

Кинетика 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.)

Исследуется кинетика переключения в сегнетоэлектриках на стадии массовой переполаризации и заключительной стадии процесса. Исследование проводится на примере переключения собственных сегнетоэлектриков со 180° доменами. Выведена полная система уравнений, описывающая процессы переключения, учитывающая изменение переполаризации в процессе фазового превращения. Найдено решение этой системы уравнений. Вычислены все основные характеристики процесса переключения, а именно найдена эволюция функции распределения доменов по размерам, определена зависимость изменения плотности доменов и потока доменов от времени процесса. Получена формула, описывающая изменение переполаризации от времени. Изучены механизмы роста доменов. Получено уравнение, позволяющее рассчитать величину тока переключения и его изменение во времени. Предложен метод нахождения ряда констант сегнетоэлектрических кристаллов по исследованию эволюции тока переключения.

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).

Данная работа продолжает начатое в работе [1] исследование процессов переключения в сегнетоэлектрических кристаллах, находящихся в электрическом поле. В этой работе мы рассмотрим основные и заключительные стадии переключения и получим аналитические выражения для тока переключения. В [1] было отмечено, что любой фазовый переход первого рода можно условно разбить на три стадии. На первой стадии система еще не чувствует, что образовалась новая фаза и ее термодинамические параметры практически не меняются. На следующих этапах фазового превращения термодинамические параметры меняются и это их изменение влияет на процесс зарождения. Согласно [1], оказывается, что на первой стадии фазового превращения достаточно найти стационарный поток зародышей. Оно определит граничное условие к системе уравнений, описывающей следующую стадию фазового перехода. Перейдем к ее изучению.

1. Кинетика массовой переполаризации сегнетоэлектрического кристалла

Согласно общей теории фазовых переходов [2–4], в том случае, если основной спектр зародышей достиг критического, флуктуации практически не будут влиять на рост зародышей новой фазы. Поэтому основное кинетическое уравнение фазовых переходов первого рода (11) из работы [1] может быть переписано в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial n} [V_n f(n, t)] = 0, \quad (1)$$

где V_n — скорость роста зародыша, а $f(n, t)$ — функция распределения переполаризованных доменов по разме-

рам. Таким образом, на этой стадии член, описывающий флуктуации, не учитывается. На этой стадии фазового перехода переполаризация в системе не является постоянной величиной. Она меняется в процессе фазового превращения, поскольку образующиеся зародыши переполаризации изменяют общее значение поляризации в кристалле. Поэтому, кроме уравнения для функции распределения (1), необходимо записать уравнение закона сохранения полного дипольного момента в кристалле.

В дифференциальной форме оно выглядит следующим образом:

$$J(E_z^0) \frac{p_i}{P_{z10}} = \frac{d\xi}{dt} + \frac{p_i}{P_{z10}} \int_0^\infty V_n f(n, t) dn. \quad (2)$$

Здесь ξ — относительная переполаризация (понятие переполаризации было введено нами в первой части [1]); P_{z10} — равновесное значение поляризации, p_{zi} — дипольный момент элементарной ячейки объема ω ; $J(E_z^0) p_{zi} / P_{z10}$ — источник переполаризации, создаваемой внешним полем; p_i / P_{z10} , $\int_0^\infty V_n f(n, t) dn$ — скорость "потребления поляризации" доменами новой фазы. Определим источник $J(E_z^0)$. Под воздействием поля в сегнетоэлектрике будут изменяться направления поляризации в его элементарных ячейках. Для того чтобы найти число возникающих в единицу времени в единице объема кристалла элементарных векторов поляризации поступим так же, как мы поступали при вычислении скорости роста доменов [1]. Пусть $J(E_z^0)$ — число возникающих под воздействием поля элементарных векторов переполаризации. Воспользовавшись результатами работы [1], мы можем выписать выражение для числа переполаризованных ячеек, возникающих в единице

объема кристалла в единицу времени. Оно равно

$$J(E_z^0) = \beta_0'' \frac{P_{zi}(E_z^0 - \bar{E}_z)}{k_B T},$$

где $\beta_0'' = N_v \nu \exp(-V_0/k_B T)$; V_0' — высота энергетического барьера для поворота элементарного диполя в ячейке из состояния с одним направлением поляризации в другое в отсутствие внешнего поля; N_v — число элементарных ячеек в единице объема кристалла $N_v = 1/\omega$; ω — объем на одну элементарную ячейку; ν — частота колебаний атомов в ячейке; E_z^0 — внешнее поле источника к моменту начала процесса массовой переполаризации; \bar{E}_z — поле, которое действовало на систему до момента начала действия источника. Учитывая, что $P_z^0 = P_{z10} + \chi \varepsilon_0 E_z^0$ [1], где χ — диэлектрическая восприимчивость, ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, получим

$$\xi^0 = \frac{J(E_z^0) p_{zi} \tau}{P_{z10}} = \frac{(P_z^0 - \bar{P}_z)}{P_{z10}}, \quad (3)$$

где $\tau = k_B T \chi \varepsilon_0 / \beta_0'' p_{zi}^2$. В общем случае источник $(J(E_z^0) p_{zi}) / P_{z10}$ может зависеть от времени. По аналогии с [2–4] систему уравнений (1) и (2) можно решить численно с источниками любого вида и, в частности импульсными. Перепишем уравнение (2) в виде

$$\frac{\xi^0}{\tau} = \xi'(t) + \frac{p_i}{P_{z10}} \int_0^\infty V_n f(n, t) dn. \quad (4)$$

В том случае, если время τ достаточно мало и можно пренебречь производной $\xi'(t)$ вследствие малости ее изменения на этой стадии, систему уравнений (1) и (5) можно решить аналитически. Метод решения подобных систем был развит в [2,4]. При этом уравнение (4) запишется в виде

$$\xi^0 = \tau \frac{p_i}{P_{z10}} \int_0^\infty V_n f(n, t) dn. \quad (5)$$

Уравнение (1) и (5) описывают кинетику переключения в сегнетоэлектрических кристаллах. Для их решения необходимо знать выражение скорости роста доменов V_n . В [1] мы получили это выражение. Оно имеет вид

$$V_n = 2(\pi H \omega)^{1/2} \beta_0 \frac{P_{zi}(E_z - E_{zn})}{k_B T} n^{1/2}, \quad (6)$$

где H — высота зародыша, мы приняли ее равной примерно $\omega^{1/3}$; β_0 — равновесный поток элементарных ячеек.

Как показано в [2,3], на этой стадии фазового перехода пересыщение (в нашем случае ”переполаризация”) меняется незначительно и еще достаточно велико, поэтому размер возникающих и растущих зародышей n значительно превышает критический, т.е. $n \gg n_c$. В связи с этим

запишем выражение (6) в виде

$$V_n = 2 \text{const} E_z(t) n^{1/2}, \quad (7)$$

где $\text{const} = \beta_0 (\pi H \omega)^{1/2} p_{zi} / k_B T$.

Теперь мы имеем полную систему уравнений и можем найти ее решения. Для этого перепишем уравнение (7) в виде

$$V_n = \frac{dn}{dt} = 2 \frac{\xi(t)}{t_0} n^{1/2}, \quad (8)$$

в котором t_0 — характерное время роста,

$$t_0 = \left(\frac{\beta_0 (\pi H \omega)^{1/2} p_{zi} P_{z10}}{k_B T \chi \varepsilon_0} \right)^{-1}.$$

Введем безразмерный радиус зародышей ρ таким образом, чтобы исчезла зависимость от n в скорости роста, т.е. перейдем к переменной $\rho = n^{1/2}$.

Поскольку $f(n, t) dn = g(\rho, t) d\rho$, то уравнения (1) и (2) можно переписать в виде

$$\frac{\partial g(\rho, t)}{\partial t} + \frac{\xi(t)}{t_0} \frac{\partial}{\partial \rho} [g(\rho, t)] = 0, \quad (9)$$

$$\frac{\xi_0}{\xi(t)} - 1 = \lambda \int_0^\infty \rho g(\rho, t) d\rho \quad (10)$$

с граничными и начальными условиями вида $g(0, t) = I(\xi(t)) t_0 / \xi(t)$, $g(\rho, 0) = 0$, ($\rho > \rho_c$), $\lambda = 2k_B T \chi \varepsilon_0 / (t_0 \beta_0'' p_{zi} P_{z10})$; $\xi_0 = (P_z^0 - P_{z10}) / P_{z10}$. При выводе последнего уравнения мы преобразовали ξ^0 к ξ_0 .

Система уравнений (8)–(10) полностью описывает кинетику переключения в сегнетоэлектриках на стадии, когда основной спектр зародышей еще не достиг критического размера [2–4], и для тех случаев, когда скорость изменения пересыщения мала по сравнению с поступающим в систему ”поток переполаризации”. Решение этой системы можно найти методом, развитым в [4]. Оно выглядит следующим образом:

$$I(t) = \frac{I(\xi_0) \exp[-T^k(t) \varphi_k(T(t))]}{1 + (1/\Gamma) T^k(t) \varphi_k(T(t))}, \quad (11)$$

$$N(t) = I(\xi_0) t_k \varphi_k(T(t)), \quad (12)$$

$$\xi(t) = \frac{\xi_0}{1 + (1/\Gamma) T^k(t) \varphi_k(T(t))}, \quad (13)$$

где $I(t)$ — поток доменов переполаризации к моменту времени t , $N(t)$ — плотность зародившихся переполаризованных доменов к моменту времени t , а $\xi(t)$ — относительная переполаризация к моменту времени t . Γ — параметр, согласно [4] равный

$$\Gamma = -\xi_0 \left. \frac{dR_{\min}}{d\xi} \right|_{\xi=\xi_0},$$

где R_{\min} — минимальная работа образования зародышей новой фазы в сегнетоэлектрике, выражение для которой получено в [1]. В данном случае

$$\Gamma = \frac{\pi H \sigma^2 \omega \chi \varepsilon_0}{2k_B T p_{zi} P_{z10} \xi_0}.$$

Функция распределения числа переполаризованных областей по величине поляризации имеет вид

$$f(\rho, t) = \begin{cases} \frac{I(\xi_0)t_0}{\xi_0} \exp[-T(t) - \frac{t_0\rho}{t_k\xi_0}]^k \times \varphi_k[T(t) - \frac{t_0\rho}{t_k\xi_0}], & \rho \leq \frac{\xi_0 t_k}{t_0} T(t), \\ 0 & \rho > \frac{\xi_0 t_k}{t_0} T(t). \end{cases} \quad (14)$$

Здесь поток зародышей $I(\xi_0)$ определяется по формуле (36) работы [1],

$$T = \frac{t}{t_k} - \frac{1}{\Gamma} \int_0^T x^k \varphi_k(x) dx, \\ t_k = \frac{t_0}{\xi_0} \left[\frac{\xi_0}{(k+1)\omega\Gamma I(\xi_0)\tau} \right]^{1/(k+1)}, \quad (15)$$

где вспомогательная функция $\varphi_k(x)$ определяется из решения уравнения $d\varphi_k/dx = \exp(-x^k\varphi_k)$ при условии $\varphi_k(0) = 0$ [2,4]; k — коэффициент, зависящий от механизма роста зародышей [2–4]; $\tau = (k_B T \chi \varepsilon_0) / (\beta_0'' p_{zi}^2)$. В данном случае

$$k = 1.$$

Переполаризованную область максимального размера можно определить из формулы

$$\rho_{\max} = \frac{\xi_0 t_k T(t)}{t_0},$$

отсюда

$$T = \frac{t_0 \rho_{\max}}{t_k \xi_0}.$$

Это равенство можно использовать в качестве определения перенормированного времени.

В заключение отметим, что решение (11)–(15) имеет смысл только в том случае, если $\Gamma \gg 1$. В противоположной ситуации систему уравнений необходимо решать численно.

Перейдем теперь к исследованию поздней стадии эволюции ансамбля переполаризованных областей.

2. Оствальдовское созревание ансамбля переполаризованных доменов

Оствальдовское созревание является заключительной стадией фазовых переходов. На этой стадии новых зародышей уже не образуется, ”переполаризация” стремится к нулю [2,3]. При этом между переполаризованными доменами возникает своеобразное взаимодействие. Средний размер зародышей переполаризации в ансамбле будет увеличиваться в результате ”растворения”, т.е. поворота вектора поляризации в направлении против поля, и роста больших зародышей в результате поворота по полю части векторов поляризации.

При этом средняя величина переполаризации в кристалле будет уменьшаться. Это обусловлено уменьшением свободной энергии системы за счет уменьшения поверхности раздела фаз и соответственно уменьшения напряжения на границе доменных стенок. В общем случае домены больших размеров будут поглощать малые. Между зародышами переполаризации возникает своеобразное взаимодействие, связанное с тем, что каждый домен чувствует обобщенное поле поляризации всей системы доменов. Этот факт очевидным образом должен быть связан с законом сохранения общей поляризации системы (2). Перепишем уравнения (1) и (2) в переменных R и t , где R — радиус переполаризованных областей. Поскольку

$$f(n, t)dn = f(R, t)dR,$$

то

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R}[V_R f(R, t)] = 0. \quad (16)$$

На стадии оствальдовского созревания происходит конкуренция между доменами разных размеров, обусловленная ростом критического размера в системе, который становится сравнимым с радиусом доменов.

В том случае, если размеры доменов сравниваются с критическими, мы должны учитывать не только поток присоединяющихся к домену ячеек, но и обратный поток ячеек, приводящий к растворению домена. Поэтому для описания скорости и роста доменов обратимся к уравнению (6). Вспоминая, что E_n выражается через число частиц по формуле (24) работы [1], после несложных преобразований для роста доменов имеем следующее уравнение:

$$V_n = \frac{\pi H \omega \beta_0 \sigma}{k_B T} \left(\frac{n^{1/2}}{n_c^{1/2}} - 1 \right). \quad (17)$$

При выводе последнего уравнения мы учли формулу (26) из [1].

Отметим, что выражение для скорости роста доменов (17) получено в предположении, что доменная стенка растет за счет равновероятного присоединения к каждой точке ее поверхности структурных элементов. Такой механизм роста соответствует росту шероховатых граней кристаллов [2,3,5] и называется нормальным механизмом роста. Из теории роста кристаллов хорошо известно [5], что существуют еще два возможных механизма роста граней кристаллов, а именно механизм послыного роста и рост граней посредством двумерного образования зародышей и их слияния. На стадии зарождения и массовой переполаризации домены имеют еще маленькие размеры, их поверхности не сформированы. Поэтому выше мы рассматривали только один наиболее вероятный механизм их роста. На поздней стадии эволюции переполаризация стремится к нулю и условия становятся близкими к равновесию. Поверхности доменных стенок при этом могут быть гладкими. Это приводит к тому, что наряду с механизмом нормального роста

становится возможным рост доменов за счет послойного роста граней. В связи с этим рассмотрим подробнее другие механизмы роста доменов.

3. Механизмы роста доменов

Рост доменов посредством двумерного зарождения мы не будем исследовать по двум причинам. Во-первых, для его описания необходимы более подробные сведения о структуре поверхностей доменных стенок. Как правило, процесс образования двумерных зародышей наиболее вероятен на дефектах граней, которые значительно его ускоряют. Во-вторых, после образования двумерных зародышей далее стенка все равно растет посредством послойного механизма.

Для вычисления скорости роста доменов посредством послойного механизма рассуждаем следующим образом. Предположим, что домен состоит из N граней и на каждой его грани образуются двумерные зародыши таким образом, что вся поверхность грани полностью ими заполнена.¹ В общем случае такие зародыши можно представить в виде двумерных плоских пластин, например квадратов, имеющих линейный размер грани l . Площадь каждого такого двумерного зародыша оценим как $S_c \approx \pi(l/2)^2$ или $S_c \approx \pi r_c^2$, где r_c — радиус дискообразного двумерного зародыша, вписанного в квадрат. Число зародышей, образующих грань домена высотой H , есть соответственно $N \approx H/2r_c$. Объем ограниченного таким образом "цилиндрического" домена есть суммарный объем его одинаковых прямоугольных параллелепипедов, основанием которых является двумерный квадрат. Толщина таких параллелепипедов равна радиусу домена R .

Изменение термодинамического потенциала домена, имеющего N граней, можно записать как

$$\Delta\Phi = -\Delta\bar{\mu}N\frac{H}{2r_c\omega}S_cR + \sigma N\frac{H}{2r_c}S_c, \quad (18)$$

где $\Delta\mu(R)$ — средняя разность химических потенциалов в среде и переполаризованном домене. В общем случае r_c есть функция R . В первом приближении связь между $r_c(R)$ и R можно считать линейной. Критический радиус двумерного зародыша на поверхности домена определяется средним значением $\Delta\mu(R)$ у этой поверхности,

$$r_c(R) = \frac{\sigma_{st}\omega}{\Delta\mu(R)}, \quad (19)$$

где σ_{st} — поверхностное натяжение ступени; разность химических потенциалов в среде и переполаризованном домене $\Delta\mu(R)$ определяется соотношением (24) работы [1], в котором число частиц n выражено через радиус домена R .

¹ Если грань не заполнена полностью, на границе между средой с одним направлением поляризации и зародышем, имеющим поляризацию другого направления, возникнут заряды, что приведет к нарушению непрерывности нормальной компоненты электрического поля (см. [1]).

Для нахождения критического размера ограниченного таким образом домена продифференцируем $\Delta\Phi$ по R и приравняем полученное выражение нулю. В результате получим (это легко показать и мы не приводим подробного вывода), что критический радиус такого домена определяется формулой (26) работы [1]. Это означает, что критический радиус доменов, ограниченных подобным образом, не отличается от критического радиуса доменов, не имеющих огранки. На основании этого мы можем записать выражение для скорости послойного роста доменов. Воспользуемся для этого аналогией между ростом ограниченных зародышей, рост которых изучался в работах [6,7], и ростом доменов. Из нее следует, что скорость роста домена по нормали к его поверхности пропорциональна разности потоков элементарных ячеек, присоединяющихся и отрывающихся от единицы площади ступени. Кроме того, скорость пропорциональна доле площади боковой поверхности домена, к которой присоединяются переполаризованные ячейки. Эта доля площади S равна числу двумерных зародышей, образующих грань домена высотой H , т.е. $H/2r_c$. Обозначим через $\beta_{st}(E)$ поток присоединяющихся к единице площади ступени элементарных ячеек, а через $\beta_{st}(E_n)$ — поток отрывающихся ячеек, тогда скорость роста домена равна

$$V_n = \frac{H}{2r_c}[\beta_{st}(E) - \beta_{st}(E_n)]S. \quad (20)$$

Подставляя в (20) значение $S = 2(\pi H\omega)^{1/2}n^{1/2}$, получим

$$V_n = \frac{\pi^{1/2}H^{3/2}}{r_c}(\omega)^{1/2}[\beta_{st}(E) - \beta_{st}(E_n)]n^{1/2}. \quad (21)$$

Коэффициенты $\beta_{st}(E)$ и $\beta_{st}(E_n)$ зависят от внешнего поля E . Для их вычисления воспользуемся методикой, которую мы применяли в [1], и выпишем выражение скорости роста доменной стенки. Оно равно

$$V_n = \frac{\pi^{1/2}H^{3/2}}{n_c}(\omega)^{1/2}\beta_{st0}\frac{p_{zi}(E_z - E_{nz})}{k_B T}n^{1/2}. \quad (22)$$

В этом выражении $\beta_{st0} = N_{st}\nu_{st}\exp(-v_{st0}/k_B T)$, N_{st} — число элементарных ячеек у ступени, ν_{st} — частота колебаний атомов в ячейках у ступени, $\nu \sim \nu_{st}$, V_{st} — энергия перехода атомов из одного состояния в ячейке в другое с изменением направления поляризации у ступени в равновесном состоянии в отсутствие поля.

Итак, мы рассмотрели два наиболее вероятных, на наш взгляд, механизма роста доменов. Выразим (17) и (22) не через число частиц в домене n , а через их радиус R . В результате для роста доменов посредством нормального механизма получим

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\beta_0\omega^2\sigma}{2k_B T R} \left(\frac{R}{R_c} - 1 \right). \quad (23)$$

Преобразуя подобным образом уравнение (22), для доменов, растущих за счет послойного механизма, получим

$$\frac{dR}{dt} = \frac{H\omega^2\beta_{st0}\sigma^2}{4k_B T\sigma_{st}R_c} \left(\frac{R}{R_c} - 1 \right). \quad (24)$$

Перейдем теперь к анализу полученных уравнений. Уравнение баланса (2) имеет вид

$$Q_0 + \int_0^t \xi_0(t') dt' = \frac{\bar{P}_z(t) - P_{z10}}{P_{z10}} + \frac{\pi H p_i}{P_{z10} \omega} \int_0^\infty f(R, t) R^2 dR, \quad (25)$$

здесь

$$Q_0 = \frac{P_{z0} - P_{z10}}{P_{z10}} + \frac{\pi H p_i}{P_{z10} \omega} \int_0^\infty f_0(R) R^2 dR.$$

Будем считать, как в [2,8], что источник $\int_0^t \xi_0(t) dt$ затухает во времени и мажорируется полиномами вида $\xi_0(t) = (\xi_0/\tau) t^{n-1}$, где $n \geq 0$ — показатель роста поля, а ξ_0 и τ были введены выше. Для простоты мы считаем, что источник равномерно распределен в образце.

Система (16) и (25) с одним из уравнений (23) или (24), определяющим зависимость скорости роста зародышей, составляет полную систему уравнений и формально полностью совпадает с уравнениями, описывающими позднюю стадию фазового перехода первого рода [8] (стадию остальдовского созревания).

Впервые решение такой системы уравнений было получено Лифшицем и Слезовым, см. [2,3,8]. Однако в [9] (см. также [2]) было получено несколько иное и более строгое асимптотическое рассмотрение, результатами которого мы воспользуемся. Стадия остальдовского созревания может наступить только в том случае, если внешнее поле после образования доменов переполяризации либо выключается, либо изменится во времени так, чтобы показатель n , входящий в уравнение (25), был бы меньше $n < 2/p$, p — показатель роста; $p = 2$ при росте зародышей посредством "шероховатого" роста и $p = 3$ при послыном росте зародышей. Тогда средний размер зародыша будет изменяться со временем в результате эволюции [3,9] так:

$$R(t) \rightarrow \text{const}' \cdot t^{1/p}, \quad (26)$$

$p = 2$ при контроле роста зародышей граничной кинетикой и $p = 3$ при послыном росте. Плотность зародышей изменяется со временем по следующему закону:

$$N(t) \rightarrow \text{const}'' \cdot t^{(2/p)-n}, \quad \text{const} \cdot t^{(2/p)-n}. \quad (27)$$

Функции распределения зародышей по размерам, записанные в безразмерных координатах, имеют одинаковый вид для всех фазовых переходов на поздней их стадии. Мы их не приводим, отсылая читателя к работам [2,3,8,9].

В заключение отметим, что, поскольку средний и критический размеры на стадии остальдовского созревания изменяются со временем по закону (26), то переполяризация будет изменяться во времени следующим образом:

$$\xi(t) \rightarrow \text{const}''' \cdot t^{-1/p}. \quad (28)$$

В уравнениях (26)–(28) const' , const'' , const''' — константы, зависящие от механизмов роста доменов. В теории Лифшица–Слезова эти константы легко определяются [2,3,8,9]. Согласно [9], в общем случае эти константы не определяются теоретически и могут быть найдены только при сравнении теоретических формул с экспериментальными данными.

Отметим, что в работе [10] экспериментально исследовалась релаксация переполяризации к равновесному состоянию. В ней экспериментальные кривые аппроксимировались затухающими экспоненциальными зависимостями. Из нашей теории следует, что этими зависимостями на поздней стадии будут функции вида (28). На более же ранней стадии, как следует из (13), переполяризация затухает со временем экспоненциально.

4. Ток переключения в сегнетоэлектриках

Зависимость плотности тока переключения от времени в сегнетоэлектрическом конденсаторе определяется [11] следующим образом:

$$J = -2P_{z10} \frac{dQ}{dt}, \quad (29)$$

где dQ/dt — скорость изменения доли объема Q сегнетоэлектрика, который еще не успел переключиться, P_{z10} — исходное значение спонтанной поляризации сегнетоэлектрика. На самом раннем этапе переключения, т.е. на первой стадии фазового перехода, которую мы исследовали в [1], ток переключения должен отсутствовать. Действительно, выражение для потока зародышей I , полученное нами в [1], описывает процесс переключения лишь в том случае, когда сколько-нибудь заметная доля объема кристалла еще не вовлечена в фазовый переход и скорость изменения доли объема кристалла равна нулю. Основной ток переключения будет течь, когда система войдет в стадию массовой переполяризации. Время начала и продолжительности этой стадии можно оценить по формуле (15). Для вычисления тока переключения на этой стадии рассмотрим следующее. Доля объема, или, как говорят, степень заполнения объема образца зародышами новой фазы, может быть вычислена при помощи двух подходов. Один из них — широко известный метод Колмогорова–Аврами [12,13]. Именно этот метод и использовался в работе [11] для вычисления тока переключения. Однако известно [2,3], что такие величины, как скорость зародышеобразования, скорость роста зародышей, которые входят в формулу Колмогорова–Аврами, не являются параметрами этой теории. Они вычисляются из других соображений. Именно эти параметры мы и нашли выше. Теперь можно подставить их в формулу Колмогорова–Аврами и вычислить значение тока.

Однако использование выражения Колмогорова–Аврами ограничено тем случаем, когда скорость роста зародышей не зависит от их радиуса, а переполяризация в

течение всего процесса остается постоянной. Из уравнений (11)–(13) можно видеть, что это не так. Поэтому использование этой теории для анализа процесса превращения физически не обосновано. Заметим, что в последнее время стали появляться работы [14], в которых делаются попытки исправить этот недостаток. Однако мы воспользуемся другим подходом, позволяющим строго описать процесс заполнения объема системы растущими зародышами с учетом изменения переполаризации зависимости роста зародышей от их размера.

Этот подход основывается на системе кинетических уравнений, полученной выше (уравнения (1)–(10)). В общем случае домены переключения, как и зародыши новой фазы [2,3,15], могут сталкиваться друг с другом и коалесцировать. В том случае если система достаточно разрежена можно предположить, что в основном существенны только парные столкновения. Для их учета в правую часть уравнения (1) добавим интеграл столкновений. Эта процедура была проделана в [15] для учета столкновений зародышей в объемных и поверхностных системах. Выпишем уравнение эволюции для функции распределения доменов переполаризации с учетом возможного их столкновения и коалесценции.

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial[V_n f(n, t)]}{\partial n} = \frac{1}{2} \int_0^n \beta(n - n', n') f(n - n') f(n') dn' - f \int_0^\infty \beta(n, n') f(n') dn', \quad (30)$$

$$f(n_0, t) = I(t)[1 - Z(t)]V_n^{-1}|_{n=n_0}, \quad f(n, 0) = 0, \quad (31)$$

где $I(t)$ — скорость зародышеобразования, $Z = 1 - Q$ — степень заполнения объема сегнетоэлектрика доменами переполаризации, β — ядро коагуляции [15] (считаем, что $f(n, t) = 0$ при $n < n_0$). Поскольку функции V_n и $I(t)$ зависят от переполаризации $\xi(t)$, то уравнение (30) необходимо дополнить законом сохранения поляризации. Перепишем (4) с учетом того, что часть единичного объема сегнетоэлектрика занята уже переполаризованными областями. Область, занятая зародышами переполаризации, равна

$$Z(t) = \omega \int_0^\infty n f(n, t) dn. \quad (32)$$

Тогда уравнение закона сохранения (4), учитывающее то, что зарождение происходит только на свободных местах, имеет вид

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{\xi_0}{\tau} - \frac{\xi}{\tau} - \frac{(P_z/P_{z10} - 1 - \xi)}{(1 - Z)} \frac{dZ}{dt}, \quad (33)$$

где отношение P_z/P_{z10} учитывает различие в доле объема, занятого переполаризованными ячейками в равновесном

состоянии и в полностью переключенном состоянии при наличии поля.

Решение системы (30)–(33) с учетом результатов (11)–(13) позволяет найти все основные характеристики процесса переключения. Для некоторых видов ядер коагуляции удается получить и аналитические решения. Для полного анализа этой системы необходимо знать механизмы взаимодействия доменов переполаризации друг с другом. В [2,3,15] был проведен анализ этой системы уравнений на примере роста кристаллических зародышей новой фазы на поверхности подложек. Для строгих расчетов тока переключения можно воспользоваться аналогией и обратиться к этим результатам. Здесь мы рассмотрим применение этого метода в простейшем случае без учета коалесценции доменов, т.е. интеграл в правой части (30) положим равным нулю. Запишем выражение для $Z(t)$ в переменных ρ и t , учитывая что $\rho = n^{1/2}$, $f(n, t)dn = q(\rho, t)d\rho$. Продифференцируем $Z(t)$ по времени и, преобразуя его с учетом (8), (9) и (37), при условии, что $q(\rho, t)|_{\rho \rightarrow \infty} = 0$, получим

$$\left(\frac{Z'}{\xi}\right)' = \frac{2\omega\xi}{t_0^2} N, \quad (34)$$

где t_0 — характерное время роста, введенное выше (см. (8)), N — число родившихся доменов. В последнем выражении штрих обозначает производную по времени. Дифференцируя (34) еще раз по времени, получим

$$\left[\frac{1}{\xi} \left(\frac{Z'}{\xi}\right)'\right]' = \frac{2\omega}{t_0^2} I(\xi(t)), \quad (35)$$

где $I(\xi(t))$ — поток зародышей.

Поскольку в уравнение для тока переключения входит не Z' , а $Q = (1 - Z)'$, то ток переключения равен

$$\left[\frac{1}{\xi} \left(\frac{j}{\xi}\right)'\right]' = -\frac{4\omega P_{z10}}{t_0^2} I(\xi). \quad (36)$$

Итак, уравнение (36) совместно с уравнением (33) составляет систему уравнений, позволяющую вычислить зависимость тока переключения от времени и приложенного поля. Преобразуем (33) к виду

$$j = -\frac{2P_{z10}((\xi_0/\tau) - (\xi/\tau))(1 - Z)}{(P_z/P_{z10}) - 1 - \xi}. \quad (37)$$

Подставим (37) в (36), получим

$$\left[\frac{1}{\xi} \left(\frac{((\xi_0/\tau) - (\xi/\tau))(1 - Z)}{(P_z/P_{z10}) - 1 - \xi}\right)'\right]' = \frac{2\omega}{t_0^2} I(\xi). \quad (38)$$

Это уравнение определяет зависимость пересыщения от времени. Начальными условиями являются условия равенства нулю тока переключения, его производных по времени и пересыщения.

Зависимость $I(\xi)$ определена в [1], перепишем ее в виде

$$I(\xi) = I_0 \xi^{1/2} e^{-a/\xi}, \quad (39)$$

где

$$I_0 = \frac{N_v \beta_0 \sqrt{H \omega p_{zi} P_{z10}}}{2 \sqrt{k_B T \chi \varepsilon_0}}; \quad \alpha = \frac{\pi H \omega \sigma^2 \chi \varepsilon_0}{2 k_B T p_{zi} P_{z10}}.$$

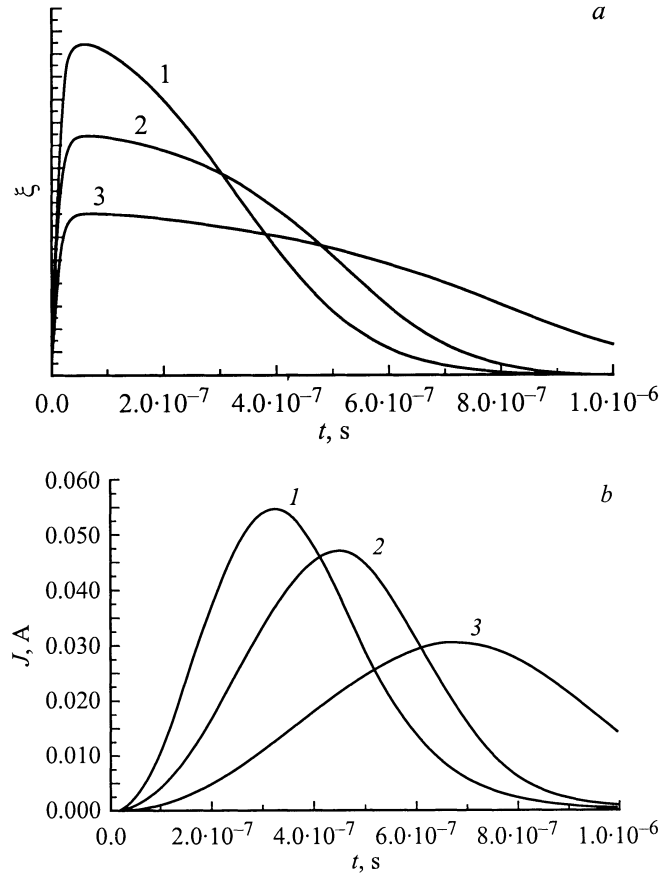
Сравнивая теоретические зависимости тока переключения с экспериментальными, можно определить константы I_0 , t_0 и α , входящие в выражение для потока зародышей $I(\xi)$. На основании этих данных можно определить ряд констант сегнетоэлектриков (поверхностное натяжение σ , кинетические коэффициенты β_0 и т.п.). Кроме того, полученные нами уравнения позволяют определить поток и число доменов переключения, образующихся в процессе реполяризации.

Таким образом, исследование тока поляризации в сегнетоэлектриках открывает уникальную возможность для исследования некоторых трудно определяемых параметров материалов.

Отметим, что решение полной системы (36)–(39), если известны механизмы слияния доменов, даст более полную и точную информацию об этих константах. Следует учитывать, что при построении теории мы считали, что сегнетоэлектрический кристалл является идеальным диэлектриком, ток утечки равен нулю и отсутствуют центры пиннинга, препятствующие движению доменных стенок. Обычно сегнетоэлектрические кристаллы содержат различные типы дефектов. Зарождение на дефектах, как хорошо известно, происходит более интенсивно. В принципе его можно учесть. Подобное исследование на примере зарождения новой фазы на поверхности подложек рассмотрено в работе [2].

5. Обсуждение результатов и сравнение с экспериментом

В заключение сделаем некоторые оценки полученных зависимостей на примере кристаллов TGS, имеющих 180° домены. Так, согласно данным работ [16,17], температура Кюри $T_c \sim 322$ К, поверхностное натяжение при $T \sim 302$ К; $\sigma \sim 0.6 \cdot 10^{-3}$ Дж · м⁻²; $P_{z10} \sim 3 \cdot 10^4$ мкС · м⁻²; $\chi \sim 20$; $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф · м⁻¹; $\omega \sim 6.7 \cdot 10^{-28}$ м³; $N_v \sim 1/\omega$. Отсюда в поле $E = 10^5$ В · м⁻¹ критический размер домена R_c , вычисленный по формуле (38) работы [1], будет равен $R_c \sim 10^{-1}$ мкм, что хорошо соответствует данным, полученным в работе [16]. Подставляя также данные в формулу (42) работы [1] и оценивая β_0 как $\beta_0 \sim 10^{31}$ м⁻²с⁻¹, получим для времени установления стационарного потока $t \sim 10^{-10}$ с в полях $E \sim 10^5$ В · м⁻¹. Подобным образом мы можем оценить величину потока I зарождающихся доменов по формуле (38) работы [1]. Так, если переключающее поле равно, например, $V \sim 10^7$ В · м⁻¹, то для того же кристалла, находящегося при той же температуре



Зависимость реполяризации (a) и тока переключения (b) от времени и величины поля ($I - E_z = 10^6$ В · м⁻¹; 2 — $E_z = 1.5 \cdot 10^5$ В · м⁻¹; 3 — $E_z = 10^5$ В · м⁻¹) при $I_0 \sim 10^{38}$, $\alpha \sim 10$, а $t_0 \sim 10^{-13}$ с, $sP_z/P_{z10} \sim 1.5$, $S \sim 10^{-9}$ м².

$I = 10^{44} \sqrt{H} \exp(-H 10^8) \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-12}$. При $H = 5 \cdot 10^{-10}$ м, $I \sim 10^{39} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$.

При $H \sim 10^{-8}$ м константы, входящие в формулу (39), имеют примерно следующие значения $I_0 \sim 10^{38}$, $\alpha \sim 10$, а $t_0 \sim 10^{-13}$ с. На рисунке, a и b представлены графики зависимости реполяризации и тока переключения от времени и величины поля при этих значениях констант (кристаллы TGS), $P_z/P_{z10} \sim 1.5$ и площади образца, равной $S \sim 10^{-9}$ м², рассчитанные по уравнениям (32)–(39). Можно видеть, что рассчитанные нами кривые тока переключения качественно хорошо отражают ход тока переключения в сегнетоэлектриках [18,19].

В заключение отметим, что подобным образом могут быть исследованы процессы переключения в сегнетоэлектрических кристаллах более широкого класса [18–20], а не только в собственных сегнетоэлектриках со 180° доменами. Для этого необходимо в зависимости

² Относительно зависимости скорости зародышеобразования от H смотрите работу [1]. Там мы приняли, что $H \sim 1/\omega^{1/3}$. В общем случае частота зародышеобразования, как можно видеть, зависит от толщины образца. В тонких пленках, которые, как правило, состоят из мелких блоков, вероятность зарождения доменов реполяризации будет существенно зависеть от размера блоков.

изобарно-изотермического потенциала ввести дополнительные члены и учесть возникающие при этом компоненты упругой энергии. В дальнейшем мы предполагаем развить этот подход. Тем не менее общий вид уравнений, полученных нами, должен остаться прежним.

В заключение авторы выражают глубокую признательность А.Г. Амброку за помощь при численном решении уравнений (30) и (39).

Список литературы

- [1] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **43**, 1, 80 (2001).
- [2] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН **168**, 10, 1083 (1998).
- [3] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. Prog. in Surf. Sci. **56**, 1, 1 (1996).
- [4] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. J. Chem. Phys. **107**, 3247 (1997).
- [5] А.А. Чернов. В кн.: Современная кристаллография. Т. 3. Наука. М. (1980). С. 7.
- [6] С.А. Кукушкин, Т.В. Сакало. ФТТ **34**, 4, 1102 (1992).
- [7] S.A. Kukushkin, T.V. Sakalo. Acta metall mater. **41**, 4, 1237 (1993).
- [8] V.V. Slezov. Phys. Rev. **17**, 1 (1995).
- [9] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ЖЭТФ **113**, 6, 2197 (1998).
- [10] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Е.С. Иванова. ФТТ **39**, 2, 353 (1997).
- [11] Y. Ishibashi, Y. Takagi. J. Phys. Soc. Jpn. **31**, 506 (1971).
- [12] А.Н. Колмогоров. Изв. АН СССР. Сер. мат. **3**, 355 (1937).
- [13] M. Avrami. J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939).
- [14] V.G. Dubrovskiy. Phys. Stat. Sol. (b) **171**, 345 (1992).
- [15] A.V. Osipov. Thin Solid Films. **261**, 173 (1995).
- [16] L.I. Dontzova, N.A. Tikhomirova, L.A. Shuvalov. Ferroelectrics **97**, 87 (1989).
- [17] Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Под ред. Г.А. Смоленского и др. Наука, Л. (1974). 476 с.
- [18] C.L. Wang, L. Zhang, W.L. Zhong, P.L. Zhang. Phys. Lett. **A254**, 297 (1999).
- [19] Н.Н. Крайник, Л.С. Камзина. ФТТ **37**, 4, 999 (1995).
- [20] В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, Е.А. Тараканов. ФТТ **39**, 4, 714 (1997).