yz}^0)$.

Перейдем теперь к вычислению основных характеристик начальной стадии переключения СС.

3. Определение основных характеристик начальной стадии переключения

Важными характеристиками начальной стадии переключения СС являются коэффициент диффузии в пространстве размеров, стационарный поток зародышей ПП и время установления и существования этого потока.

Для нахождения коэффициента диффузии в пространстве размеров воспользуемся кинетическим уравнением (17). Заметим, что величина $(W_{n,n+1}/k_BT)(\partial R_{\min}/\partial n)$ есть скорость роста зародышей размера n, т.е.

$$\frac{dn}{dt} = -W_{n,n+1}\frac{1}{k_BT}\frac{\partial R_{min}}{\partial n}. \tag{33}$$

С другой стороны, скорость роста зародышей можно определить иным образом:

$$\frac{dn}{dt} = \left[\beta(a_1E_{xn} + a_2\sigma_{yz}^n) - \beta(a_1E_{x0} - a_2\sigma_{yz}^0)\right]S, \tag{34}$$

где $\beta(a_1E_{xn} + a_2\sigma_{yz}^n)$ — поток присоединившихся к боковой поверхности домена переполяризованных-передеформированных элементарных областей (ячеек), $\beta(a_1E_{x0} + a_2\sigma_{yz}^0)$ — обратный поток ячеек, приводящий к "растворению домена", $a_1E_{xn} + a_2\sigma_{yz}^n$ — линейная комбинация электрического и механического полей во вспомогательной среде, находящейся в равновесии с доменом размера n, $a_1E_{x0}+a_2\sigma_{yz}^0$ — линейная комбинация электрического и механического полей в среде исследуемого СС, $S = 2(\pi H\omega)^{1/2}n^{1/2}$ — площадь боковой поверхности цилиндрического домена.

Равновесный поток элементарных ячеек имеет вид

$$\beta_0 = N_s\nu\exp(-V_0/k_BT), \tag{35}$$

где ν — частота колебаний атомов в элементарных ячейках, находящихся на поверхности доменов, V_0 — высота энергетического барьера, разделяющего домены, находящиеся в двух симметричных положениях с разной ориентацией параметра порядка в отсутствие внешнего поля, N_s — число элементарных ячеек на поверхности доменов, которое можно оценить как $N_s \sim 1/\omega^{2/3}$, где $\omega^{2/3}$ — площадь, занимаемая ячейкой на поверхности домена.

При приложении к СС электрического и механического полей величина барьера V_0 изменяется. Для каждой ячейки, находящейся в домене с параметром порядка, направленным по полю, барьер понижается до величины $V_0-\eta_\omega(a_1E_x+a_2\sigma_{yz})$, а для ячеек, находящихся в доменах с противоположным параметром порядка, он повышается до величины $V_0+\eta_\omega(a_1E_x+a_2\sigma_{yz})$. При этом потоки ячеек с поверхности одного домена в другой становятся неравными друг другу. Так, поток ячеек из среды есть $\beta(a_1E_{xn}+a_2\sigma^n_{yz}) = \beta_0\exp\bigl(\eta_\omega[a_1E_{xn}+a_2\sigma^n_{yz}]/k_BT\bigr)$, а поток ячеек с зародыша критического размера равен $\beta(a_1E_{x0}+a_2\sigma^0_{yz}) = \beta_0\exp\bigl(\eta_\omega[a_1E_{x0}+a_2\sigma^0_{yz}]/k_BT\bigr)$. Если $\eta_\omega(a_1E_x+a_2\sigma_{yz}) \ll k_BT$, то можно данные экспоненты разложить в ряд и, ограничиваясь линейными членами, получить из (34) следующую зависимость роста боковой поверхности домена размерами $n > n_c$:

$$\frac{dn}{dt} = 2(\pi H\omega)^{1/2}\beta_0 \times \frac{2\eta_\omega(a_1E_{xn}+a_2\sigma^n_{yz}-a_1E_{x0}-a_2\sigma^0_{yz})}{k_BT}\,n^{1/2}. \quad (36)$$

Сравнивая зависимость (36) с (33) с учетом (31), получим

$$D_n \equiv W_{n,n+1} = 2(\pi H\omega)^{1/2}\beta_0 n^{1/2}. \quad (37)$$

Отсюда для зародыша критического размера имеем

$$D_{n_c} = 2(\pi H\omega)^{1/2}\beta_0 n_c^{1/2}. \quad (38)$$

Данная формула определяет коэффициент диффузии в пространстве размеров. Отметим, что она аналогична выражению для коэффициента диффузии, полученному в теории переключения одноосных сегнетоэлектриков [12].

Стационарный поток переполяризованных и передеформированных доменов с учетом выражений для работы образования зародыша критического размера (30) и коэффициента диффузии в пространстве размеров (38) имеет вид [12]

$$I = \frac{N_v\pi^{1/4}\beta_0(H\omega)^{3/4}\sigma^{1/2}}{\sqrt{2}\,n_c^{1/4}\sqrt{k_BT}}\exp\left(-\frac{(\pi H\omega)^{1/2}\sigma n_c^{1/2}}{k_BT}\right), \quad (39)$$

где N_v — число элементарных ячеек в объеме кристалла, которое можно оценить как $N_v \approx 1/\omega$.

Подставляя в формулу (39) критический радиус n_c из (29), получим выражение, описывающее поток переполяризованных и передеформированных доменов в зависимости от величины приложенных электрического и механического полей,

$$I = \frac{N_v\beta_0(H\omega)^{1/2}\bigl(\eta_\omega[a_1E_x+a_2\sigma_{yz}]\bigr)^{1/2}}{\sqrt{k_BT}} \times \exp\left(-\frac{\pi H\omega\sigma^2}{2k_BT\eta_\omega[a_1E_x+a_2\sigma_{yz}]}\right)$$
$$= \frac{N_v\beta_0(H\omega)^{1/2}(p_xE_x+u_{yz}\sigma_{yz})^{1/2}}{\sqrt{k_BT}} \times \exp\left(-\frac{\pi H\omega\sigma^2}{2k_BT(p_xE_x+u_{yz}\sigma_{yz})}\right). \quad (40)$$

Логарифмируя последнее выражение, получим

$$\ln I = \ln K - \frac{1}{2}\ln(a_1E_x+a_2\sigma_{yz}) - \frac{\pi H\omega\sigma^2}{2k_BT\eta_\omega(a_1E_x+a_2\sigma_{yz})}, \quad (41)$$

где

$$K = \frac{N_v\beta_0(H\omega\eta_\omega)^{1/2}}{\sqrt{k_BT}}.$$

Поскольку логарифм — слабо меняющаяся функция, в первом приближении можно считать, что второй член в уравнении (41) от поля не зависит. В этом случае получается удобное для оценок экспериментальных данных выражение

$$\ln I = \mathrm{const} - \frac{\pi H\omega\sigma^2}{2k_BT\eta_\omega(a_1E_x+a_2\sigma_{yz})}, \quad (42)$$

где const обозначает первые два члена в (41).

Оценим времена установления и существования стационарного потока зародышей ПП. Поскольку область с $n < n_c$ определяется в основном гетерофазными флуктуациями ПП, стационарный поток устанавливается за время прохождения области δn_0 окрестности критической точки. Ширина этой области описывается формулой [18]

$$\delta n_0 = \left(-\frac{1}{2k_BT}\frac{\partial^2 R_{\min}(n)}{\partial n^2}\right)^{-1/2}. \quad (43)$$

Отсюда время установления стационарного потока имеет вид [12]

$$t \sim \frac{(\delta n_0)^2}{W_{n,n+1}} = \frac{4k_BTn_c}{\pi H\omega\beta_0\sigma}. \quad (44)$$

Подставляя сюда выражение для критического радиуса n_c из (29), получим

$$t \sim \frac{k_BT\sigma}{\beta_0(p_xE_x+u_{xy}\sigma_{yz})^2}. \quad (45)$$

Таким образом, время установления стационарного потока обратно пропорционально квадрату суммарного внешнего поля.

Наконец, для оценки времени существования стационарного потока следует учесть, что время прохождения зародышем области δn_0 в пространстве размеров значительно меньше времени выхода из этой области зародыша критического размера, т. е.

$$\frac{(\delta n_0)^2}{W_{n,n+1}} \ll \frac{\delta n_0}{(dn_c/dt)}. \quad (46)$$

Полученные величины, характеризующие начальную стадию переключения одноосных СС, могут быть использованы для определения аналогичных параметров переключения одноосных сегнетоэлектриков во внешнем электрическом поле (при $\sigma_{yz} = 0$) и собственных сегнетоэластиков во внешнем механическом поле (под нагрузкой) (при $E_x = 0$).

В заключение кратко сформулируем основные результаты работы и отметим некоторые направления дальнейшего развития теории переключения СС. В данной работе предложена кинетическая теория и определены основные характеристики начальной стадии переключения одноосных СС, частные случаи которой применимы к описанию переключения как одноосных сегнетоэлектриков, так и собственных сегнетоэластиков. Однако приведенные результаты имеют ограниченную область применения, поскольку основная стадия переключения СС, когда начинается массовая ПП и термодинамические параметры системы изменяются, в данной работе не рассматривалась. Другим весьма интересным направлением развития теории переключения сегнетоэлектриков и родственных им материалов может быть исследование переключения многоосных сегнетоэлектриков, когда параметр порядка является многокомпонентным. Указанные вопросы будут исследованы в дальнейшем.

Список литературы

[1] Г.А. Смоленский, Н.Н. Крайник. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, М. (1968). 184 с.
[2] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 736 с.
[3] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1995). 304 с.
[4] D. Damjanovic. Rep. Prog. Phys. **61**, 1267 (1998).
[5] J.F. Scoff. Ferroelectrics Rev. **1**, 1 (1998).
[6] V.Ya. Shur, E.L. Rumyantsev. Ferroelectrics **191**, 319 (1997).
[7] В.Я. Шур, Е.Л. Румянцев, В.П. Куминов, А.Л. Субботин, К.В. Николаева. ФТТ **41**, *1*, 126 (1999).
[8] N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov. J. Appl. Phys. **78**, *10*, 6170 (1995).
[9] N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, A.K. Tagantsev. Ferroelectrics **223**, 79 (1999).
[10] Е.В. Балашова, В.В. Леманов, Г.А. Панкова. ФТТ **43**, *7*, 1275 (2001).
[11] В.В. Леманов, С.Н. Попов, В.В. Бухурин, Н.В. Зайцева. ФТТ **43**, *7*, 1283 (2001).
[12] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **43**, *1*, 80 (2001).
[13] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **43**, *1*, 88 (2001).
[14] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **43**, *2*, 312 (2001).
[15] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Т. 8. Электродинамика сплошных сред. Наука, М. (1982). 624 с.
[16] S.A. Gridnev, B.M. Darinskii, V.S. Postnikov. Ferroelectrics **14**, 583 (1976).
[17] S.A. Gridnev, B.M. Darinskii. Phys. Stat. Sol. (a) **47**, 379 (1978).
[18] В.В. Слезов, Ю. Шмельцер. ФТТ **36**, *2*, 353 (1994).