Теория переключения многоосных сегнетоэлектриков (начальная стадия)

© М.А. Захаров*, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов

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

(Поступила в Редакцию 24 ноября 2003 г.)

В рамках классической теории зарождения-роста исследуются термодинамика и кинетика переключения многоосных сегнетоэлектриков. Изучена начальная стадия переключения 180° и 90° доменов в тетрагональной, ромбической и тригональной фазах. На основании многомерной кинетической теории фазовых переходов первого рода описана начальная стадия переключения сегнетоэлектрических кристаллов в самом общем случае, когда существует трехмерный рост (по радиусу и высоте) переполяризованных доменов. Получено выражение для работы образования зародыша в окрестности седловой точки активационного барьера в пространстве размеров и форм, найдено выражение, описывающее зависимость критического размера домена от величины переключающего поля. С помощью известной процедуры двумерное кинетическое уравнение Фоккера–Планка сведено к одномерному уравнению Зельдовича, получено стационарное решение уравнения Зельдовича, выведены коэффициенты диффузии в пространстве размеров при нормальном и послойном механизмах доменного роста и найдена основная характеристика начальной стадии переключения — стационарный поток переполяризованных доменов как функция приложенного поля.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-01-00574), Российского центра „Интеграция“ (проекты № А0151 и Б0056), программы „Управление нелинейными механическими системами в условиях неопределенности и хаоса“ (проект № 19), гранта Минпромнауки (проект № 40.010.1.1195), государственный контракт № НФМ-1/03, НШ-2288.2003.1, программы „Университеты России“ (проект № УР.01.01.024) и программы РФФИ-NWO (проект № 047.011.2001.011).

Данная работа является продолжением серии публикаций [1,2], посвященных развитию кинетической теории переключения сегнетоэлектриков и родственных им материалов. В этих работах показано, что напряженность электрического поля при переключении сегнетоэлектриков играет роль, аналогичную роли пересыщения или переохлаждения при обычных фазовых переходах в растворах или расплавах. Указанная аналогия позволяет применять классическую теорию зарождения-роста для построения теории переключения сегнетоэлектриков.

Настоящая работа посвящена теормодинамическому и кинетическому описанию начальной стадии переключения, т. е. стадии флуктуационного образования зародышей новой переполяризованной фазы, в многоосных сегнетоэлектриках. Важнейшая особенность таких кристаллов, типичным примером которых является титанат бария $BaTiO_3$, состоит в том, что возникающий параметр порядка является многокомпонентным. Как следствие, в зависимости от направления внешнего поля в процессе переполяризации сегнетоэлектрика могут образовываться как 180°, так и 90° домены. При этом кинетическое описание зарождения и роста 180° доменов в многоосных сегнетоэлектриках не имеет принципиальных отличий от используегого при исследовании переполяризации одноосных сегнетоэлектриков [1]. Поэтому в данной работе особое внимание уделяется термодинамике и кинетике зарождения 90° доменов.

Другой особенностью описанной далее теории является рассмотрение наиболее общего случая трехмерного доменного роста. Следует отметить, что в предыдущих работах [1,2] неявно предполагался двумерный характер роста зародышей, поскольку учитывался исключительно радиальный доменный рост. В данном случае наличие у переполяризованных доменов двух степеней свободы не позволяет использовать „традиционную“ одномерную кинетическую теорию и требует привлечения двумерного кинетического уравнения Фоккера–Планка. Для анализа и решения соответствующих уравнений используются методы многомерной кинетической теории фазовых переходов первого рода, предложенные Шнейдманом [3] и развитые в работах [4,5].

Статья имеет следующую структуру. В разделе 1 рассматривается термодинамика переключения многоосного сегнетоэлектрика с учетом различных видов симметрии пироэлектрической фазы. Так, в частности, рассматривается переключение в тетрагональной, ромбической и тригональной низкосимметричных фазах. Раздел 2 посвящен исследованию кинетики начальной стадии переключения на основе многомерной кинетической теории фазовых переходов первого рода. При этом вводятся двумерная неравновесная функция распределения переполяризованных доменов по числу элементарных ячеек в них и соответствующее двумерное кинетическое уравнение Фоккера–Планка (Зельдовича), а также находится критический размер домена как функция переключающего поля. В этом же разделе осуществляется процедура сведения двумерного кинетического уравнения к одномерному уравнению Зельдовича и находится основная характеристика кинетики начальной стадии переключения — стационарный поток зародышей переполяризации. Раздел 3 посвящен обсуждению результатов и их качественному сравнению с соответствующими экспериментальными данными на примере титаната бария.

1. Термодинамика переключения

Рассмотрим многоосный сегнетоэлектрический кристалл, находящийся в пространственно однородном (монодоменном) состоянии при температуре ниже точки Кюри. Условимся для определенности считать, что высокосимметричная фаза кристалла имеет точечную группу симметрии $m3m$. Классическим примером сегнетоэлектрика с указанной симметрией параэлектрической фазы могут служить кристаллы титаната бария $BaTiO_3$.

Поместим рассматриваемый кристалл по внешнее электрическое поле напряженности $\mathbf{E}$. Выберем декартову систему координат таким образом, чтобы направления ее осей x, y и z совпадали с направлениями соответствующих поворотных осей четвертого порядка кубической группы $m3m$ исходной высокосимметричной фазы кристалла. Тогда неполный термодинамический потенциал многоосного сегнетоэлектрика, находящегося во внешнем поле, при температуре вблизи точки Кюри, согласно [6], имеет вид

$$\Phi = \Phi_0(p,T) + \frac{1}{2}\alpha(T-T_c)\eta^2 + \frac{1}{4}\beta_1\eta^4 + \frac{1}{2}\beta_2(\eta_x^2\eta_y^2 + \eta_y^2\eta_z^2 + \eta_z^2\eta_x^2) - a\boldsymbol{\eta}\mathbf{E}, \quad (1)$$

где $\boldsymbol{\eta} = \{\eta_x, \eta_y, \eta_z\}$ — параметр порядка собственного сегнетоэлектрического фазового перехода, компоненты которого обладают трансформационными свойствами компонент полярного вектора; $\Phi_0(p,T)$ — часть термодинамического потенциала, не зависящая от параметра порядка; p и T — давление и температура среды, в которой находится кристалл; α, β_1 и β_2 — коэффициенты разложения термодинамического потенциала в ряд по степеням η; T_c — температура Кюри; a — некоторая положительная константа.

Из условия экстремальности термодинамического потенциала (1) получим соотношения, связывающие компоненты параметра порядка и внешее поле,

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\eta_i} = \alpha(T-T_c)\eta_i + \beta_1\eta^2\eta_i + \beta_2(\eta^2-\eta_i^2)\eta_i - aE_i = 0, \quad i = x,y,z. \quad (2)$$

Вместе с тем на основании явного вида потенциала Гиббса (1) можно получить связи между компонентами вектора поляризации $\mathbf{P}$ и компонентами параметра порядка $\boldsymbol{\eta}$

$$P_i = -\frac{\partial\Phi}{\partial E_i} = a\eta_i, \quad i = x,y,z, \quad (3)$$

где равновесные значения компонент параметра порядка определяются решениями системы (2).

Рассмотрим сначала случай, когда внешнее поле выключено ($\mathbf{E} = 0$). Из системы (2) следует, что в отсутствие электрического поля в области температур выше точки Кюри устойчивой является высокосимметричная фаза ($\eta = 0$). При изучении переключения нас будет интересовать температурная область, лежащая ниже точки Кюри, в которой устойчивому состоянию соответствует отличный от нуля параметр порядка (низкосимметричная фаза) и как следствие отличная от нуля поляризация. При этом следует отметить, что в отличие от одноосных сегнетоэлектриков, имеющих одну низкосимметричную фазу, многоосные сегнетоэлектрические кристаллы могут иметь две и более низкосимметричные фазы, каждая из которых устойчива в соответствующей температурной области. Так, например, термодинамический потенциал (1) при $T < T_c$ допускает существование трех различных низкосимметричных фаз [6]. Первая низкосимметрчная фаза, которую в дальнейшем будем называть фазой I, отвечает решениям системы (2) вида

$$\eta_{i1,20}^2 = \eta_{j1,20}^2 = 0, \quad \eta_{k1,20}^2 = \frac{\alpha(T_c-T)}{\beta_1},$$
$$P_{i1,20}^2 = P_{j1,20}^2 = 0, \quad P_{k1,20}^2 = a^2\frac{\alpha(T_c-T)}{\beta_1},$$
$$i,j,k = x,y,z. \quad (4)$$

Вторая низкосимметричная фаза (фаза II) соответствует другому типу решений системы (2)

$$\eta_{i1,20}^2 = \eta_{j1,20}^2 = \frac{\alpha(T_c-T)}{2\beta_1+\beta_2}, \quad \eta_{k1,20}^2 = 0,$$
$$P_{i1,20}^2 = P_{j1,20}^2 = a^2\frac{\alpha(T_c-T)}{2\beta_1+\beta_2}, \quad P_{k1,20}^2 = 0,$$
$$i,j,k = x,y,z. \quad (5)$$

Наконец, решения вида

$$\eta_{x1,20}^2 = \eta_{y1,20}^2 = \eta_{z1,20}^2 = \frac{\alpha(T_c-T)}{3\beta_1+2\beta_2},$$
$$P_{x1,20}^2 = P_{y1,20}^2 = P_{z1,20}^2 = a^2\frac{\alpha(T_c-T)}{3\beta_1+2\beta_2} \quad (6)$$

связаны с третьей возможной низкосимметричной фазой (фаза III).

Возникновение ниже точки Кюри отличного от нуля параметра порядка связано с изменением (понижением) симметрии сегнетоэлектрического кристалла. В частности, решения (4) отвечают тетрагональной точечной группе $4mm$, решения (5) соответствуют ромбической точечной группе $mm2$, а фаза III (решения (6)) имеет тригональную точечную группу симметрии $3m$ [6]. При этом устойчивость в некотором температурном интервале той или иной низкосимметричной фазы определяется соотношениями между коэффициентами разложения термодинамического потенциала (1). В связи с этим описание переключения многоосного сегнетоэлектрика должно учитывать специфику той низкосимметричной фазы, которая реализуется в данных термодинамических условиях.

Количественной мерой степени метастабильности системы при фазовом переходе первого рода в заданных термодинамических условиях является разность химических потенциалов в старой и новой фазах, а временна́я эволюция этой величины позволяет полностью описать кинетику критического явления. При описании фазового перехода первого рода в растворах или расплавах эта величина называется пересыщением или переохлаждением. Для построения последовательной кинетической теории фазового превращения в произвольной метастабильной конденсированной системе (например, при переполяризации сегнетоэлектрика, перемагничивания ферромагнетика, мартенситных превращениях и т.д.) необходимо определить соответствующий аналог пересыщения или переохлаждения. Так, в частности, в кинетической теории переключения одноосных сегнетоэлектриков [1], где фазовый переход описывается однокомпонентным параметром порядка, вводились величины $\Delta P = |P_z - P_{z10}|$, $\xi_P = |P_z - P_{z10}|/|P_{z10}| = \Delta P/|P_{z10}|$, называемые переполяризацией и относительной переполяризацией, а для описания переключения одноосных сегнетоэлектриков-сегнетоэластиков наряду с переполяризацией вводилась величина, называемая передеформацией [2].

Для термодинамического описания переключения в многоосных сегнетоэлектриках, где параметр порядка является многокомпонентным, необходимо осуществить обобщение ранее введенных понятий переполяризации и относительной переполязирации. С этой целью введем величины, характеризующие степень метастабильности многоосного сегнетоэлектрика,

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

которые условимся называть переориентацией и относительной переориентацией соответственно. Отсюда, учитывая связи между компонентами параметра порядка η и компонантами вектора поляризации $\mathbf{P}$, определяемые соотношениями (3), введем обобщение понятий переполяризации и относительной переполяризации следующим образом:

$$\Delta P \equiv |\mathbf{P} - \mathbf{P}_{10}| = a\,|\eta - \eta_{10}|, \; \xi_P \equiv \frac{|\mathbf{P} - \mathbf{P}_{10}|}{|\mathbf{P}_{10}|}\,\frac{\Delta P}{|\mathbf{P}_{10}|} = \xi_\eta. \tag{8}$$

Рассмотрим случай достаточно слабых полей, приложенных к кристаллу. Тогда переполяризация и относительная переполяризация могут быть легко определены как функции этих полей. С этой целью разложим члены левой части уравнения (2) в ряд по степеням $(\eta - \eta_{10})$

$$\begin{aligned}
&\big[\alpha(T - T_c)\eta + \beta_1(3\eta_{x10}^2 + \eta_{y10}^2 + \eta_{z10}^2) + \beta_2(\eta_{y10}^2 + \eta_{z10}^2)\big]\Delta\eta_x \\
&\quad + 2(\beta_1 + \beta_2)\eta_{y10}\eta_{x10}\Delta\eta_y + 2(\beta_1 + \beta_2)\eta_{z10}\eta_{x10}\Delta\eta_{zx} = aE_x, \\
&2(\beta_1 + \beta_2)\eta_{x10}\eta_{y10}\Delta\eta_x + \big[\alpha(T - T_c)\eta + \beta_1(\eta_{x10}^2 + 3\eta_{y10}^2 + \eta_{z10}^2) \\
&\quad + \beta_2(\eta_{x10}^2 + \eta_{z10}^2)\big]\Delta\eta_y + 2(\beta_1 + \beta_2)\eta_{z10}\eta_{y10}\Delta\eta_{zy} = aE_y, \\
&2(\beta_1 + \beta_2)\eta_{x10}\eta_{z10}\Delta\eta_x + 2(\beta_1 + \beta_2)\eta_{y10}\eta_{z10}\Delta\eta_y \\
&\qquad + \big[\alpha(T - T_c)\eta + \beta_1(\eta_{x10}^2 + \eta_{y10}^2 + 3\eta_{z10}^2) \\
&\qquad + \beta_2(\eta_{x10}^2 + \eta_{y10}^2)\big]\Delta\eta_{zz} = aE_z,
\end{aligned} \tag{9}$$

где $\Delta\eta_x = \eta_x - \eta_{x10}$, $\Delta\eta_y = \eta_y - \eta_{y10}$ и $\Delta\eta_z = \eta_z - \eta_{z10}$.

Соотношения (9) с учетом введенных выше определений (7) и (8) позволяют установить наиболее общий вид связи между переполяризацией ΔP и внешним полем $\mathbf{E}$ и, следовательно, открывают перспективу термодинамического и кинетического описания переключения многоосных сегнетоэлектриков на основе хорошо развитых методов классической теории зарождения-роста. Вместе с тем следует отметить, что общность данного подхода состоит в том, что исследование термодинамики и кинетики переключения сегнетоэлектрика, находящегося в произвольной допустимой низкосимметричной фазе, может осуществляться в рамках универсальной модели, основанной на введении концепции переполяризации как аналога пересыщения. В связи с этим остановимся более подробно на особенностях описания термодинамики переключения с учетом специфики конкретной симметрии возможных пироэлектрических фаз исследуемого многоосного сегнетоэлектрического кристалла.

Для удобства дальнейшего термодинамического описания переключения разобъем температурную шкалу на три области. Положим, что в температурном интервале $T_1 < T < T_c$ устойчивой является фаза I, в области $T_2 < T < T_1$ устойчивой является фаза II и, наконец, фаза III устойчива при $T < T_2$. Отметим, что такая ситуация, в частности, имеет место в кристаллах $BaTiO_3$ [6].

Рассмотрим температурную область $T_1 < T < T_c$, где устойчивой является тетрагональная фаза $4mm$, т.е. фаза I. Пусть параметр порядка и спонтанная поляризация данной монодоменной низкосимметричной фазы имеют вид $\eta = \{0, 0, \eta_z\}$ и $\mathbf{P} = \{0, 0, P_z\}$ соответственно. Поместим сегнетоэлектрик во внешнее электрическое поле, которое либо противоположно исходной поляризации фазы I ($\mathbf{E} = \{0, 0, -E_z\}$), либо перпендикулярно ей ($\mathbf{E} = \{0, E_y, 0\}$). В результате наложения внешнего поля исходная фаза сегнетоэлектрика имеет некоторую избыточную энергию и в этих внешних условиях не отвечает абсолютному минимуму термодинамического потенциала (1), являясь метастабильной. В то же время устойчивой должна быть фаза, поляризация которой направлена по внешнему полю. Как следствие, в кристалле происходит образование зародышей новой энергетически выгодной фазы. При этом в системе образуются либо 180° домены, когда приложенное поле имеет противоположное исходной поляризации направление, либо 90° домены, если переключающее поле перпендикулярно ей. Первый частный случай (гомогенное образование 180° доменов) рассматривался ранее при исследовании переключения одноосных сегнетоэлектриков [1] и одноосных сегнетоэлектриков-сегнетоэластиков [2]. В связи с этим дальнейшее рассмотрение ограничим описанием зарождения и роста 90° доменов.

Подставляя значения параметра порядка $\eta_{10} = \{0, 0, \eta_{z10}\}$ и поля $\mathbf{E} = \{0, E_y, 0\}$ в систему (9), получим

$$\Delta\eta_x = 0, \quad \Delta\eta_y = \frac{aE_y}{\alpha(T - T_c) + (\beta_1 + \beta_2)\eta_{z10}^2} = \frac{\chi_{yy}E_y}{a},$$

$$\Delta\eta_z = 0, \tag{10}$$

где $\chi_{yy} = a^2(\beta_1/\beta_2)/\alpha(T_c - T)$ — yy-компонента тензора диэлектрической восприимчивости. Отсюда

$$\Delta\eta = \Delta\eta_y = \frac{\chi_{yy}E_y}{a}, \quad \Delta P = a\Delta\eta = \chi_{yy}E_y,$$

$$\xi_\eta = \xi_P = \frac{\Delta\eta}{|\eta_{10}|} = \frac{\chi_{yy}E_y}{a\eta_{z10}} = \frac{\chi_{yy}E_y}{P_{z10}}. \tag{11}$$

Данные выражения определяют переориентацию $\Delta\eta$ и переполяризацию ΔP в зависимости от приложенного поля для переключения сегнетоэлектрика, находящегося в тетрагональной пироэлектрической фазе. Как видно из соотношений (11), роль пересыщения при обычных фазовых переходах первого рода в случае зарождения в сегнетоэлектрике 90° доменов играет напряженность электрического поля, приложенного перпендикулярно поляризационной оси кристалла. Следует отметить, что при переполяризации исходного образца формированием с 180° доменов аналогом пересыщения является поле, параллельное поляризационной оси [1].

Рассмотрим теперь температурную область $T_2 < T < T_1$, где устойчивой является ромбическая фаза $mm2$ исследуемого модельного сегнетоэлектрика. Выберем для определенности параметр порядка в виде $\eta_{10} = \{\eta_{x10}, \eta_{y10}, 0\}$, причем $\eta_{x10} = \eta_{y10}$, что согласуется с одним из возможных решений (5), отвечающих точечной симметрии данной пироэлектрической фазы. Тогда исходя из общих соотношений (9) нетрудно показать [6], что

$$\Delta P_x = \chi_{xx}E_x + \chi_{xy}E_y = \chi_1 E_x + \chi_2 E_y,$$

$$\Delta P_y = \chi_{yx}E_x + \chi_{yy}E_y = \chi_2 E_x + \chi_1 E_y, \tag{12}$$

где введены обозначения $\chi_1 \equiv \chi_{xx} = \chi_{yy}$, $\chi_2 \equiv \chi_{xy} = \chi_{yx}$.

В зависимости от направления внешнего поля возможно образование как 90°, так и 180° зародышей переполяризации. Так, в частности, в переключающем поле $\mathbf{E} = \{-E_x, E_y, 0\}$ с $E_x = E_y = E/\sqrt{2}$, вызывающем образование 90° доменов в ромбической фазе, переориентация $\Delta\eta$ и переполяризация ΔP определяются следующим образом:

$$\Delta\eta = \sqrt{\Delta\eta_x^2 + \Delta\eta_y^2} = \frac{E|\chi_1 - \chi_2|}{a}, \quad \Delta P = a\Delta\eta = E|\chi_1 - \chi_2|,$$

$$\xi_\eta = \xi_P = \frac{E|\chi_1 - \chi_2|}{\sqrt{P_{x10}^2 + P_{y10}^2}} = \frac{E|\chi_1 - \chi_2|}{P_{10}}, \tag{13}$$

где $E = \sqrt{E_x^2 + E_y^2} = E_x\sqrt{2}$, $P_{10} = \sqrt{P_{x10}^2 + P_{y10}^2} = P_{x10}\sqrt{2}$.

С другой стороны, при зарождении 180° доменов в поле $\mathbf{E} = \{-E_x, -E_y, 0\}$ с $E_x = E_y$ переориентация и переполяризация в ромбической фазе определяются иначе:

$$\Delta\eta = \frac{E(\chi_1 + \chi_2)}{a}, \quad \Delta P = E(\chi_1 + \chi_2),$$

$$\xi_\eta = \xi_P = \frac{E(\chi_1 + \chi_2)}{P_{10}}. \tag{14}$$

Аналогично рассматривается термодинамика переключения в тригональной фазе. При этом очевидно, что проведенное выше рассмотрение может быть легко применено к пироэлектрической фазе произвольной допустимой симметрии. Другими словами, наложение внешнего электрического поля определенного направления делает исходную пироэлектрическую фазу метастабильной. Количественной характеристикой степени метастабильности сегнетоэлектрического кристалла может служить введенная выше переориентация. При этом тип зародышей переполяризации, образующихся в материнской среде многоосного сегнетоэлектрика, задается направлением внешнего поля, а степень метастабильности системы полностью определяется величиной приложенного поля.

2. Кинетика начальной стадии переключения

Для описания кинетики переключения многоосных сегнетоэлектриков наряду с поляризацией $\mathbf{P}=\{P_x, P_y, P_z\}$, которая использовалась выше, удобно ввести соответствующую удельную величину $\mathbf{p} = \{p_x, p_y, p_z\}$, приходящуюся на одну элементарную ячейку кристалла, т.е. дипольный момент $\mathbf{p} = \mathbf{P}\omega$, где ω — объем ячейки.

Для дальнейшего анализа введем явное предположение, касающееся формы зарождающихся сегнетоэлектрических доменов. Отметим, что форма доменов, как и их ориентация, не может быть произвольной, поскольку в диэлектрике на границе раздела зародыш–среда должно выполняться условие непрерывности тангенциальной составляющей вектора напряженности электрического поля [7]. В связи с этим форма зародышей может быть выбрана, например, цилиндрической с боковой поверхностью, ориентированной паралелльно полю, или (в более общем случае) эллипсоидальной с одной из главных осей, направленной по полю. В работах [1,2] исследовался рост цилиндрических доменов с постоянной высотой и переменным радиусом основания. Тем самым вводилось неявное предположение о существовании у домена только одной степени свободы, влияющей на кинетику переключения сегнетоэлектрика. Далее исследуем самый общий случай кинетики начальной стадии переключения, когда имеются две степени свободы у зародышей переполяризации.

Рассмотрим зарождение цилиндрического домена с высотой H и радиусом основания R. Будем полагать, что элементарными структурными составляющими доменов являются элементарные ячейки кристалла с поляризацией $\mathbf{p}$. При образовании зародыша переполяризации свободная энергия сегнетоэлектрического кристалла изменяется на величину ΔF, которая, согласно классической теории зарождения-роста, может быть определена следующим образом:

$$\Delta F = -\frac{V}{\omega}(f_1 - f_2) + \sigma S = -\frac{\pi R^2 H}{\omega}\Delta f + \sigma(2\pi R^2 + 2\pi R H), \qquad (15)$$

где f_1 и f_2 — свободные энергии, приходящиеся на одну элементарную ячейку среды и зародыша соответственно, причем $\Delta f = f_1 - f_2$; $V = \pi R^2 H$ и $S = 2\pi R^2 + 2\pi R H$ — объем и площадь поверхности цилиндрического домена; σ — натяжение доменной стенки.

Величина Δf может трактоваться как „эффективная движущая сила“, приводящая к росту энергетически выгодных доменов с поляризацией, направленной по внешнему полю. Для нахождения Δf обратимся к исходному термодинамическому потенциалу (1), который запишем в виде $\Phi = \tilde{\Phi}_0 - \mathbf{EP}$ ($\tilde{\Phi}_0$ — часть потенциала, не зависящая от поля). Тогда свободные энергии элементарных ячеек с поляризацией по полю, против поля и перпендикулярно полю соответственно равны $\Phi = \tilde{\Phi}_0 - Ep$, $\Phi = \tilde{\Phi}_0 + Ep$ и $\Phi = \tilde{\Phi}_0$, где p — удельная поляризация, введенная выше. Отсюда видно, что в случае переключения сегнетоэлектрического кристалла с образованием 180° доменов энергия системы понижается на величину $\Delta f = 2E_p$ [1], а при образовании 90° доменов выигрыш в энергии равен $\Delta f = Ep$.

Вместе с тем следует отметить, что в процессе переполяризации сегнетоэлектриков в неизбежностью возникают факторы, снижающие эффективную движущую силу фазового превращения Δf. В частности, можно учесть влияние упругой энергии, связанной с критическим явлением, а также деполяризующее поле. Отметим также, что возникающие при деформации кристаллической решетки упругие напряжения могут привести к сегнетоэластическому переходу, что и наблюдается в сегнетоэлектриках-сегнетоэластиках.

Сопоставим двум степеням свободы цилиндрического зародыша (R и H) новые переменные n и α, где n — число элементарных ячеек, содержащихся в зародыше объема V; $\alpha = H/R$ — характеристическое отношение линейных размеров домена. Тогда свободная энергия зародыша, записанная в новых переменных, примет вид

$$\Delta F(n, \alpha) = -n\Delta f + 2\pi\sigma\left(\frac{\omega}{\pi}\right)^{2/3}\left(\frac{1+\alpha}{\alpha^{2/3}}\right)n^{2/3}. \qquad (16)$$

Критический размер домена определяется седловой точкой (n_c, α_c) на энергетической поверхности $\Delta F = \Delta F(n, \alpha)$

$$\frac{\partial \Delta F(n, \alpha)}{\partial n} = 0, \qquad \frac{\partial \Delta F(n, \alpha)}{\partial \alpha} = 0. \qquad (17)$$

Тогда

$$n_c = 16\pi\frac{\sigma^3\omega^2}{(\Delta f)^3}, \qquad \alpha_c = 2, \qquad V_c = \pi\left(\frac{\sigma\omega}{\Delta f}\right)^2. \qquad (18)$$

Отсюда минимальная работа образования зародыша критического размера равна

$$R_{\min} = \Delta F(n_c, \alpha_c) = 8\pi\frac{\sigma^3\omega^2}{(\Delta f)^2}. \qquad (19)$$

Размеры критического домена и минимальная работа образования, полученные выше, определяются как функции внешнего поля, что позволяет непосредственно вычислять эти параметры. Отметим также, что данные зависимости применимы для оценок при исследовании как 180° доменов (при $\Delta f = 2Ep$), так и 90° доменов (при $\Delta f = Ep$).

Для описания кинетики переключения сегнетоэлектрического кристалла с учетом предполагаемого трехмерного роста зародышей новой фазы введем двумерную неравновесную функцию распределения переполяризованных доменов $f(n, \alpha, t)$ по числу элементарных ячеек в них и формам, нормированную на число доменов $N(t)$ в единице объема кристалла, т. е.

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

Временнáя эволюция двумерной неравновесной функции распределения определяется решением соответствующего двумерного кинетического уравнения Фоккера–Планка [5]

$$\frac{\partial f(n, \alpha, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n}D_n\left[\frac{\partial f(n, \alpha, t)}{\partial n} + \frac{1}{k_B T}\frac{\partial \Delta F(n, \alpha)}{\partial n}f(n, \alpha, t)\right] + \frac{\partial}{\partial \alpha}D_\alpha\left[\frac{\partial f(n, \alpha, t)}{\partial \alpha} + \frac{1}{k_B T}\frac{\partial \Delta F(n, \alpha)}{\partial \alpha}f(n, \alpha, t)\right], \qquad (20)$$

где D_n и D_α — коэффициенты диффузии в пространстве размеров и форм, k_B — постоянная Больцмана.

Решение кинетического уравнения (20) может быть найдено на основании многомерной кинетической теории фазовых переходов первого рода [3–5]. Суть этой теории состоит в линеаризации многомерного кинетического уравнения в окрестности седловой точки (т. е. в использовании традиционного в кинетике фазовых переходов первого рода приближения Фоккера–Планка) с последующим применением линейного преобразования, которое позволяет перейти к новым разделяющимся переменным состояния зародыша [4]. При этом точность линеаризованного в окрестности седловой точки уравнения Фоккера–Планка соответствует постоянным (т. е. не зависящим от переменных описания зародыша) коэффициентам диффузии в пространстве размеров и форм, значения которых вычисляются в седловой точке.

Найдем стационарное решение кинетического уравнения (20), описывающее начальную стадию переключения исследуемого сегнетоэлектрического кристалла. Сначала, следуя [4,5], рассмотрим работу образования зародыша $\Delta F = \Delta F(n,\alpha)$, определяемую выражением (16), в окрестности седловой точки (n_c, α_c). В указанной окрестности квадратичное приближение величины ΔF имеет вид

$$\Delta F(n,\alpha) = \Delta F_c - A(n-n_c)^2 + B(\alpha-\alpha_c)^2, \qquad (21)$$

где ΔF_c — минимальная работа образования зародыша критического размера (19); $A = (\Delta f)^4/96\pi\sigma^3\omega^2$ и $B = 2\pi\sigma^3\omega^2/3(\Delta f)^2$.

Как видно из структуры выражения (21), переменные описания зародыша (n,α) можно разделить на термодинамически неустойчивую (n) и термодинамически устойчивую (α). Отметим, что наличие одной термодинамически неустойчивой переменной описания зародыша является характерной особенностью всех многомерных фазовых переходов первого рода [4].

Используя формулу Гиббса и работу образования зародыша (21), нетрудно получить равновесное распределение доменов по размерам и формам

$$f_{\mathrm{eq}}(n,\alpha) = \exp\left(-\frac{\Delta F(n,\alpha)}{k_{\mathrm{B}}T}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta F_c}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \times \exp\left(\frac{A(n-n_c)^2}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\exp\left(-\frac{B(\alpha-\alpha_c)^2}{k_{\mathrm{B}}T}\right). \qquad (22)$$

Найденная равновесная функция распределения доменов позволяет дополнить кинетическое уравнение (20) стандартными начальными и граничными условиями

$$f(n,\alpha,0) = 0,$$

$$\left.\frac{f(n,\alpha,t)}{f_{\mathrm{eq}}(n,\alpha)}\right|_{n\to 0} \to 1, \quad \left.\frac{f(n,\alpha,t)}{f_{\mathrm{eq}}(n,\alpha)}\right|_{n\to\infty} \to 0,$$

$$\left.\frac{f(n,\alpha,t)}{f_{\mathrm{eq}}(n,\alpha)}\right|_{\alpha\to 0} \to 1, \quad \left.\frac{f(n,\alpha,t)}{f_{\mathrm{eq}}(n,\alpha)}\right|_{\alpha\to\infty} \to 0. \qquad (23)$$

Будем искать решение уравнения (20) в виде

$$f(n,\alpha,t) = C\exp\left(-\frac{B(\alpha-\alpha_c)^2}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\varphi(n,t), \qquad (24)$$

где нормировочная константа C выбирается так, что

$$C\int_0^\infty \exp\left(-\frac{B(\alpha-\alpha_c)^2}{k_{\mathrm{B}}T}\right)d\alpha = 1.$$

При таком выборе константы C функция распределения $\varphi(n,t)$ оказывается нормированной на число доменов в единице объема кристалла, т. е.

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

В результате подстановки (24) двумерное кинетическое уравнение (20) сводится к обычному одномерному уравнению Зельдовича

$$\frac{\partial\varphi(n,t)}{\partial t} = D_n\frac{\partial}{\partial n}\left[\frac{\partial\varphi(n,t)}{\partial n} - \frac{2A(n-n_c)}{k_{\mathrm{B}}T}\varphi(n,t)\right] \qquad (25)$$

со следующими начальными и граничными условиями:

$$\varphi(n,0) = 0, \quad \left.\frac{\varphi(n,t)}{\varphi_{\mathrm{eq}}(n)}\right|_{n\to 0} \to 1, \quad \left.\frac{\varphi(n,t)}{\varphi_{\mathrm{eq}}(n)}\right|_{n\to\infty} \to 0. \qquad (26)$$

Зная работу образования домена критических размеров (19) и используя выражение для коэффициента диффузии в пространстве размеров D_n, можно определить основную кинетическую характеристику начальной стадии переключения сегнетоэлектрика — стационарный поток зародышей переполяризации. Согласно [1,8], стационарный поток определяется выражением

$$I = N_v D_n \frac{1}{\sqrt{\pi}}\sqrt{-\frac{1}{2k_{\mathrm{B}}T}\left.\frac{\partial^2\Delta F(n,\alpha)}{\partial n^2}\right|_{n=n_c}}\exp\left[-\frac{\Delta F_c}{k_{\mathrm{B}}T}\right], \qquad (27)$$

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

Отсюда с учетом соотношения (21) получим

$$I = N_v D_n\sqrt{\frac{A}{\pi k_{\mathrm{B}}T}}\exp\left[-\frac{8\pi\sigma^3\omega^2}{k_{\mathrm{B}}T(\Delta f)^2}\right] = \frac{N_v D_n(\Delta f)^2}{4\pi\omega\sigma^{3/2}\sqrt{6k_{\mathrm{B}}T}}\exp\left[-\frac{8\pi\sigma^3\omega^2}{k_{\mathrm{B}}T(\Delta f)^2}\right]. \qquad (28)$$

Для определения стационарного потока I необходимо знать коэффициент диффузии в пространстве размеров D_n. Явный вид этого коэффициента существенным образом зависит от конкретного механизма роста переполяризованных областей в кристалле. В работах [1] рассматривались два механизма доменного роста — нормальный и послойный. Пользуясь техникой, развитой в [1], нетрудно получить выражения для коэффициента диффузии с учетом трехмерного роста переполяризованных областей для обоих указанных механизмов роста. Так, в случае нормального механизма находим

$$D_n^{(1)} = 6\pi\beta_0\left(\frac{2\sigma\omega}{\Delta f}\right)^2, \tag{29}$$

где β_0 — кинетический коэффициент.

Следуя [1] и рассматривая послойный механизм роста, получим

$$D_n^{(2)} = 6\pi\beta_{\mathrm{st}0}\,\frac{\Delta f}{\sigma_{\mathrm{st}}\omega}\left(\frac{2\sigma\omega}{\Delta f}\right)^3, \tag{30}$$

где $\beta_{\mathrm{st}0}$ и σ_{st} — кинетический коэффициент и поверхностное натяжение, относящиеся к ступени.

Тогда стационарные потоки зародышей переполяризации примут вид

$$I^{(1)} = \beta_0 N_v\omega\sqrt{\frac{6\sigma}{k_\mathrm{B}T}}\exp\left[-\frac{8\pi\sigma^3\omega^2}{k_\mathrm{B}T(\Delta f)^2}\right],$$

$$I^{(2)} = 2\beta_{\mathrm{st}0}\,N_v\omega\,\frac{\sigma}{\sigma_{\mathrm{st}}}\sqrt{\frac{6\sigma}{k_\mathrm{B}T}}\exp\left[-\frac{8\pi\sigma^3\omega^2}{k_\mathrm{B}T(\Delta f)^2}\right], \tag{31}$$

где индексы 1 и 2 относятся к нормальному и послойному механизмам доменного роста соответственно.

Выразим стационарные потоки через напряженность электрического поля, приложенного к кристаллу. Тогда для потока 180° доменов

$$I^{(1)} = \beta_0 N_v\omega\sqrt{\frac{6\sigma}{k_\mathrm{B}T}}\exp\left[-\frac{2\pi\sigma^3\omega^2}{k_\mathrm{B}T(\mathbf{pE})^2}\right],$$

$$I^{(2)} = 2\beta_{\mathrm{st}0}\,N_v\omega\,\frac{\sigma}{\sigma_{\mathrm{st}}}\sqrt{\frac{6\sigma}{k_\mathrm{B}T}}\exp\left[-\frac{2\pi\sigma^3\omega^2}{k_\mathrm{B}T(\mathbf{pE})^2}\right], \tag{32}$$

а для потока 90° доменов

$$I^{(1)} = \beta_0 N_v\omega\sqrt{\frac{6\sigma}{k_\mathrm{B}T}}\exp\left[-\frac{8\pi\sigma^3\omega^2}{k_\mathrm{B}T(\mathbf{pE})^2}\right],$$

$$I^{(2)} = 2\beta_{\mathrm{st}0}\,N_v\omega\,\frac{\sigma}{\sigma_{\mathrm{st}}}\sqrt{\frac{6\sigma}{k_\mathrm{B}T}}\exp\left[-\frac{8\pi\sigma^3\omega^2}{k_\mathrm{B}T(\mathbf{pE})^2}\right]. \tag{33}$$

Отсюда можно получить выражения для потоков 90° и 180° доменов, удобные для оценки экспериментальных данных. Например, стационарный поток 90° доменов как функция электрического поля может быть оценен следующим образом:

$$\ln I^{(1,2)} = C_{1,2} - \frac{8\pi\sigma^3\omega^2}{k_\mathrm{B}T(\mathbf{pE})^2}, \tag{34}$$

а поток 180° доменов

$$\ln I^{(1,2)} = C_{1,2} - \frac{2\pi\sigma^3\omega^2}{k_\mathrm{B}T(\mathbf{pE})^2}. \tag{35}$$

Здесь постоянные $C_{1,2}$ зависят от конкретного механизма доменного роста и определяются предэкспоненциальными множителями формул (32), (33).

Наконец, время установления и существования стационарного потока может быть оценено по формулам, полученным в работах [1].

3. Обсуждение результатов

В заключение приведем некоторые оценки для размеров критического зародыша и величины стационарного потока переполяризации. Воспользуемся экспериментальными данными для наиболее хорошо изученного многоосного сегнетоэлектрического кристалла — титаната бария. Так, согласно [6,9,10], температура Кюри титаната бария $T_c \sim 393\,\mathrm{K}$; при температуре $T \sim 373\,\mathrm{K}$ равновесная спонтанная поляризация $P_{x10} \sim 1.2\cdot10^{-1}\,\mathrm{C\cdot m^{-2}}$; диэлектрические восприимчивости вдоль и перпендикулярно полярной оси составляют $\chi_c \sim 60$ и $\chi_a \sim 300$ соответственно; молекулярный вес $M \sim 0.233\,\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$; плотность $\rho \sim 6.02\cdot10^3\,\mathrm{kg\cdot cm^{-3}}$. Объем элементарной ячейки кристалла титаната бария можно оценить как $\omega \sim M/\rho N_\mathrm{A} = 0.64\cdot10^{-28}\,\mathrm{m^3}$ (N_A — постоянная Авогадро), тогда $N_v \sim \omega^{-1} = 1.6\cdot10^{28}\,\mathrm{m^{-3}}$. Кинетический коэффициент β_0 зависит от энергии активации процесса смещения атома в сегнетоэлектрике и, согласно [1], может быть оценен как $\beta_0 \sim 10^{31}\,\mathrm{m^{-2}\cdot s^{-1}}$.

Для оценки размера критического зародыша и потока переполяризации необходимо знать поверхностное натяжение доменной стенки σ, а в случае послойного роста следует также знать поверхностное натяжение ступени. Экспериментальные оценки поверхностного натяжения (как и теоретические) существенно различаются [11–14]. Так, в частности, согласно данным Миллера и Вэйнрайха, $\sigma \sim 0.56\cdot10^{-3}\,\mathrm{J\cdot m^{-2}}$, в то время как расчеты Жирнова дают оценки $\sigma \sim (2-4)\cdot10^{-3}\,\mathrm{J\cdot m^{-2}}$ для 180° стенки и $\sigma \sim 10\cdot10^{-3}\,\mathrm{J\cdot m^{-2}}$ для 90° стенки [10]. Следуя [15], можно предположить, что величина поверхностного натяжения доменной стенки в случае титаната бария лежит в интервале от $\sigma \sim 0.1\cdot10^{-3}$ до $\sim 10\cdot10^{-3}\,\mathrm{J\cdot m^{-2}}$. Указанный разброс в значениях σ делает строгие количественные оценки по формулам (18) и (31)–(35) трудноосуществимыми. Поэтому дальнейшее рассмотрение будет носить качественный характер.

Отметим, что в общем случае значение поверхностного натяжения следует определять из скорости зарождения новой фазы, а именно по формулам (31)–(35). Для этого необходимо экспериментально найти скорость зарождения и сопоставить ее с теоретическими зависимостями (31)–(35). Только в этом случае можно найти точное значение поверхностной межфазной энергии. Следует также отметить, что процесс переполяризации начинается, как правило, на поверхности сегнетоэлектрика: в тех местах, куда приложены электроды, или на дефектах, которые всегда имеются в кристаллах. В этом случае работа образования значительно понизится, а сам процесс переключения приобретает черты, свойственные гетерогенному образованию зародышей на подложке. Поэтому в общем случае в выражения (31)–(35) должен входить коэффициент γ $(0 \le \gamma \le 1)$, учитывающий понижение работы образования зародыша переполяризации.

Численный расчет по формулам (18) и (31)–(35) в предположении нормального механизма роста при $\sigma \sim 0.56 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{J \cdot m^{-2}}$ показывает, что при внешних полях $E_x < E_{cx}$ или $E_y < E_{cy}$, где $E_{cx} \sim 4 \cdot 10^5\,\mathrm{V \cdot m^{-1}}$ и $E_{cy} \sim 0.8 \cdot 10^6\,\mathrm{V \cdot m^{-1}}$, стационарные потоки переполяризации равны нулю, и, следовательно, переключения кристалла не происходит. Эта оценка нижней границы величины внешнего поля находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными значениями коэрцитивного поля для титаната бария [16]. Несколько завышенные теоретические значения могут быть объяснены, на наш взгляд, слишком грубым предположением, касающимся цилиндрической формы доменов. Более строгие оценки могут быть получены в предположении эллипсоидальной формы зародышей, а также при учете деполяризующих полей и дефектов кристаллической структуры. В полях $E_x > E_{cx}$ или $E_y > E_{cy}$ оценки основных характеристик начальной стадии переполяризации труда не представляют. Так, размеры критического зародыша 180° домена в поле $E_x = 7 \cdot 10^5\,\mathrm{V \cdot m^{-1}}$ можно оценить как $R_c, H_c \sim 10^{-8}\,\mathrm{m}$, а величину стационарного потока — как $I \sim 10^{32}$. Аналогичные линейные размеры критического зародыша 90° домена достигаются в поле $E_y = 0.8 \cdot 10^7\,\mathrm{V \cdot m^{-1}}$, при этом стационарный поток $I \sim 10^{40}$.

Кратко сформулируем основной результат настоящей работы и наметим направления дальнейшего развития предложенного подхода. В данной работе с позиций классической теории зарождения-роста рассмотрены термодинамика и кинетика начальной стадии переключения многоосных сегнетоэлектриков. При этом описана кинетика переключения в самом общем случае, когда переполяризующиеся домены имеют две степени свободы, а их рост не ограничен какими-либо формальными связями. Однако проведенное рассмотрение касалось исключительно начальной стадии кинетики переключения, когда доля объема кристалла, вовлеченная в фазовое превращение, весьма мала. Поэтому ток переключения на этой стадии практически отсутствует. В связи с этим представляется интересным рассмотреть вторую и третью стадии фазового превращения, т. е. массовой переполяризации и оствальдовского созревания. Эти вопросы будут обсуждаться в следующей работе.

Список литературы

[1] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **43**, *1*, 80; *1*, 88; *2*, 312 (2001).
[2] С.А. Кукушкин, М.А. Захаров. ФТТ **44**, *2*, 332; *12*, 2193 (2002).
[3] В.А. Шнейдман. ЖЭТФ **91**, *2(8)*, 520 (1986).
[4] Ф.М. Куни, А.А. Мелихов. ТМФ **81**, *2*, 247 (1989).
[5] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **36**, *5*, 1258 (1994).
[6] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1995). 304 с.
[7] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Т. 8. Электродинамика сплошных сред. Наука, М. (1982). 624 с.
[8] Я.Б. Зельдович. ЖЭТФ **12**, *11/12*, 525 (1942).
[9] Ф. Иона, Д. Ширане. Сегнетоэлектрические кристаллы. Мир, М. (1965).
[10] Дж. Барфут. Введение в физику сегнетоэлектрических явлений. Мир, М. (1979). 352 с.
[11] M. Hayashi. J. Phys. Soc. Jap. **33**. 616 (1972).
[12] E.V. Burtsev, S.P. Chervonobrodov. Ferroelectrics **45**, 97 (1982).
[13] M. Molotskii, R. Kris, G. Rosenmann. J. Appl. Phys. **88**, *9*, 5318 (2000).
[14] A.K. Tagantsev, I. Stolichnov, E.L. Colla, N. Setter. J. Appl. Phys. **90**, *3*, 1387 (2001).
[15] R.E. Nettleton. J. Appl. Phys. **38**, *7*, 2775 (1967).
[16] А.С. Сонин, Б.А. Струков. Введение в сегнетоэлектричество. Высш. шк., М. (1970). 270 с.