

## Термодинамика и кинетика начальных стадий переключения в сегнетоэлектриках

© 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 28 марта 2000 г.  
В окончательной редакции 25 мая 2000 г.)

Исследуются термодинамика и кинетика переключения в сегнетоэлектриках на примере переключения собственных сегнетоэлектриков со  $180^\circ$  доменами. Изучена начальная стадия переключения в области слабой метастабильности. Найдено выражение, описывающее зависимость критического размера домена от величины переключающего поля. Получено уравнение, описывающее эволюцию функции распределения переполаризованных доменов по размерам. Выведены формулы, позволяющие рассчитать число образующих зародышей переполаризации от величины переключающего поля.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 98-03-32791 и 99-03-32768), Российского центра "Интеграция" (проект № А0151), гранта НАТО "Наука за мир" Sfr 973252 и гранта "CONACYT" (проект N 32208).

Сегнетоэлектрические кристаллы и пленки широко используются в качестве ячеек памяти в интегральных устройствах и другой технике [1]. Важнейшим свойством таких структур является их способность менять направление поляризации. В результате чего возникает ток переключения. С течением времени при многократных актах переключения знакопеременными импульсами в таких системах происходит уменьшение переключаемого заряда и, как следствие, уменьшение тока переключения [1–6]. Явление переключения в сегнетоэлектриках широко изучается теоретически [6–9] и экспериментально [2–5]. В обзоре Скотта [1], например, можно найти обобщенный анализ этих исследований, а в работе [5] представлен обзор микроскопических исследований по эволюции структуры доменов, формирующихся в процессе переключения.

В настоящее время существуют два основных подхода к описанию кинетики переключения. Оба основываются на том, что процессы переключения являются фазовыми переходами первого рода, в результате которых в объеме сегнетоэлектрика зарождаются области (домены) с поляризацией, противоположной исходной. В первом подходе [1] параметры, определяющие временную зависимость тока, являются набором эмпирических подгоночных величин. Во втором подходе [2–4,6] соответствующие параметры выражаются через параметры модели Колмогорова–Аврами [10,11], широко применяемой при описании степени заполнения объема растущими кристаллами. В последнее время принимаются попытки модернизировать второй подход. В частности, учитываются эффекты, связанные с ограниченными размерами сегнетоэлектрических образцов [4] и т.п.

Отметим, что, несмотря на все усилия исследователей, существенного прогресса в понимании процесса переключения сегодня нет. Это связано, на наш взгляд, с тем, что модель Колмогорова–Аврами является чисто

геометрической моделью. В уравнения, которые использует эта модель, входят такие параметры, как скорость зарождения доменов и скорость их роста. Эти величины не определены в рамках модели Колмогорова–Аврами и должны находиться из термодинамики и кинетической теории. Перед исследователями, занимающимися выращиванием кристаллов и пленок из пара, раствора или расплава вставали [12–14] такие же проблемы, и первой моделью, которая использовалась для описания роста кристаллов и пленок была модель Колмогорова–Аврами.

В настоящее время построена строгая кинетическая теория фазовых переходов первого рода, результаты которой обобщены в [12,14]. В этих работах показано, что фазовые переходы первого рода являются сложными многостадийными процессами, сопровождающимися различными нелинейными явлениями. Теория, развитая в [12–14], позволяет с единых позиций описать все многообразие протекающих процессов и вычислить все важнейшие характеристики фазового перехода (скорость образования новой фазы, скорость роста зародышей, эволюцию функции распределения зародышей по размерам, степень заполнения зародышами объема образца, структуру раздела границ фаз и т.д.). Последний подход мы и будем использовать для описания процессов переключения в сегнетоэлектриках, находящихся в электрических полях. Рассмотрение будет проводиться на примере собственного сегнетоэлектрического кристалла, имеющего  $180^\circ$  домены.

### 1. Термодинамика переключения

Пусть сегнетоэлектрический кристалл, находящийся в полностью упорядоченном состоянии при температуре ниже точки Кюри, представляет собой пластину толщиной  $L$ , помещенную между обкладками конденсатора. На-



Величина  $\xi_{\max} = |P_{z1s}|/|P_{z10}| - 1$  имеет смысл максимально достижимой переполаризации. При  $\xi > \xi_{\max}$  первоначальная ориентация сегнетоэлектрической фазы становится полностью неустойчивой и начинается спонтанная переполаризация сегнетоэлектрика.

## 2. Кинетика переключения и процессы зарождения переполаризованных областей

Наиболее общим методом исследования фазовых переходов является полевая теория [12,17], позволяющая с единых позиций подойти к описанию фазовых переходов первого рода. При этом несущественно, находится ли система, претерпевающая переход, в области сильной или слабой метастабильности. Тем не менее для использования этого метода необходимо знать уравнение состояния системы. Если уравнение состояния неизвестно, можно попытаться найти его приближенно, используя разложение Ландау для термодинамического потенциала. Такое разложение (и уравнение состояния) справедливо, как известно, только вблизи точки фазовых переходов второго рода, что существенно сужает область его возможного применения. В классической теории используется такой феноменологический параметр, как поверхностное натяжение, что не позволяет рассчитать структуру межфазной границы. В полевой же теории структура межфазной границы вычисляется. При исследовании фазовых переходов первого рода в сегнетоэлектриках будем использовать как полевой подход, так и классическую теорию зарождения, поскольку уравнение состояния (2) известно только вблизи точки Кюри. Интерес же представляет описание фазовых переходов во всей области изменения термодинамических параметров. Рассмотрим вначале процессы переключения в области слабой метастабильности.

## 3. Кинетика начальной стадии переключения в области слабой метастабильности

Напомним, что поляризация  $P_z$ , значение которой использовалось выше, определяется следующим образом [16]:

$$P_z = \frac{1}{\omega} \sum_i e_i r_{zi},$$

где  $\omega$  — объем элементарной ячейки кристалла,  $p_{zi} = \sum_i e_i r_{zi}$  — дипольный момент элементарной ячейки, записанный в приближении точечных зарядов ионов,  $e_i$  — заряд иона  $i$ ,  $r_{zi}$  —  $z$ -компонента  $i$ -го радиус-вектора заряда. Отсюда

$$p_{zi} = P_z \omega. \quad (8)$$

Предположим, что элементарными структурными элементами доменов являются элементарные ячейки кри-

сталла с дипольным моментом  $p_{iz}$ . Число элементарных ячеек в домене объемом  $V_d$  равно

$$n = \frac{V_d}{\omega},$$

а величина поляризации этого домена есть

$$P_{zn} = p_{zi} n. \quad (9)$$

Введем функцию распределения  $f(n, t)$  доменов по числу элементарных ячеек в них, нормированную на число доменов  $N(t)$  в единице объема кристалла, т. е.

$$N(t) = \int_0^\infty f(n, t) dn.$$

От функции  $f(n, t)$  можно перейти к функции распределения доменов по степени поляризации  $f(P_{zn}, t)$ , используя соотношение  $f(n, t) dn = f(P_{zn}, t) dP_{zn}$  и выражение (9).

Согласно классической теории зарождения [12–14,18], кинетическое уравнение, описывающее процесс зарождения новой фазы, можно записать в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t} = I_{n-1} - I_n, \quad (10)$$

где  $f(n, t)$  — функция распределения доменов, переполаризованных по числу элементарных ячеек в них,  $I_{n-1}$  — поток зародышей новой фазы, переходящий из размера  $n-1$  в размер  $n$ ,  $I_n$  — поток зародышей новой фазы, переходящий из размера  $n$  в размер  $n-1$ . Отсюда имеем

$$I_{n-1} = W_{n-1,n} f(n-1, t) - W_{n,n-1} f(n, t),$$

$$I_n = W_{n,n+1} f(n, t) - W_{n+1,n} f(n+1, t).$$

Здесь  $W_{n-1,n}$ ,  $W_{n,n-1}$ ,  $W_{n,n+1}$  — вероятности перехода зародышей из состояния с одним числом элементарных ячеек в другое. В зависимости от размера зародышей их переполаризации можно разделить на две категории: на зародыши с  $n < n_c$  и на зародыши с  $n > n_c$ , где  $n_c$  характеризует зародыш критического размера, находящийся в равновесии со средой. Зародыши с  $n < n_c$  распадаются, так как среда для них ”недополяризована”, а зародыши с  $n > n_c$  растут, поскольку среда для них ”переполаризована”. Такое распределение зародышей по размерам связано с наличием межфазной энергии раздела между зародышем с вектором поляризации вдоль поля и средой, имеющей противоположное направление вектора поляризации. В области между зародышем и средой происходит поворот вектора поляризации, что и приводит к возникновению дополнительной энергии.

При  $n \gg 1$  мы можем перейти от разностного уравнения (10) к дифференциальному. В результате получим

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} W_{n,n+1} \left[ \frac{1}{k_B T} \frac{\partial R_{\min}}{\partial n} f(n, t) + \frac{\partial f}{\partial n} \right], \quad (11)$$

где  $W_{n,n+1}$  — коэффициент диффузии зародышей переполаризации в пространстве размеров,  $R_{\min}(n)$  — минимальная работа, затрачиваемая системой для образования зародышей,  $\partial R_{\min}/\partial n$  — изменение минимальной

работы при изменении числа структурных элементов в домене при  $n < n_c$ .

Величина  $(W_{n,n+1}/k_B T)(\partial R_{\min}/\partial n)$  есть скорость роста зародышей размера  $n$ , т. е.

$$\frac{dn}{dt} = -W_{n,n+1} \frac{1}{k_B T} \frac{\partial R_{\min}}{\partial n}, \quad (12)$$

а величина  $W_{n,n+1}(\partial f/\partial n)$  описывает случайные блуждания зародыша в пространстве размеров.

Решение уравнения (11) позволит найти основную характеристику процесса переполаризации, именно функцию распределения  $f(n, t)$ , а также зависимость числа доменов, возникающих в процессе переключения, зависимость изменения среднего размера доменов и многие другие характеристики этого процесса.

Процесс любого фазового превращения первого рода можно условно разделить на ряд характерных временных стадий [12,13] для удобства их анализа. На начальной стадии система, в которой происходит фазовый переход не чувствует, что образовалась новая фаза, и ее термодинамические параметры не меняются. На следующих этапах фазового превращения термодинамические параметры системы изменяются и это отражается на процессе зарождения.

На начальном этапе зарождения достаточно рассмотреть стационарное уравнение (11) и определить стационарный поток образующихся зародышей переполаризации. Для его нахождения необходимо определить коэффициент  $W_{n,n+1}$ , минимальную работу образования зародыша  $R_{\min}(n_c)$  и критический размер зародыша переполаризации  $n_c$ . Для определения этих величин можно использовать два эквивалентных подхода. Первый — классический [18], требующий знания равновесной функции распределения для определения потока зародышей. Во втором подходе, разработанном в [19], используются определенные соотношения между коэффициентами поглощения  $W_{n,n+1}$  и испускания  $W_{n+1,n}$ . Они позволяют, не используя равновесной функции распределения, получить выражение для стационарного потока зародышей. Оба подхода приводят к одному и тому же результату. Для вычисления потока зародышей переполаризации воспользуемся последней методикой.

Итак, для зародышей с  $n < n_c$  функция распределения  $f(n) \sim \exp(-R(n)/k_B T)$  ( $T < T_c$ ) обращает в нуль левую часть (11), т. е.  $\partial f/\partial t = 0$ . Это означает, что вероятности перехода  $W_{n,n+1}$ ,  $E_{n+1,n}$ , изменяющие размеры зародышей на один структурный элемент, точно такие же, как и для гетерофазных флуктуаций, находящихся в равновесных условиях.

Используя развитый в [19] подход, можно получить соотношения между коэффициентами поглощения и испускания, справедливые для всех значений  $n$ . Рассмотрим вспомогательный сегнетоэлектрический кристалл с таким значением поляризации, что зародыш размера, соответствующего  $n > n_c$ , будет находиться с ним в

равновесии. Система вспомогательный сегнетоэлектрик — истинный сегнетоэлектрик находится в локальном термодинамическом равновесии. Введение такой вспомогательной системы позволяет установить соотношение

$$\frac{W_{n,n+1}}{W_{n+1,n}} = \begin{cases} \exp\left(\frac{-\tilde{R}_{\min}}{k_B T}\right), & n < n_c \\ \exp\left(\frac{-\tilde{R}_{\min}}{k_B T}\right), & n > n_c, \end{cases} \quad (13)$$

справедливое для всех значений  $n$ .

Вычислим минимальную работу образования зародыша переполаризованной фазы с поляризацией  $P_{zn}$  в сегнетоэлектрическом кристалле. Согласно [20], минимальная работа, необходимая для образования зародыша в среде, есть  $R_{\min}(n) = \Delta W + \Delta_0 W$ , где  $\Delta W$  — полное изменение энергии зародыша, а  $\Delta_0 W$  — изменение энергии среды при образовании зародыша. Величины с индексом нуль относятся к среде, а без индекса — к зародышу. Рассмотрим величину  $\Delta_0 W$ . Из термодинамики следует, что изменение энергии при обратимом переходе из одного состояния в другое есть

$$\Delta_0 W' = -p_0 \Delta_0 V + T_0 \Delta_0 S + \mu_0 \Delta_0 n. \quad (14)$$

Для сегнетоэлектрика, находящегося в электрическом поле, необходимо также учесть работу электрических сил, т. е.

$$\begin{aligned} \Delta_0 W &= \Delta_0 W' + E_{z0} \Delta_0 D_{z0} \\ &= \Delta_0 W' + E_{z0} \Delta_0 P_{z0} + \Delta_0 \left( \frac{\varepsilon_0 E_z^2}{2} \right). \end{aligned} \quad (15)$$

В уравнении (14)  $p_0$ ,  $T_0$ ,  $\mu_0$  — соответственно давление, температура, химический потенциал среды,  $\Delta_0 V$ ,  $\Delta_0 S$  — соответствующие изменения объема и энтропии среды,  $E_{z0}$  — напряженность электрического поля в среде,  $D_0$  — электрическая индукция среды, а  $P_{z0}$  — поляризация среды. Величина  $\varepsilon_0 E_z^2/2$  — работа, связанная с возбуждением электрического поля между обкладками конденсатора. Поскольку исследуется внутреннее поле сегнетоэлектрика, эта величина не будет учитываться и все параметры будут выражаться не через индукцию, а через поляризацию. Знак минус перед выражением работы электрических сил в (14) появился из-за того, что среда совершает работу, связанную с образованием зародыша.

Давление, объем и температура в системе остаются неизменными, поэтому  $p_0 = p$ ,  $T_0 = T$ ,  $n_0 = n$ ,  $\Delta_0 V = -\Delta V$ . Для изменения энтропии имеем  $\Delta S + \Delta_0 S = 0$ . Компоненты поляризации и поля в среде и зародыше направлены противоположно друг другу, т. е.  $\Delta_0 P_{z0} = -\Delta P_z$  и  $E_{z0} = -E_z$ . Отсюда для  $R_{\min}(n)$  получим

$$R_{\min}(n) = \Delta(W + p_0 V - T_0 S - E_{z0} P_z) - \mu_0 n. \quad (16)$$

Перепишем выражение (16) в более удобной форме, замечая, что электрическое поле в зародыше размером  $n$

есть  $E_{zn}$ . С учетом (15) получим

$$R_{\min}(n) = \Delta(W + p_0V - T_0S - E_{zn}P_z) + (E_{zn} - E_{z0})P_z - \mu_0n. \quad (17)$$

Рассмотрим энергию зародыша  $W$ , входящую в (16). Она состоит из объемной части энергии зародыша  $W_v$  и поверхностной части  $W_s$ . Для их вычисления, мы должны знать форму зародыша. Форма зародышей переполаризации в отличие от зародышей, образующихся при обычных фазовых переходах не может быть произвольной. Этот факт связан с решением уравнений Максвелла в диэлектрике [15,16]. Именно из решений уравнений Максвелла следует, что на поверхности раздела доменов нормальная компонента вектора электрической индукции непрерывна, так же непрерывна и тангенциальная компонента вектора поля  $\mathbf{E}$ . Это значит, что границы раздела между доменами старой и новой фаз должны быть параллельны оси  $z$ . Поэтому в процессе переполаризации в сегнетоэлектрическом кристалле будут возникать домены в виде плоских пластин или цилиндров, которые при такой форме должны простираться на всю толщину кристалла  $L$ . Однако, как будет показано далее, вероятность возникновения доменов при большой толщине  $L$  будет стремиться к нулю. Это связано с затратами энергии системой на образование межфазной поверхности. При анализе обычных фазовых переходов первого рода такой проблемы не возникает [12], поскольку зародыши имеют форму либо близкую к сферической, либо это двумерные цилиндрические зародыши, высота которых  $H$  порядка межатомных расстояний. В общем случае очевидно, что форма доменов при переключении не будет сохраняться. В одних случаях радиус доменов может уменьшаться по мере его прорастания в глубь кристалла, в других — домен будет приобретать огранку. В данной работе для простоты вычислений будем считать, что в кристалле по всей толщине возникают домены с высотой  $H$  по порядку величины, равной размеру элементарной ячейки кристалла  $H \sim \omega^{1/3}$ . Затем они мгновенно сливаются в один длинный цилиндрический домен. Ширина (или радиус) таких доменов будут изменяться в процессе их зарождения и последующей эволюции. В этом случае  $W_s = 2(\pi H\omega)^{1/2}\sigma n^{1/2}$ , где  $\sigma$  — поверхностное натяжение доменной стенки.

Заметим, что выражение, стоящее под знаком  $\Delta$  в уравнении (17), есть термодинамический потенциал зародыша с внутренним полем  $E_{zn}$ , т. е.

$$\phi(P_{zn}) = \Delta(W + p_0V - T_0S - E_{zn}P_z) = \tilde{\mu}n, \quad (18)$$

где  $\tilde{\mu}$  — химический потенциал зародыша новой фазы, размера  $n$  с учетом поверхностного натяжения, т. е.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi(P_{zn})}{\partial n} \Big|_{E_z, p, T} &= \tilde{\mu}(E_{zn}, p, T) \\ &= \mu(E_{zn}, p, T) + \frac{(\pi H\omega)^{1/2}\sigma}{n^{1/2}}. \end{aligned} \quad (19)$$

Найдем величину  $\tilde{R}_{\min}$ , входящую в формулу (13),

$$\tilde{R}_{\min} = \frac{\partial R_{\min}}{\partial n} \Big|_{E_z, p, T} = (\tilde{\mu} - \mu_0) + (E_{zn} - E_{z0}) \frac{\partial}{\partial n} P_z, \quad (20)$$

где  $\partial P_z / \partial n$  есть поляризация на один структурный элемент в зародыше, т. е. величина  $p_{zi}$ , введенная выше (см. уравнение (9)).

Выпишем в явной форме  $\tilde{\mu}(E_{zn}, p, T) - \mu_0(E_{zn}, p, T)$ , учитывая, что равновесное значение поляризации зародыш–среда определяется соотношением

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}(E_{zn}, p, T) &= \mu(E_{zn}, p, T) + \frac{(\pi H\omega)^{1/2}\sigma}{n^{1/2}} \\ &= \mu_0(E_{zn}, p, T). \end{aligned} \quad (21)$$

Равновесное значение поля  $\tilde{E}_z$  зародыш–среда (зародыш бесконечно большого размера  $n \rightarrow \infty$ ) определяется из условия

$$\mu(\tilde{E}_z) = \mu_0(\tilde{E}_z). \quad (22)$$

Вычитая из (21) соотношение (22) и разлагая левую и правую части полученного соотношения в окрестности точки  $\tilde{E}_z$  по малому отклонению  $(E_{zn} - \tilde{E}_z) / \tilde{E}_z$ , получим для основной части спектра распределения зародышей

$$\frac{\partial \mu}{\partial E_z} \Big|_{\tilde{E}_z} (E_{zn} - \tilde{E}_z) + \frac{(\pi H\omega)^{1/2}\sigma}{n^{1/2}} = \frac{\partial \mu_0}{\partial E_z} \Big|_{\tilde{E}_z} (E_{zn} - \tilde{E}_z). \quad (23)$$

В последнем разложении мы оставили только первый член, учитывая малость отклонения  $E_{zn}$  от  $\tilde{E}_z$ .

Поскольку  $-\partial \mu / \partial E_z \Big|_{\tilde{E}_z} = p_{zi2}$ , а  $-\partial \mu_0 / \partial E_z \Big|_{\tilde{E}_z} = p_{zi1}$ , где  $p_{zi1}$  — элементарная поляризация среды, а  $p_{zi2}$  — элементарная поляризация зародыша. Эти величины равны по абсолютной величине и имеют противоположное направление. Обозначим  $p_{zi1} = p_{zi}$ , тогда  $p_{zi2} = -p_{zi}$ , и из (23) имеем

$$\begin{aligned} 2(E_{zn} - \tilde{E}_z)p_{zi} &= \frac{(\pi H\omega)^{1/2}\sigma}{n^{1/2}}, \\ n^{1/2} &= \frac{(\pi H\omega)^{1/2}\sigma}{2p_{zi}(E_{zn} - \tilde{E}_z)}. \end{aligned} \quad (24)$$

Из рис. 2 видно, что равновесному состоянию сегнетоэлектрика отвечает значение поля  $\tilde{E}_z = 0$ . С другой стороны, критический размер зародыша переполаризации, находящегося в равновесии с сегнетоэлектриком в переключающем поле, определяется соотношением  $E_{znc} = E_{z0}$ .

Учитывая это соотношение и  $\tilde{E}_z = 0$ , из (24) получим

$$n_c^{1/2} = \frac{(\pi H\omega)^{1/2}\sigma}{2p_{zi}E_{z0}}. \quad (25)$$

Опуская индекс 0, указывающий на принадлежность поля к среде (т. е. к той части сегнетоэлектрика, которая еще не переполаризована), окончательно имеем

$$n_c^{1/2} = \frac{(\pi H\omega)^{1/2}\sigma}{2p_{zi}E_z}. \quad (26)$$

Мы получили формулу, определяющую число структурных элементов в критическом зародыше переполаризации (26). Она аналогична формулам, описывающим число структурных элементов в критических зародышах, образующихся в растворах и расплавах [12–14, 19]. Электрическое поле играет роль пересыщения или переохлаждения.

Выразим (26) не через число элементарных ячеек  $n_c$ , а через радиус критического домена  $R_c$

$$R_c = \frac{\sigma\omega}{2p_{zi}E_z}. \quad (27)$$

Теперь можно получить выражение для работы образования зародыша критического размера. Из (17)–(24) следует, что она равна

$$R_{\min}(n_c) = (\pi H\omega)^{1/2} \sigma n_c^{1/2}. \quad (28)$$

Перепишем уравнение (20), используя полученные выше соотношения и (21)

$$\begin{aligned} \tilde{R}_{\min} &= \frac{\partial R_{\min}}{\partial n} = \mu_0(E_{zn}, p, T) - \mu_0(E_{z0}, p, T) \\ &- (E_{zn} - E_{z0})p_{zi} = \frac{\partial \mu_0}{\partial E_z|_{E_{z0} \approx E_{zn}}} (E_{zn} - E_{z0}) \\ &- (E_{zn} - E_{z0})p_{zi} = -2(E_{zn} - E_{z0})p_{zi}. \end{aligned} \quad (29)$$

Отметим, что, введя вспомогательный сегнетоэлектрик и найдя соотношения (13), мы получили выражение для  $\tilde{R}_{\min}$ , справедливое во всей области значений  $n$ , лежащих вблизи критического размера. Из (29) можно видеть, что  $\partial R_{\min}/\partial n$  для зародыша критического размера при условии, что  $E_{zn} = E_{znc} = E_{z0}$ , равна нулю.

Перейдем теперь к вычислению потока зародышей переполаризации в пространстве размеров.

#### 4. Определение коэффициента диффузии в пространстве размеров $W_{n,n+1}$

Для вычисления коэффициента диффузии в пространстве размеров  $W_{n,n+1}$  обратимся к уравнению (12). Из него видно, что скорость роста домена  $dn/dt$  размера  $n$  зависит как от  $W_{n,n+1}$ , так и от  $\partial R_{\min}/\partial n$  (29). Для того, чтобы найти  $W_{n,n+1}$ , определим скорость роста  $\partial n/\partial t$  иным образом — запишем ее в виде

$$\frac{dn}{dt} = [\beta(E_{zn}) - \beta(E_{z0})]S, \quad (30)$$

где  $\beta(E_{zn})$  — поток присоединяющихся к боковой поверхности домена переполаризованных элементарных областей (ячеек),  $\beta(E_{z0})$  — обратный поток ячеек, приводящий к ”растворению домена”,  $E_{zn}$  — поле во вспомогательной среде, находящейся в равновесии с доменом размера  $n$ ,  $E_{z0}$  — поле в среде исследуемого

сегнетоэлектрика,  $S = 2(\pi H\omega)^{1/2} n^{1/2}$  — боковая поверхность цилиндрического домена. Отметим, что мы рассматриваем домен размера  $n > n_c$ , находящийся в равновесии со вспомогательным сегнетоэлектриком. Будем считать, что процесс роста домена идет посредством перехода атомов в ячейках из одного состояния в другое непосредственно на границе между доменами. В этом случае можно определить потоки  $\beta(E_{zn})$  и  $\beta(E_{z0})$  следующим образом. Если сегнетоэлектрик находится в равновесном состоянии (внешнее электрическое поле отсутствует и полная его поляризация равна нулю), то потоки элементарных ячеек, возникающие под действием тепловых флуктуаций от доменов с поляризацией, ориентированной вдоль и против оси  $z$ , равны. В неравновесном состоянии поляризация системы будет изменяться. Рассмотрим величину

$$\beta'_0 = \nu \exp(-V_0/k_B T),$$

где  $\nu$  — 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 поляризации в отсутствие поля. Если умножить  $\beta'_0$  на число элементарных ячеек на поверхности доменов  $N_s$ , то можно получить равновесный поток элементарных ячеек

$$\beta_0 = N_s \nu \exp(-V_0/k_B T).$$

Величину  $N_s$  можно оценить как  $N_s \sim 1/\omega^{2/3}$ , где  $\omega^{2/3}$  — площадь, занимаемая ячейкой на поверхности домена.

Если сегнетоэлектрик находится во внешнем поле, величина барьера  $V_0$  изменяется. Для каждой ячейки, находящейся в домене, поляризация которого направлена по полю, барьер понижается до величины  $V_0 - p_{zi}E_z$ , а для ячеек, находящихся в доменах с противоположной поляризацией, он повышается до  $V_0 + p_{zi}E_z$ . Потоки ячеек с поверхности одного домена в другой при наличии поля становятся неравными друг другу. Поток ячеек из среды есть  $\beta(E_{zn}) = \beta_0 \exp(p_{zi}E_{zn}/k_B T)$ , а поток ячеек с зародыша критического размера равен  $\beta(E_{z0}) = \beta_0 \exp(p_{zi}E_{z0}/k_B T)$ . Если  $p_{zi}E_z \ll k_B T$ , можно разложить экспоненты, стоящие в выражении для этих потоков, в ряд. Ограничиваясь линейными членами разложения из формулы (30), получим зависимость скорости роста боковой поверхности домена размера  $n > n_c$

$$\frac{dn}{dt} = 2(\pi H\omega)^{1/2} \beta_0 \frac{p_{zi}(E_{zn} - E_{z0})}{k_B T} n^{1/2}. \quad (31)$$

Теперь можно найти коэффициент диффузии в пространстве размеров  $W_n$ . Для этого сравним зависимость (31) с (12), с учетом (29) для  $W_n$  получим

$$W_n = (\pi H\omega)^{1/2} \beta_0 n^{1/2}. \quad (32)$$

Отсюда для зародыша критического размера

$$W_{n_c} = (\pi H\omega)^{1/2} \beta_0 n_c^{1/2}. \quad (33)$$

## 5. Поток зародышей переполаризации

Зная работу образования зародыша критического размера и выражение для коэффициента диффузии в пространстве размеров и следуя стандартной методике, можно вычислить стационарный поток зародышей переполаризации, проходящих через критический барьер. Согласно [12,13,18,19], этот поток имеет вид

$$I = N_v W_{n_c} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{-\frac{1}{2k_B T} \frac{\partial^2 R_{\min}}{\partial n^2} \Big|_{n=n_c}} \exp \left[ -\frac{R_{\min}(n_c)}{k_B T} \right], \quad (34)$$

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

Подставим в формулу (34) значения  $W_{n_c}$  из (33),  $R_{\min}(n_c)$  из (28) и

$$\frac{\partial^2 R_{\min}}{\partial n^2} \Big|_{n_c} = \frac{(\pi H \omega)^{1/2} \sigma}{4n_c^{3/2}}.$$

Окончательно получим

$$I = \frac{N_v \pi^{1/4} \beta_0 (H \omega)^{3/4} \sigma^{1/2}}{2\sqrt{2} n_c^{1/4} \sqrt{k_B T}} \exp \left( -\frac{(\pi H \omega)^{1/2} \sigma n_c^{1/2}}{k_B T} \right). \quad (35)$$

Выразим в (35) критический радиус  $n_c$  через напряженность поля согласно (26), т. е.

$$I = \frac{N_v \beta_0 (H \omega)^{1/2} (p_{zi} E_z)^{1/2}}{2\sqrt{k_B T}} \exp \left( -\frac{\pi H \omega \sigma^2}{2k_B T p_{zi} E_z} \right). \quad (36)$$

Выражение (36) описывает поток переполаризованных доменов в зависимости от величины приложенного поля. Логарифмируя (36), получаем

$$\ln I = \ln K - \frac{1}{2} \ln E_z - \frac{\pi H \omega \sigma^2}{2k_B T p_{zi} E_z}, \quad (37)$$

где

$$K = \frac{\beta_0 (H \omega p_{zi})^{1/2}}{2\sqrt{k_B T}}.$$

Поскольку логарифм — слабо меняющаяся функция, то в первом приближении можно считать, что второй член в уравнении (37) от поля не зависит. В этом случае получается удобное для оценок экспериментальных данных выражение

$$\ln I \approx \text{const} - \frac{\pi H \omega \sigma^2}{2k_B T p_{zi} E_z}, \quad (38)$$

где const обозначает первые два члена в (37).

Оценим время установления и существования стационарного потока зародышей переполаризации. Область с  $n < n_c$  определяется главным образом гетерофазными флуктуациями переполаризации. Следовательно, существующий поток устанавливается за время прохождения области  $\delta n_0$  окрестности критической точки,

в которой гидродинамическая скорость роста зародышей переполаризации равна нулю, т. е.  $dn/dt = 0$  и  $\partial R_{\min}(n)/\partial n|_{n=n_c} = 0$ . Ширина этой области  $\delta n_0$  равна

$$\delta n_0 = \left( -\frac{1}{2k_B T} \frac{\partial^2 R_{\min}(n)}{\partial n^2} \right)^{-1/2}. \quad (39)$$

Отсюда следует, что время установления стационарного потока может быть оценено следующим образом:

$$t \sim \frac{(\delta n_0)^2}{W_{n,n+1}}. \quad (40)$$

Время существования стационарного потока определяется условием, что время прохождения зародышем области  $\delta n_0$  в пространстве размеров значительно меньше времени выхода из области окрестности критической точки  $\delta n_0$  в результате движения зародыша критического размера, т. е.

$$\frac{(\delta n_0)^2}{W_{n,n+1}} \leq \frac{\delta n_0}{dn_c/dt}. \quad (41)$$

Подставляя соответствующие значения  $\delta n_0$  и  $W_{n,n+1}$  в (40), имеем

$$t \sim \frac{8k_B T n_c}{\pi H \omega \beta_0 \sigma}$$

и, учитывая выражение для  $n_c$  (26), получим

$$t \sim \frac{2k_B T \sigma}{\beta_0 (p_{zi} E_z)^2}. \quad (42)$$

Таким образом, время установления стационарного потока или время появления первого зародыша (инкубационный период) обратно пропорционально квадрату электрического поля.

Отметим, что нами найдено выражение для стационарного потока (35) (или (36)) зарождающихся доменов. В настоящее время развиты методы [12,13], позволяющие решать нестационарное уравнение Фоккера–Планка (11) и находить нестационарный поток доменов переполаризации. Однако основной процесс образования новой фазы начинается на следующей стадии, тогда, когда в системе образуется так много зародышей, что они меняют пересыщение в системе (в нашем случае поле в сегнетоэлектрике), что приводит к зависимости потока зародышей от времени. Эта стадия будет исследована в дальнейшем.

## Список литературы

- [1] J.F. Scott. *Ferroelectrics review* **1**, 1 (1998).
- [2] В.Я. Шур, Е.Л. Румянцев, С.Д. Макаров. *ФТТ* **37**, 6, 1687 (1995).
- [3] V.Ya. Shur, E.L. Romyantsev, S.D. Makarov. *Ferroelectrics* **172**, 361 (1995).
- [4] В.Я. Шур, Н.Ю. Пономарев, Н.А. Тонкачева. *ФТТ* **38**, 6, 1889 (1996).
- [5] L.I. Dontzowa, N.A. Tikhomirova, L.A. Shuvalov. *Ferroelectrics* **97**, 87 (1989).

- [6] Y. Ishibashi, Y. Takagi, J. Phys. Soc. Jpn. **31**, 506 (1971).
- [7] W. Yang, T. Zhu. J. Mech. Phys. Solid **46**, 2, 291 (1998).
- [8] C.L. Wang, L. Zhang, W.L. Zhong, P.L. Zhang. Phys. Lett. **A254**, 297 (1999).
- [9] J.M. Liu, Z.G. Liu. Materials Lett. **36**, 17 (1998).
- [10] А.Н. Колмогоров. Изв. АН СССР. Сер. мат. **3**, 355 (1937).
- [11] M. Avrami. J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939); **9**, 17 (1941).
- [12] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН **168**, *10*, 1083 (1998).
- [13] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. Prog. Surf. Sci. **56**, *1*, 1 (1996).
- [14] С.А. Кукушкин, В.В. Слезов. Дисперсионные системы на поверхности твердых тел (эволюционный подход): Механизмы образования тонких пленок. Наука, СПб. (1996). 312 с.
- [15] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Т. 8. Электродинамика сплошных сред. Наука, М. (1982). 624 с.
- [16] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1995). 302 с.
- [17] А.З. Покровский, Б.И. Шумило. ЖЭТФ **77**, *4(10)*, 1417 (1979).
- [18] Я.Б. Зельдович. ЖЭТФ **12**, *4(10)*, 525 (1942).
- [19] В.В. Слезов, С.А. Кукушкин. ФТТ **38**, *2*, 433 (1996).
- [20] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. Ч. 1. Наука, М. (1995). 606 с.