1991 ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА Том 33, № 5
1991 SOLID STATE PHYSICS Vol. 33, N 5

УДК 537.226.4

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИСЛОКАЦИИ С ДОМЕННОЙ ГРАНИЦЕЙ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ

В. Н. Нечаев

Проанализировано взаимодействие дислокации с доменной границей в сегнетоэлектрике, не являющемся пьезоэлектриком в парафазе. Определена зависимость силы взаимодействия дислокации и доменной границы как функции расстояния между ними.

Как известно, переполяризация сегнетоэлектрических кристаллов осуществляется путем движения доменных границ под действием электрического поля. Наличие в реальном кристалле дефектов приводит к появлению сил сопротивления с их стороны движению границ. Учет взаимодействия доменных границ с дефектами важен для понимания основных закономерностей процесса переполяризации, в частности для объяснения поведения коэрцитивного напряжения, формы и размеров петель гистерезиса, скачков Баркгаузена при изменении температуры, частоты внешнего поля и других факторов.

Для решения этих вопросов необходимо знать природу взаимодействия дефектов с доменными границами. Задача о взаимодействии заряженных точечных дефектов с доменными границами рассматривалась в работах [1, 2]. В [1] причина взаимодействия заряда с границей — различие электрофизических свойств материала в области границы и объеме домена. Такой подход справедлив в непосредственной близости к точке фазового перехода второго рода, где границы доменов являются достаточно широкими. В [2] заряженный дефект рассматривался как источник неоднородных электрических полей в кристалле, воздействующих на доменную границу. Взаимодействие дислокаций с двойниковой границей исследовано в работе [3]. В некотором смысле обратная задача поставлена в [4], где доменные границы в сегнетоэлектриках рассматривались как стопоры для движения заряженных дислокаций и оценивалось упрочнение материала, обусловленное этим эффектом. Заряженные дислокации в этой работе притягивались к микроскопическим заряженным ступенькам на доменной границе, образовавшимися при прохождении через нее дислокации.

Цель настоящей работы — последовательный анализ взаимодействия дислокации с доменной границей в сегнетоэлектрике и учет влияния его на характеристики переключения кристаллов. Будем предполагать, что доменная граница представляет собой геометрическую поверхность, на которой вектор спонтанной поляризации $\mathscr{P}_s$ испытывает скачок $[\mathscr{P}_s]=\mathscr{P}_s^{\rm II}-\mathscr{P}_s^{\rm I}$, т. е. будем считать, что толщина доменной границы много меньше всех характерных длин в задаче. Исходная система уравнений для сегнетоэлектрика, не являющегося пьезоэлектриком в парафазе, включает в себя уравнение теории упругости

$$\Delta\sigma_{ij}+\frac{1}{1+\nu}\left(\frac{\partial^2\sigma_{ll}}{\partial x_i\partial x_j}-\delta_{ij}\Delta\sigma_{ll}\right)-\mu(q_1+q_2)\delta_{ij}\Delta(\mathscr{P}^2)+\mu(q_1+q_2)\frac{\partial^2\mathscr{P}^2}{\partial x_i\partial x_j}-$$
$$-\mu q_2\frac{\partial^2(\mathscr{P}_j^2\mathscr{P}_l)}{\partial x_i\partial x_l}-\mu q_2\frac{\partial^2(\mathscr{P}_i\mathscr{P}_l)}{\partial x_j\partial x_l}+\mu q_2\Delta(\mathscr{P}_i\mathscr{P}_j)+\mu q_2\delta_{ij}\frac{\partial^2(\mathscr{P}_l\mathscr{P}_k)}{\partial x_l\partial x_k}=2\mu\eta_{ij}, \quad (1)$$

уравнения электростатики

$$\operatorname{div}(\mathbf{E}+4\pi\mathscr{P})=0, \quad \operatorname{rot}\mathbf{E}=0 \tag{2}$$

и уравнение равновесия доменной границы [5]

$$\{\mathbf{E}\}[\mathscr{P}_s]=0, \tag{3}$$

представляющее собой условие равенства нулю конфигурационной силы, действующей на границу в любой ее точке.

При записи системы уравнений (1)—(3) упругие и электрострикционные свойства кристалла предполагались изотропными

$$({}^1/_2\, q_{iklm}\sigma_{ik}\mathscr{P}_l\mathscr{P}_m = {}^1/_2\, q_1\sigma_{ll}\mathscr{P}^2 + {}^1/_2\, q_2\sigma_{ik}\mathscr{P}_i\mathscr{P}_k),$$

σ_{ik} — тензор напряжения, μ — модуль сдвига, ν — коэффициент Пуассона,

$$\sigma_{ij} = e_{jkn}\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\tau_i b_n - \frac{1}{2}\,\boldsymbol{\tau}\cdot\mathbf{b}\delta_{in}\right)\delta(\zeta)$$

— тензор несовместности деформаций [6]; e_{jkn} — символ Леви—Чивита; $\boldsymbol{\tau}$ — единичный вектор касательной к линии дислокации; $\mathbf{b}$ — вектор Бюргерса дислокации; ζ — двумерный радиус-вектор, отсчитываемый от линии дислокации в данной ее точке в плоскости, перпендикулярной вектору $\boldsymbol{\tau}$; $\mathbf{E}$ — вектор напряженности электрического поля. Фигурными скобками в формуле (3) обозначена полусумма стоящего в них выражения по обе стороны от границы в непосредственной близости от нее.

Для установления связи между электрическими и упругими характеристиками кристалла используем термодинамический потенциал вида

$$\Phi = \Phi_0 - {}^1/_2\, s_{iklm}\sigma_{ik}\sigma_{lm} - {}^1/_2\, q_{iklm}\sigma_{ik}\mathscr{P}_l\mathscr{P}_m - {}^1/_4\,\alpha\mathscr{P}^2 + {}^1/_4\,\beta\mathscr{P}^4 - \mathbf{E}\mathscr{P},$$

где s_{iklm} — тензор упругих податливостей, q_{iklm} — тензор электрострикционных констант.

Уравнения (1), (2) линеаризуем по отклонению поляризации $\mathbf{P}=\mathscr{P}-\mathscr{P}_s$ от равновесного значения $\mathscr{P}_s$ в однородном кристалле. Систему координат выбираем так, чтобы координатная ось x была направлена вдоль вектора спонтанной поляризации $\mathscr{P}_s$, а равновесное положение границы совпадало с координатной плоскостью (x, y). Пусть прямолинейная краевая дислокация лежит в плоскости, параллельной (x, y) и отстоящей от нее на расстояние z_0

$$\mathbf{b}=(0,\ 0,\ b),\quad \boldsymbol{\tau}=(0,\ -1,\ 0),\quad \delta(\zeta)=\delta(x)\,\delta(z+z_0).$$

Во избежание неоправданно громоздких выкладок будем считать, что $q_1 \gg q_2$, и в дальнейшем слагаемые, пропорциональные q_2, опускать.

Напряженность электрического поля $\mathbf{E}$, входящая в условие равновесия границы (3), состоит из поля $\mathbf{E}^{\mathrm{ext}}$, создаваемого дислокацией, и поля $\mathbf{E}^{\mathrm{ind}}$, индуцируемого при изгибе доменной границы. Определение этих полей в силу линейности используемых уравнений можно проводить раздельно. При этом электрическое поле, создаваемое дислокацией, достаточно знать в месте равновесного положения границы, т. е. в нулевом приближении по смещению границы. Индуцированные границей поля, отсутствующие в нулевом приближении, необходимо определять в первом приближении по ее смещению. Условие применимости данного приближения подробно обсуждается ниже.

Тогда, осуществляя свертку уравнения (1), вводя в рассмотрение скалярный потенциал электрического поля φ ($\mathbf{E}=-\operatorname{grad}\varphi$) и исключая из уравнений поляризацию $\mathbf{P}$, получим систему двух связанных уравнений на давление $p_0=-1/3\sigma_{ll}$ и электрический потенциал φ. Запишем эту систему уравнений, переходя к Фурье-образам по x отдельно для области I ($z<0$) и области II ($z>0$) в силу разрывности функции $\mathscr{P}_s(\mathbf{r})$:

область I

$$\frac{d^2\tilde{p}_0}{dz^2}-k_x^2\tilde{p}_0-ik_xa_1\left(\frac{d^2\tilde{\varphi}}{dz^2}-k_x^2\varphi\right)=ik_xa_2\delta(z+z_0),$$

$$\frac{d^2\tilde{\varphi}}{dz^2}-\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_a}k_x^2\tilde{\varphi}+6\pi\frac{g\mathscr{P}_s}{\alpha\mu\varepsilon_a}ik_x\tilde{p}_0=0, \qquad (4')$$

область II

$$\frac{d^2\tilde{p}_0}{dz^2}-k_x^2\tilde{p}_0+ik_xa_1\left(\frac{d^2\tilde{\varphi}}{dz^2}-k_x^2\tilde{\varphi}\right)=0,$$

$$\frac{d^2\tilde{\varphi}}{dz^2}-\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_a}k_x^2\tilde{\varphi}-6\pi\frac{g\mathscr{P}_s}{\alpha\mu\varepsilon_a}ik_x\tilde{p}_0=0. \qquad (4'')$$

Здесь введены обозначения: $\varepsilon_c=1+4\pi/\alpha$; ε_a — диэлектрическая проницаемость кристалла соответственно вдоль сегнетоактивной оси и в перпендикулярном направлении; $g=2\mu q_1$,

$$a_1=\frac{\frac{3}{2}\frac{g\mathscr{P}_s}{\alpha}\frac{1+\nu}{1-\nu}}{1-\frac{1+\nu}{1-\nu}\frac{g^2\mathscr{P}_s^2}{\alpha\mu}},$$

$$a_2=\frac{\frac{3}{2}\mu b\frac{1+\nu}{1-\nu}}{1-\frac{1+\nu}{1-\nu}\frac{g^2\mathscr{P}_s^2}{\alpha\mu}}.$$

Решая стандартным способом систему уравнений (4′), (4″) и сшивая полученные решения на плоскости ($z=0$), находим напряженность электрического поля $\tilde{E}_x^{\text{ext}}$ ($z=0$), создаваемую в месте равновесного положения границы, дислокацией

$$\tilde{E}_x^{\text{ext}}(z=0)=\frac{i}{2}\frac{a_2}{a_1}\frac{\gamma k_x}{\varepsilon_c/\varepsilon_a+\gamma-1}\left(\frac{1}{|k_x^*|}e^{-|k_x^*|z_0}-\frac{1}{|k_x|}e^{-|k_x|z_0}\right). \qquad (5)$$

где $\gamma=6\pi a_1 gP_s/\alpha\mu\varepsilon_a$; $k_x^*=(\varepsilon_c/\varepsilon_a+\gamma)\,k_x$.

При изгибе доменной границы на ее поверхности возникают связанные электрические заряды с плотностью [7]

$$\rho^{\text{ind}}=-[\mathscr{P}_s]\cdot\mathbf{n}\delta(z), \qquad (6)$$

где $\mathbf{n}$ — единичный вектор нормали к поверхности границы, в линейном приближении по смещению доменной границы $\xi(x)$ из равновесного положения имеет вид

$$\mathbf{n}=\left(-\frac{\partial\xi}{\partial x},\ 0,\ 1\right). \qquad (7)$$

Тогда, подставляя (6) в (2) и учитывая при этом соотношение (7), находим электрическое поле, индуцированное доменной границей как функцию ξ

$$\tilde{E}_x^{\text{ind}}(z=0)=\frac{2\pi k_x[\mathscr{P}_s]}{(\varepsilon_a\varepsilon_c)^{1/2}}\frac{k_x}{|k_x|}\xi. \qquad (8)$$

Приравнивая сумму выражений (5) и (8) в соответствии с условием (3) нулю, определяем Фурье-образ смещения ξ доменной границы из равновесного положения в поле краевой дислокации

$$\xi=-\frac{i\sqrt{\varepsilon_a\varepsilon_c}}{4\pi[\mathscr{P}_s]}\frac{a_2}{a_1}\frac{\gamma}{\varepsilon_c/\varepsilon_a+\gamma-1}\frac{k_x}{|k_x|}\left(\frac{1}{|k_x^*|}e^{-|k_x^*|z_0}-\frac{1}{|k_x|}e^{-|k_x|z_0}\right). \qquad (9)$$

Производя обратное Фурье-преобразование, находим конфигурацию границы в поле дислокации

$$\xi(x)=\frac{gb}{2\pi a}\frac{\sqrt{\varepsilon_a\varepsilon_c}}{\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_a}+\gamma-1}\frac{1+\nu}{1-\nu}\frac{1}{1-\frac{1+\nu}{1-\nu}\frac{g^2\mathscr{P}_s^2}{a\mu}}\times$$
$$\times\left\{\frac{1}{\sqrt{\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_a}+\gamma}}\operatorname{arctg}\frac{x}{\sqrt{\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_a}+\gamma}\,z_0}-\operatorname{arctg}\frac{x}{z_0}\right\}.$$

Как видно из этого выражения, доменная граница в начале координат образует размытую ступеньку, величина которой в случае $\varepsilon_c/\varepsilon_a\gg\max(1,\gamma)$ равна

$$|\xi(+\infty)-\xi(-\infty)|=\frac{gb\sqrt{\varepsilon_a}}{4\sqrt{\pi}\,a}\frac{(1+\nu)(1-\nu)}{1-\frac{1+\nu}{1-\nu}\frac{g^2\mathscr{P}_s^2}{a\mu}}\backsim|T-T_c|^{-1/2}.$$

При изгибе доменной границы на ее поверхности возникают связанные электрические заряды, плотность которых ρ^{ind} имеет вид

$$\rho^{\mathrm{ind}}=-\frac{gb\mathscr{P}_s}{\pi a}\frac{\sqrt{\varepsilon_c/\varepsilon_a}}{1-\frac{1+\nu}{1-\nu}\frac{g^2\mathscr{P}_s^2}{a\mu}}\frac{z_0^3}{(x^2+z_0^2)\left[x^2+\left(\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_a}+\gamma\right)z_0^2\right]}\delta(z).$$

Зная Фурье-образ ξ (9) и используя соотношение (6), нетрудно определить энергию взаимодействия W дислокации с доменной границей

$$W=\int\tilde{\varphi}^{\mathrm{ext}}(\tilde{\rho}^{\mathrm{ind}})^*\frac{dk_x}{2\pi}.$$

Во избежание характерных для теории дислокаций логарифмических расхождений в энергии W, связанных с медленным законом убывания с расстоянием упругих и электрических полей дислокации, удобнее рассчитать непосредственно силу взаимодействия F дислокации с границей

$$F=-\frac{dW}{dz_0}=-\frac{\sqrt{\varepsilon_0/\varepsilon_a}\,g^2b^2\mathscr{P}_s^2}{2a^2\varepsilon_a(\varepsilon_c/\varepsilon_a+\gamma-1)^2}\left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\right)^2 f\left(\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_a},\ \gamma\right)\frac{1}{z_0},\tag{10}$$

где

$$f\left(\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_a},\ \gamma\right)=\frac{\varepsilon_c/\varepsilon_a+\gamma+1-2\sqrt{\varepsilon_c/\varepsilon_a+\gamma}}{\varepsilon_c/\varepsilon_a+\gamma}.$$

В случае, если $\varepsilon_c/\varepsilon_a\gg\max(1,\gamma)$, то

$$F=-\frac{g^2b^2\mathscr{P}_s^2}{a^2\varepsilon_a(\varepsilon_c/\varepsilon_a)^{1/2}}\left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\right)^2\frac{1}{z_0}\backsim\alpha^{1/2}\backsim|T-T_c|^{1/2}.$$

Как видно из формулы (10), сила взаимодействия F имеет характер притяжения и очень медленно убывает с расстоянием обратно пропорционально z_0. Заметим, например, что в случае заряженных дефектов [2] $F\sim 1/z_0^2$, в случае электрических диполей $F\sim 1/z_0^4$. Область применимости формулы (10) устанавливается условием применимости континуального описания $z_0\gg\delta$, где δ — ширина доменной границы, и условием применимости линейного по смещению доменной границы ξ приближении при решении системы (1)—(3)

$$|\xi||\nabla E_x^{\mathrm{ext}}|\ll|E_x^{\mathrm{ext}}|.\tag{11}$$

Используя полученные выше выражения для $\xi(x)$, легко видеть, что условие (11) будет выполняться, если

$$z_0\gg z^*=\frac{gb}{2a}\frac{1+\nu}{1-\nu}\frac{\sqrt{\varepsilon_c/\varepsilon_a}}{\sqrt{\varepsilon_c/\varepsilon_a+\gamma}}\frac{|1-\sqrt{\varepsilon_c/\varepsilon_a+\gamma}|}{\varepsilon_c/\varepsilon_a+\gamma-1}.$$

Последнее выражение в случае $\varepsilon_c/\varepsilon_a\gg\max(1,\gamma)$ принимает вид

$$z_0 \gg z^* = \frac{gb}{2\sqrt{a}} \frac{1+\nu}{1-\nu} \sqrt{\frac{\varepsilon_a}{4\pi}}. \qquad (12)$$

Сравнивая δ и z^* (12), легко видеть, что оба параметра имеют одинаковую температурную зависимость $\sim T - T_c^{-1/2}$ и по порядку величины совпадают. В последнем нетрудно убедиться, обратившись для оценки константы g к экспериментальным данным [8].

Подставляя max (δ, z^*) в выражение (10), можно получить оценку наибольшей силы взаимодействия дислокации с доменной границей. Так, в случае $\varepsilon_c/\varepsilon_a \gg \max(1, \gamma)$ имеем

$$F_{\max} = -\frac{2\sqrt{\pi}\, gb\mathscr{P}_s^2}{a^{3/2}\varepsilon_c^{3/2}} \frac{1+\nu}{1-\nu} \backsim \alpha \backsim |T - T_c|.$$

Численные оценки, согласно с [8, 9], показывают, что для типичных сегнетоэлектриков $F_{\max}$ может достигать $\sim 10^4 \div 10^5$ Дж/М^2.

В представленном здесь расчете в уравнении равновесия доменной границы (3) пренебрегалось силой поверхностного натяжения, силой Пайерлса, вкладами, связанными с различием пьезокоэффициентов в контактирующих доменах. Полученные формулы позволяют оценить правомочность таких приближений. Используя выражение для ξ (x), нетрудно показать, что максимальный вклад в конфигурационную силу, действующую на границу со стороны силы поверхностного натяжения $f_s = k\partial^2\xi/\partial x^2$, где k — коэффициент поверхностного натяжения, равен ($\varepsilon_c \gg \varepsilon_a$)

$$f_s^{\max} \simeq \frac{3kgb\varepsilon_a\sqrt{\varepsilon_c}}{40\pi^2} \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{1}{z_0^2}.$$

Сравнивая это выражение с силой, действующей на границу со стороны дислокации

$$f_g \simeq \frac{3}{5\pi} gb\mathscr{P}_s^2 \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{1}{z_0}$$

в той же точке ($x \approx 1/3z_0$), и учитывая, что $k = 2/3\,\alpha\mathscr{P}_s^2\delta = (2^{3/2}/3)(\alpha\varkappa)^{1/2}\mathscr{P}_s^2$ где $\varkappa$ — корреляционная постоянная, видим, что силой поверхностного натяжения f_s можно пренебречь, если

$$z_0 \gg \varepsilon_a\sqrt{\varkappa}/3\sqrt{\pi}. \qquad (13)$$

Условие (13) поглощается более сильным условием $z_0 \gg \delta$, использованным в тексте.

Ширина ступеньки $\Delta\xi$ на границе, обусловленная взаимодействием с дислокацией, должна быть много больше межатомного расстояния a для возможности пренебрежения потенциальным рельефом Пайерлса. Это требование выполняется с удовлетворительной точностью даже для комнатных температур: в $BaTiO_3$ при $\nu \approx 0.3$, $\varepsilon_c = 160$, $\varepsilon_a = 4100$, $|g| \approx$ $\approx 0.63 - \Delta\xi/a \approx 8.0$; в ТГС при $\nu \approx 0.3$, $\varepsilon_c = 43$, $\varepsilon_a = 7.1$, $g \approx 2.0 - \Delta\xi/a \approx$ ≈ 2.7. Для определения коэффициента g использованы экспериментальные данные по влиянию давления на фазовые переходы [8].

Список литературы

[1] Darinsky B. M., Nechaev V. N., Fedosov V. N. // Phys. Stat. Sol. (a). 1980. V. 59. N 2. P. 701—705.
[2] Гриднев С. А., Попов В. М., Нечаев В. Н., Шувалов Л. А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 1. С. 3—7.
[3] Косилов А. Т., Перевозников А. М., Рощупкин А. М. // Поверхность. 1983. № 10. С. 18—35.
[4] Перцев Н. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 9. С. 2805—2814.
[5] Нечаев В. Н., Рощупкин А. М. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 8. С. 2286—2291.

[6] Де Вит Р. Континуальная теория дисклинаций. М.: Мир, 1977. 208 с.
[7] Нечаев В. Н., Рощупкин А. М. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 6. С. 1908—1910.
[8] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. С. 185, 188.
[9] Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. 555 с.

Воронежский
политехнический институт

Поступило в Редакцию
30 декабря 1989 г.