

06,11

Влияние слабого внешнего электрического поля на кинетику упорядочения сегнетоэлектриков при фазовых переходах первого рода

© О.Ю. Мазур¹, Л.И. Стефанович¹, В.М. Юрченко²

¹ Институт физики горных процессов НАН Украины, Днепропетровск, Украина

² Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, Украина

E-mail: listef25911@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 12 января 2016 г.)

В окончательной редакции 11 февраля 2016 г.)

На примере кристаллов нитрита натрия (NaNO_2), испытывающих сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода типа порядок–беспорядок, в рамках феноменологической модели Гинзбурга–Ландау рассмотрена кинетика формирования и роста 180° доменов в слабом квазистационарном внешнем электрическом поле. Проанализировано влияние скорости и температуры закалки, а также напряженности внешнего электрического поля на последующую эволюцию системы к состоянию термодинамического равновесия. Показано, что, используя слабое внешнее электрическое поле, прикладываемое к сегнетоэлектрику после закалки, можно получать как монодоменные, так и полидоменные структуры упорядочения. При некоторых значениях напряженности электрического поля, приложенного к сегнетоэлектрику после закалки, возможно формирование неравновесных („виртуальных“) полидоменных структур асимметричного вида. Аналогичного эффекта можно достичь, варьируя глубину закалки сегнетоэлектрика. Установлено, что если размер сформировавшихся на стадии закалки неоднородностей параметра порядка не превышает некоторую критическую величину, то их можно частично или полностью переориентировать в домены противоположного знака. Для этого послезакалочную релаксацию следует проводить во внешнем электрическом поле соответствующего знака.

1. Введение

Сегнетоэлектрические кристаллы и пленки широко используются в качестве ячеек памяти в интегральных устройствах и другой технике. Важнейшим свойством таких структур является их способность менять направление поляризации под воздействием внешнего электрического поля. Физические свойства различных типов объемных сегнетоэлектриков в состоянии термодинамического равновесия изучены довольно детально [1–4]. Особый интерес, однако, вызывает изучение неравновесного состояния сегнетоэлектриков как на стадии их закалки, так и в процессе их последующей релаксации к термодинамическому равновесию. Это связано с тем, что появляется возможность управлять доменной структурой еще на стадии ее формирования, т. е. путем тех или иных физических воздействий изменять электрофизические свойства образца и получать сегнетоэлектрические материалы с заранее заданными свойствами. Поэтому изучению кинетического аспекта при формировании доменной структуры и переключении поляризации в сегнетоэлектриках в настоящее время посвящено значительное число работ [5–9].

Следует отметить, что процесс зарождения поляризованных областей и зависимость размера критических зародышей от величины переключающего электрического поля были детально исследованы в [10]. Однако

остаются неизученными некоторые вопросы, связанные как с влиянием слабых внешних воздействий на формирование доменной структуры сегнетоэлектриков, так и с ролью начальных неоднородностей поляризации, возникающих на стадии закалки.

Ранее авторами настоящей работы была исследована динамика 180° доменной структуры в собственных сегнетоэлектриках типа триглицинсульфата, испытывающих фазовый переход второго рода типа порядок–беспорядок [11]. Основное внимание было уделено стадии релаксации образца и важной роли начальных условий в процессе формирования доменной структуры под влиянием температурных и полевых воздействий. Кроме того, на примере кристалла триглицинсульфата нами было изучено, как ведет себя доменная структура под влиянием механических воздействий [12].

В сегнетоэлектриках в подавляющем большинстве случаев наблюдается ситуация, когда имеют место фазовые переходы первого рода, близкие ко второму [1]. В частности, это справедливо для кристаллов нитрита натрия (NaNO_2). Первое сообщение об экспериментальном обнаружении сегнетоэлектрического фазового перехода первого рода в этом кристалле появилось сравнительно давно [13]. Дальнейшие исследования показали [14], что азотсодержащие неорганические нитриты находят многообразное практическое применение, в связи с этим их физические и физико-химические

свойства широко исследуются как отечественными, так и зарубежными учеными [15,16].

В качестве объекта наших исследований выбраны кристаллы нитрита натрия NaNO_2 , поскольку он обладает простейшей кристаллической структурой по сравнению с другими подробно изученными сегнетоэлектриками, испытывающими переход типа порядок—беспорядок. Понимание кинетики его фазового превращения в количественном отношении может дать ценную основу для последующих фундаментальных и прикладных исследований.

Наша задача — исследовать этот сегнетоэлектрик с точки зрения условий формирования доменной структуры под воздействием слабого электрического поля в условиях медленной и быстрой закалки. Во избежание влияния на фазовый переход температурных градиентов и механических напряжений мы предполагаем, что быстрая закалка производится на тонких кристаллических образцах. Поэтому указанными выше эффектами можно пренебречь.

2. Описание модели и вывод основных релаксационных уравнений

Как известно [1], если сегнетоэлектрический кристалл резко охладить из высокотемпературной области (параэлектрическая фаза) в низкотемпературную область (сегнетоэлектрическая фаза), то на ранних стадиях упорядочения, когда релаксация ближнего порядка уже практически произошла, в низкосимметричной фазе спонтанно возникают области с поляризацией разных знаков $\pm P_z$ (называемые обычно 180° сегнетоэлектрическими доменами). Они распределены в пространстве случайным образом, и их размер оказывается много большим, чем параметр решетки. Поскольку эти образования изначально являются неравновесными, они подвержены влиянию даже слабых внешних воздействий. Следовательно, появляется возможность уже на стадии релаксации системы к термодинамическому равновесию сформировать необходимую на практике доменную структуру сегнетоэлектрика.

Чтобы количественно охарактеризовать изменения в системе, происходящие при прохождении через критическую температуру T_C фазового перехода первого рода типа порядок—беспорядок, вводится одна или более величин η_i (называемых параметрами порядка). Применительно к сегнетоэлектрическому фазовому переходу в качестве параметра дальнего порядка может выступать проекция вектора спонтанной поляризации на определенное кристаллографическое направление, например $\pi = P_z$.

В работе [11] предполагалось, что закалка системы происходит в отсутствие внешнего поля, когда по окончании закалки, несмотря на наличие поляризованных областей разных знаков, образец в среднем не поляризован, т. е. $\langle P_z \rangle = 0$. Рассмотрим ситуацию, когда в про-

цессе закалки к образцу прикладывается электрическое поле, обратное по направлению полярной оси кристалла. Исследуем, возможно ли изменить характер эволюции дальнего порядка в сегнетоэлектрике, если к нему после закалки приложить слабое внешнее электрическое поле противоположной ориентации. Проанализируем, будет ли происходить однородное (монокристаллическое) упорядочение или при некоторых условиях может сформироваться развитая полидоменная структура?

Если ограничиться континуальным приближением, то для описания процесса перехода кристаллов нитрита натрия из неравновесного состояния, полученного в результате быстрой закалки из высокотемпературной параэлектрической фазы, в состояние полного термодинамического равновесия может быть применена феноменологическая теория Гинзбурга—Ландау [1], которая была использована нами ранее при описании кинетики сегнетоэлектрической системы, испытывающей фазовый переход второго рода типа порядок—беспорядок [11]. Поскольку мы будем описывать неравновесное состояние кристалла, характеризующееся неоднородным распределением поляризации, вблизи температуры Кюри его можно описать термодинамическим потенциалом в виде некоторого функционала Гинзбурга—Ландау, содержащего только четные степени параметра порядка, а параметр порядка (поляризация) оказывается зависящим от координат и времени:

$$\Phi\{P, \nabla P\} = \Phi_0(T) + \int \left[\frac{1}{2} a (T_C - T) P_z^2 - \frac{1}{4} B P_z^4 + \frac{1}{6} C P_z^6 + \frac{1}{2} G (\nabla P_z)^2 - P_z E_z \right] dV, \quad (1)$$

где P_z, E_z — компоненты векторов поляризации \mathbf{P} и электрического поля \mathbf{E} вдоль полярной оси кристалла z , а $\Phi_0(T)$ — часть термодинамического потенциала сегнетоэлектрика, не зависящая от параметра порядка. Заметим, что в (1) коэффициенты a, B, C, G являются положительными величинами. Здесь и всюду в дальнейшем для температуры мы используем энергетические единицы, полагая, что постоянная Больцмана $k_B = 1$. Учитывая, что характерный масштаб энергии в данной задаче порядка T_C , можно считать, что $B, C \sim T_C$ и $G \sim T_C r_0^2$, где r_0 — радиус взаимодействия, величина которого составляет несколько постоянных решетки. Для простоты внешнее электрическое поле \mathbf{E} предполагается однородным, а поляризация \mathbf{P} может иметь, вообще говоря, любую пространственную неоднородность.

Как и в случае фазового перехода второго рода [11], динамику системы будем описывать посредством релаксационного уравнения Ландау—Халатникова [17] для несохраняющегося параметра порядка

$$\frac{\partial \pi}{\partial t} = -\gamma \frac{\delta \Phi}{\delta \pi}. \quad (2)$$

Здесь $\pi = P_z / T_C$ — безразмерный параметр порядка, γ — кинетический коэффициент, который можно пред-

ставить в виде $(t_i T_C)^{-1}$, где t_i — характерное время элементарной перестройки кристаллической структуры.

Измеряя расстояние в единицах r_0 , а время — в единицах t_i , уравнение (2) с учетом функционала (1) можно записать в безразмерном виде

$$\frac{\partial \pi}{\partial \tau} = \alpha \pi + \pi^3 - \pi^5 + \Delta \pi + \varepsilon, \quad (3)$$

где Δ — оператор Лапласа; $\alpha(T) = (T_C - T)/T_C$ — безразмерный параметр закалки, описывающий близость температуры T , до которой охлажден образец, к температуре Кюри T_C ; $\varepsilon = E_z/T_C$ — внешнее электрическое поле в безразмерных единицах. Параметры α и ε , входящие в правую часть уравнения (3), позволяют управлять формированием доменной структуры, которая зависит еще и от предыстории закалки образца [11]. Статистическое задание начальных условий дает возможность учесть наличие флуктуаций параметра порядка, возникших на стадии закалки, а также случайный характер их распределения в пространстве. К уравнению (3) мы добавляем распределение параметра порядка в начальный момент времени: $\pi(\mathbf{r}, 0) \equiv \pi_0(\mathbf{r})$. Поскольку это начальное условие является случайным, в последующие моменты времени параметр порядка также будет случайной функцией координат. Уравнение (3) будет описывать пространственно-временную эволюцию случайного поля параметра порядка при приложении к образцу пространственно однородного (и детерминированного) внешнего электрического поля ε .

Для системы, подвергшейся быстрому охлаждению, с учетом случайного характера пространственного распределения параметра порядка $\pi(\mathbf{r}, \tau)$ по всему кристаллиту ограничимся нахождением среднего значения параметра порядка $\langle \pi(\mathbf{r}, \tau) \rangle \equiv \bar{\pi}(\tau)$ и двухточечной корреляционной функции $K(\mathbf{s}, \tau)$, где $\mathbf{s} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}$. Для получения замкнутой системы уравнений для корреляторов второго порядка используем процедуру расщепления корреляторов четвертого порядка на корреляторы второго порядка, предложенную нами в [18]. В результате удается получить замкнутую систему эволюционных уравнений для функций $\bar{\pi}(\tau)$ и $K(\mathbf{s}, \tau)$, которая имеет вид

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \bar{\pi}}{\partial \tau} &= \frac{1}{2} [\alpha \bar{\pi} + \bar{\pi}^3 (1 - 10K(0, \tau)) - \bar{\pi}^5 + 3\bar{\pi}K(0, \tau) - 5\bar{\pi}K^2(0, \tau) + \varepsilon], \\ \frac{\partial K(\mathbf{s}, \tau)}{\partial \tau} &= \Delta K(\mathbf{s}, \tau) + (\alpha + 3\bar{\pi}^2 + K(0, \tau) - 5\bar{\pi}^4 - 10\bar{\pi}^2 K(0, \tau) - K^2(0, \tau))K(\mathbf{s}, \tau). \end{aligned} \right. \quad (4)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \bar{\pi}}{\partial \tau} &= \frac{1}{2} [\alpha \bar{\pi} + \bar{\pi}^3 (1 - 10D) - \bar{\pi}^5 + 3\bar{\pi}D - 5\bar{\pi}D^2 + \varepsilon], \\ \frac{dD}{d\tau} &= (\alpha + 3\bar{\pi}^2 + D - 5\bar{\pi}^4 - 10\bar{\pi}^2 D - D^2)D. \end{aligned} \right. \quad (5)$$

Для прикладных исследований основными параметрами уравнений (4) и (5) являются температура закалки системы, которая входит через параметр α , скорость закалки и электрическое поле ε , поскольку они позволяют на практике управлять процессом упорядочения. Ввиду нелинейности правых частей системы уравнений в частных производных (4), (5) она не может быть

решена аналитически. Но, как показано в [18], особая вырожденность этой системы позволяет с помощью Фурье-преобразования свести ее к системе обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d\bar{\pi}}{d\tau} &= \frac{1}{2} [\alpha \bar{\pi} + \bar{\pi}^3 (1 - 10D(\tau)) - \bar{\pi}^5 + 3\bar{\pi}D(\tau) - 5\bar{\pi}D^2(\tau) + \varepsilon], \\ \frac{dD}{d\tau} &= [\alpha_{\text{eff}}(\tau) + 3\bar{\pi}^2 + D(\tau) - 5\bar{\pi}^4 - 10\bar{\pi}^2 D(\tau) - D^2(\tau)]D(\tau), \end{aligned} \right. \quad (6)$$

где $D = D(\tau) = K(0, \tau)$ — дисперсия поляризации. Как было показано нами ранее [11,18], зависимость коэффициента α_{eff} от времени определяется характером эволюции корреляционного радиуса $r_c(\tau)$ (т.е. характерным пространственным масштабом упорядоченных областей), а также его начальным значением $r_c(0)$. Следовательно, на кинетику формирования доменной структуры сегнетоэлектрика кроме внешнего электрического поля ε будут влиять температура закалки T , а также средний размер начальных неоднородностей параметра порядка, т.е. $r_c(0)$.

3. Поведение упорядочивающей системы на больших временах

С практической точки зрения наибольший интерес представляет исследование системы вблизи температуры упорядочения T_C и случай, когда значения начального корреляционного радиуса малы: $r^2(0) \ll 1/\alpha \ll d^2$, где d — характерный размер кристаллита. Когда $\tau \rightarrow \infty$, параметр $\alpha_{\text{eff}}(\tau)$ переходит в параметр $\alpha = \text{const}$ и система дифференциальных уравнений (6) преобразуется в систему уравнений с постоянными коэффициентами

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d\bar{\pi}}{d\tau} &= \frac{1}{2} [\alpha \bar{\pi} + \bar{\pi}^3 (1 - 10D) - \bar{\pi}^5 + 3\bar{\pi}D - 5\bar{\pi}D^2 + \varepsilon], \\ \frac{dD}{d\tau} &= (\alpha + 3\bar{\pi}^2 + D - 5\bar{\pi}^4 - 10\bar{\pi}^2 D - D^2)D. \end{aligned} \right. \quad (7)$$

Однако даже эта упрощенная система (7) не может быть решена аналитически. Проведем ее качественный анализ на основе понятия о фазовом портрете [19]. Подобный анализ дает информацию о стационарных и квазистационарных состояниях, к которым может эволюционировать доменная структура сегнетоэлектрика. На больших временах ($\tau \rightarrow \infty$), когда для левых сторон уравнений системы (7) будут выполняться условия стационарности ($d\bar{\pi}/d\tau \rightarrow 0$, $dD/d\tau \rightarrow 0$), эта система дифференциальных уравнений переходит в систему алгебраических

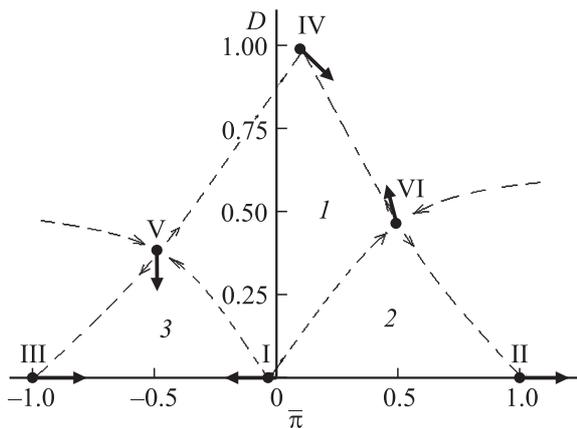


Рис. 1. Фазовый портрет системы в переменных $(\bar{\pi}, D)$ с указанием особых точек и сепаратрис для $\varepsilon > 0$. Штриховые кривые — сепаратрисы. Римскими цифрами пронумерованы особые точки системы, а арабскими цифрами — сектора фазового портрета. Жирными стрелками указаны направления смещения особых точек при возрастании внешнего поля ε .

уравнений вида

$$\begin{cases} \alpha\bar{\pi} + \bar{\pi}^3(1 - 10D) - \bar{\pi}^5 + 3\bar{\pi}D - 5\bar{\pi}D^2 + \varepsilon = 0, \\ (\alpha + 3\bar{\pi}^2 + D - 5\bar{\pi}^4 - 10\bar{\pi}^2D - D^2)D = 0. \end{cases} \quad (8)$$

Решение системы уравнений (8) дает возможность найти положения особых точек и поведение сепаратрис на фазовом портрете упорядочивающейся системы.

Для кристаллов нитрита натрия в области температур $T > T_C$, как и в случае фазовых переходов второго рода [11], имеется лишь одна особая точка с координатами $(\bar{\pi} = \varepsilon/|\alpha|, D = 0)$, которая отвечает неупорядоченному состоянию. Поэтому закалка сегнетоэлектрика до температур выше температуры Кюри не представляет особого интереса.

Если резко охладить сегнетоэлектрическую систему до температур ниже температуры упорядочения ($T < T_C$), когда параметр $\alpha > 0$, параэлектрическая фаза становится неустойчивой по отношению к вариации начальных параметров закалки. При отличных от нуля значениях начальной поляризации и дисперсии ($\bar{\pi}_0 \neq 0, D_0 \neq 0$) она будет стремиться упорядочиться, что можно увидеть, если построить фазовый портрет асимптотической системы (7). Решение нелинейной алгебраической системы (8) показывает, что в рассматриваемой температурной области имеется шесть физически значимых особых точек, которые расположены в верхней полуплоскости (рис. 1).

Первая особая точка (I) с координатами $(\bar{\pi} = -\varepsilon/\alpha, D = 0)$ является неустойчивым узлом и характеризует неупорядоченное состояние системы (рис. 1).

Вторая точка (II) с координатами $(\bar{\pi} = 1 + (\alpha + \varepsilon)/2, D = 0)$ является устойчивым узлом и отвечает монодоменному типу упорядочения системы с поляризацией, направленной вдоль внешнего поля (рис. 1).

Третья точка (III) с координатами $(\bar{\pi} = -1 + (\varepsilon - \alpha)/2, D = 0)$ также является устойчивым узлом и соответствует однородному (монодоменному) состоянию упорядочения, но с поляризацией, направленной против поля (рис. 1).

Четвертая точка (IV) с координатами $(\bar{\pi} = \varepsilon/2, D = 1 + \alpha)$ является устойчивым узлом, характеризующим возможность появления стабильной и долгоживущей полидоменной структуры. Среднее значение параметра порядка отлично от нуля ($\bar{\pi}_0 \neq 0$), что означает неравенство объемных долей областей с поляризацией разных знаков. Эта неэквивалентность, однако, мала в меру малости внешнего поля ε .

Пятая точка (V) с координатами $(\bar{\pi} = -(1 + \varepsilon/\alpha)/2, D = (1 - 2\varepsilon/\alpha)/4)$ является седловой („левое седло“) и отвечает асимметричному метастабильному полидоменному состоянию, в котором объем доменов с вектором поляризации, направленным против поля, значительно превышает объем доменов с поляризацией вдоль поля. Сектор 1, указанный на фазовом портрете (рис. 1), является „зоной притяжения“ полидоменного, а сектор 3 — монодоменного состояния с поляризацией против поля.

Точка VI с координатами $(\bar{\pi} = (1 - \varepsilon/\alpha)/2, D = (1 + 2\varepsilon/\alpha)/4)$ принципиально отличается от точки V лишь знаком поляризации преобладающей доли доменов. Она также является седловой точкой („правое седло“), однако соответствует полидоменной структуре, у которой объем доменов с поляризацией по полю значительно превышает объем макрообластей с вектором поляризации против поля. Сепаратрисы, пересекающиеся в точке VI, отделяют сектора 1 и 2 (рис. 1), которые представляют собой области притяжения для полидоменного и монодоменного ($\bar{\pi} > 0$) состояний упорядочения сегнетоэлектрика соответственно.

Наличие секторов 1–3 на рис. 1, как и в случае фазовых переходов второго рода [11], указывает на существенную роль начальных параметров закалки при формировании доменной структуры сегнетоэлектрика. Задавая различные начальные состояния системы $(\bar{\pi}_0, D_0)$ в окрестности особой точки I, обнаружим, что система эволюционирует в одном из упомянутых выше секторов и устремляется к особым точкам II, III и IV. На практике это легче осуществить, подобрав скорость закалки, конечную температуру закалки или величину и направление внешнего электрического поля. Тогда помимо этих равновесных состояний удастся получить квазиравновесные асимметричные полидоменные структуры с преимущественно отрицательным (точка V на рис. 1) или положительным (точка VI на рис. 1) направлениями поляризации. Вблизи седловых особых точек неравновесная система ввиду кинетического торможения „зависает“ на непродолжительное время в „виртуальном“ (неравновесном) асимметричном полидоменном состоянии, а затем продолжает релаксировать к термодинамически равновесным состояниям II, III и IV.

Несмотря на то что полученные здесь особые точки имеют тот же характер, что и для фазовых пере-

ходов второго рода, координаты всех особых точек, за исключением первой, количественно отличаются от координат, полученных ранее в [11,12], поскольку имеют конечные, а не бесконечно малые значения. Поэтому их положения на фазовом портрете (рис. 1) слабо зависят от параметров α и ε .

Зная начальное неравновесное состояние системы после закалки, можно с некоторой долей вероятности предсказать ее последующую эволюцию. Так, если в начальном состоянии средняя поляризация образца отлична от нуля ($\bar{p}_0 \neq 0$) и превышает по модулю среднюю величину неоднородностей $\sqrt{D_0}$, система в процессе релаксации перейдет в монодоменное состояние.

Если же в результате закалки возникают достаточно развитые зародыши электрических доменов, а параметр порядка мал ($\bar{p}_0 < \sqrt{D_0}$), то система стремится образовать устойчивую полидоменную структуру, отвечающую точке IV (рис. 1). Несмотря на достаточно большое характерное время жизни, это полидоменное состояние не является термодинамически стабильным, т.е. в отсутствие дальнедействующего взаимодействия система со временем будет переходить в одну из термодинамически устойчивых монодоменных структур (точки II и III). Этот процесс перехода осуществляется через стадию образования и роста доменов до тех пор, пока их размеры не станут соизмеримыми с размерами кристаллитов. Знание координат особых точек позволяет проанализировать их поведение в зависимости от величины внешнего электрического поля ε . Оказалось, что возрастание внешнего электрического поля ($\varepsilon > 0$) по величине приводит к смещению особых точек, так что сектора 1 и 3 будут уменьшаться, а сектор 2 будет расширяться. Тем самым повышается вероятность формирования монодоменного состояния с поляризацией вдоль поля. Направления смещения особых точек на фазовом портрете (рис. 1) указаны жирными стрелками.

4. Численный анализ эволюционных уравнений на всех этапах упорядочения

Представим себе ситуацию, когда при закалке образец находился под воздействием поля, направленного против поляриной оси кристалла ($\varepsilon < 0$), а после закалки релаксировал под влиянием положительного поля ($\varepsilon > 0$). В этом случае оказывается, что не только начальная поляризация \bar{p}_0 отлична от нуля, но и начальная дисперсия D_0 принимает ненулевое значение вследствие возникновения пространственных неоднородностей поляризации. Хотя начальная дисперсия D_0 и оказывает влияние на процесс последующего упорядочения, но контролировать ее значение в момент закалки весьма проблематично. Поэтому для описания процесса упорядочения сегнетоэлектрика на всех его стадиях в системе эволюционных уравнений (6) более предпочтительно в

качестве управляющих параметров использовать температуру закалки T , скорость закалки или напряженность электрического поля ε , величины которых можно варьировать в широких пределах. Поскольку система уравнений (6) не может быть решена аналитически, мы провели ее численное решение и визуализацию результатов, используя пакет программ MatLab.

4.1. Влияние температуры закалки на формирование доменной структуры. Чтобы выяснить, какое влияние оказывает глубина закалки на формирование доменной структуры сегнетоэлектрика, мы вначале исследовали процесс упорядочения, изменяя лишь конечную температуру изотермической выдержки образца, т.е. варьируя лишь параметр $\alpha(T)$. Как оказалось, таким способом можно получать различные промежуточные и конечные доменные структуры. В том случае, если закалка и релаксация системы происходят под воздействием внешних полей разных знаков, при изменении температуры могут реализоваться как полидоменное состояние, так и монодоменные состояния с противоположными знаками вектора поляризации. Анализ параметрических кривых на рис. 2 показывает, что при малой глубине закалки система переходит в монодоменное термодинамически устойчивое состояние (кривая 1) с вектором поляризации, который направлен по полю, приложенному после закалки (устойчивый узел II на рис. 1). Небольшое увеличение глубины закалки, т.е. возрастание параметра $\alpha(T)$, приводит к тому, что фазовые траектории упорядочивающейся системы устремляются к устойчивому узлу IV (кривая 2 на рис. 2), отвечающему полидоменной структуре. Что-

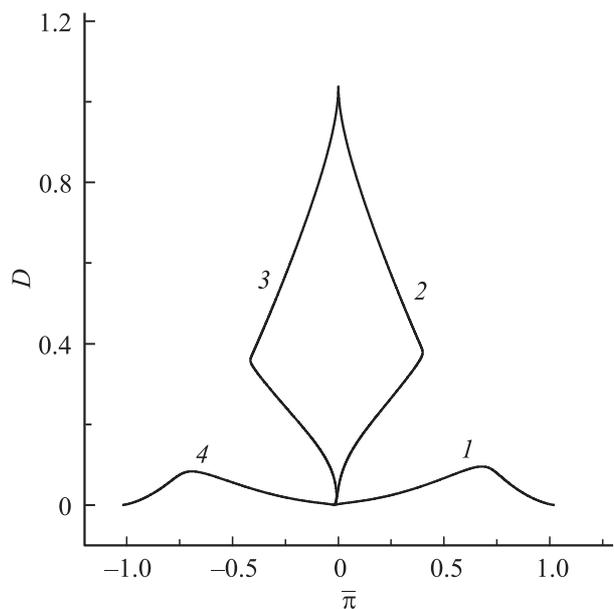


Рис. 2. Фазовые траектории системы при следующих значениях параметров: $\varepsilon = 0.001$, $r_c(0) = 2$, $\bar{p}_0 = -0.02$, $D_0 = 0.001$. Кривые 1–4 отвечают различным параметрам закалки $\alpha(T)$: {0.048; 0.048174; 0.048175; 0.0485} соответственно.

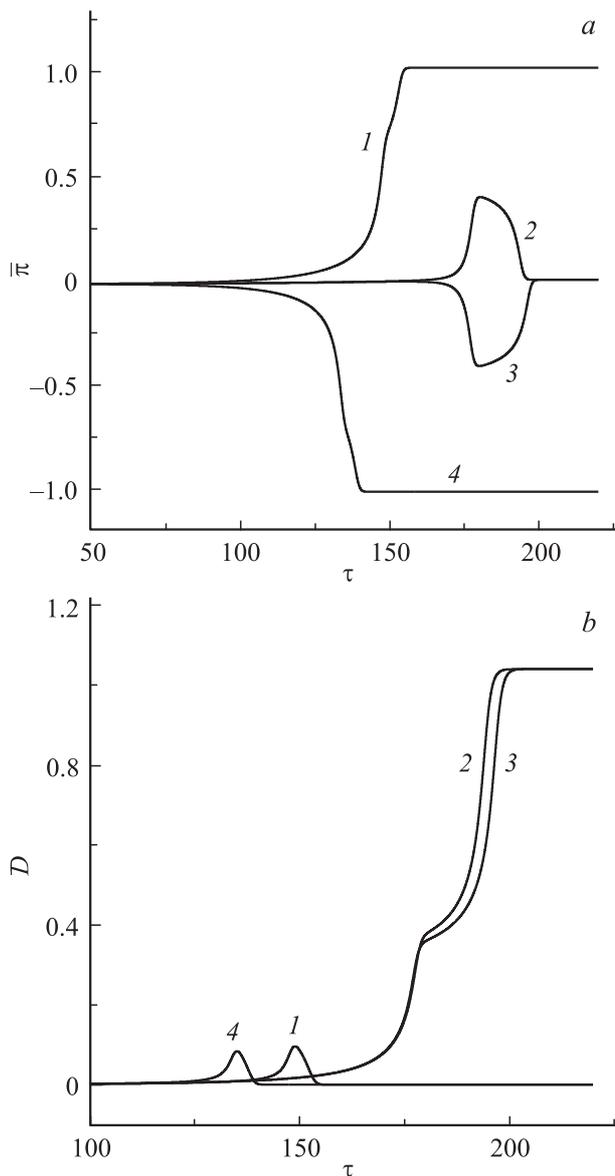


Рис. 3. Эволюционные кривые для средней поляризации $\bar{\pi}(\tau)$ (a) и дисперсии $D(\tau)$ (b) при тех же значениях параметров α и ε и начальных условиях после закалки системы, что на рис. 2. τ — безразмерное время.

бы получить на практике кинетически заторможенное полидоменное состояние, отвечающее „правому седлу“ (точка VI на рис. 1), необходимо максимально приблизить начальные параметры к координатам точки I и подобрать температуру закалки с очень большой точностью, что в условиях реального эксперимента оказывается проблематичным. Однако если еще немного увеличить параметр закалки $\alpha(T)$, то можно получить устойчивое полидоменное состояние IV (кривая 3 на рис. 2). Эта фазовая траектория показывает, что система эволюционирует иным путем, так как появляется значительная доля доменов, вектор поляризации которых направлен противоположно напряженности прикладываемого поля.

Как и в случае кривой 2, происходит кинетическое торможение системы в окрестности „левого седла“ (точка V), что отвечает асимметричному полидоменному состоянию. Видно, что фазовые траектории 2 и 3 приводят систему в полидоменное состояние, для которого характерна близость объемных долей доменов разных знаков ($\bar{\pi} \approx 0$). Дальнейшее же увеличение глубины закалки приводит систему (кривая 4 на рис. 2) в монодоменное состояние с поляризацией, направленной вдоль поля, приложенного во время закалки (устойчивый узел III на рис. 1). Это является следствием того, что при глубокой закалке сразу же возникают крупномасштабные неоднородности поляризации, которые в процессе релаксации будут расти, превращаясь в однодоменную структуру. При этом приложенное в процессе релаксации внешнее электрическое поле обратного знака уже не в состоянии переориентировать эти домены. Численный анализ полной системы уравнений (6) показывает, что для упорядочивающейся сегнетоэлектрической системы именно монодоменные структуры оказываются более предпочтительными, тогда как асимметричные полидоменные состояния реализуются лишь при очень точном подборе управляющего параметра ε . Возможность появления метастабильных состояний, в которых система на время „зависает“, проявляется в виде „ступенек“ или „плато“ на эволюционных кривых для средней поляризации и дисперсии (рис. 3, a, b). Параметрические кривые 1 и 4 (рис. 2) проходят вдали от сепаратрис и далеко от „седловых“ точек V и VI, поэтому для них эти особенности на практике не проявляются. Резкие изломы на фазовых траекториях 2 и 3 (рис. 2) свидетельствуют о непрямом переходе в устойчивую полидоменную структуру (точка IV на рис. 1), показывая, что возникает кинетическое торможение в „седловых“ точках V и VI (рис. 1), в результате чего появляются короткоживущие асимметричные полидоменные состояния.

4.2. Влияние слабого внешнего электрического поля на процесс упорядочения. В качестве другого управляющего параметра для упорядочивающегося сегнетоэлектрика можно выбрать внешнее электрическое поле ε , которое включается после того, как произошла закалка образца. Пространственные неоднородности поляризации, возникшие в процессе закалки и имеющие направление спонтанной поляризации против полярной оси кристалла, по окончании закалки должны или расти, или переориентироваться. Чтобы проследить, как влияет электрическое поле на процесс упорядочения системы, направим его вдоль полярной оси кристалла и будем изменять только его величину, оставляя неизменным его знак и начальные параметры неравновесной системы. Как видно из параметрических зависимостей дисперсии от средней поляризации (рис. 4), изменяя только величину напряженности электрического поля ε , можно влиять как на кинетику формирования доменной структуры, так и на конечные состояния упорядочения. Если после закалки к образцу приложить внешнее электрическое

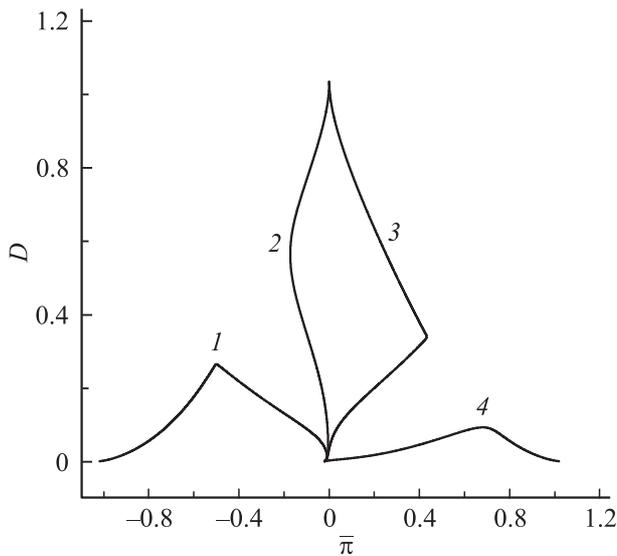


Рис. 4. Фазовые траектории системы при следующих значениях параметров: $\alpha(T) = 0.04$, $r_c(0) = 2$, $\bar{\pi}_0 = -0.02$, $D_0 = 0.001$. Кривые 1–4 отвечают различным значениям внешнего электрического поля ε : {0.00083235; 0.000832368; 0.000832375; 0.000835} соответственно.

поле обратной полярности по отношению к поляризации $\bar{\pi}_0$, возникшей в процессе закалки, но очень слабое по величине, то оно не может переориентировать уже зародившиеся домены отрицательной полярности. В результате неравновесная система эволюционирует к устойчивому узлу III (рис. 1), отвечающему однодоменному состоянию с поляризацией, направленной против полярной оси кристалла (кривая 1 на рис. 4). Такой переход может происходить либо напрямую, либо через формирование неравновесной асимметричной полидоменной структуры. Небольшое увеличение поля ε способствует формированию устойчивой полидоменной структуры (точка IV на рис. 1). Однако в подобное состояние система может попасть и другими путями (фазовые траектории 2 и 3 на рис. 4), проходя или вблизи особой точки V, или вблизи точки VI. Если продолжать увеличивать поле, то можно заставить все домены переориентироваться (кривая 4 на рис. 4), и в результате дальнейшей их коалесценции сформируется термодинамически устойчивое однодоменное состояние с вектором поляризации, направленным вдоль приложенного поля (точка II на рис. 1).

Как и в случае термического воздействия, при соответствующем подборе внешнего электрического поля релаксация системы также может сопровождаться кинетическим торможением, отвечающим формированию промежуточных полидоменных структур. Этим ситуациям отвечают фазовые траектории 1 и 3 на рис. 4, проходящие в окрестности соответствующих седловых точек V и VI. Здесь система „зависает“ на некоторое время в неравновесных асимметричных полидоменных состояниях, после чего продолжает релаксировать к

тем или иным термодинамически устойчивым состояниям. Такое своеобразное кинетическое торможение системы вблизи „седловых“ точек наглядно проявляется на эволюционных кривых в виде „плато“ (кривые 1 и 3 рис. 5, a, b). Фазовые траектории 2 и 4 на рис. 4 демонстрируют более вероятные пути прямых переходов в устойчивые узлы IV и II, минуя „виртуальные“ фазы. Что же касается фазовых траекторий 1 и 3 (рис. 4), то они показывают, что метастабильные состояния являются одной из промежуточных стадий релаксации, проявление которой возможно вне зависимости от конечного результата упорядочения. Для реализации неравновес-

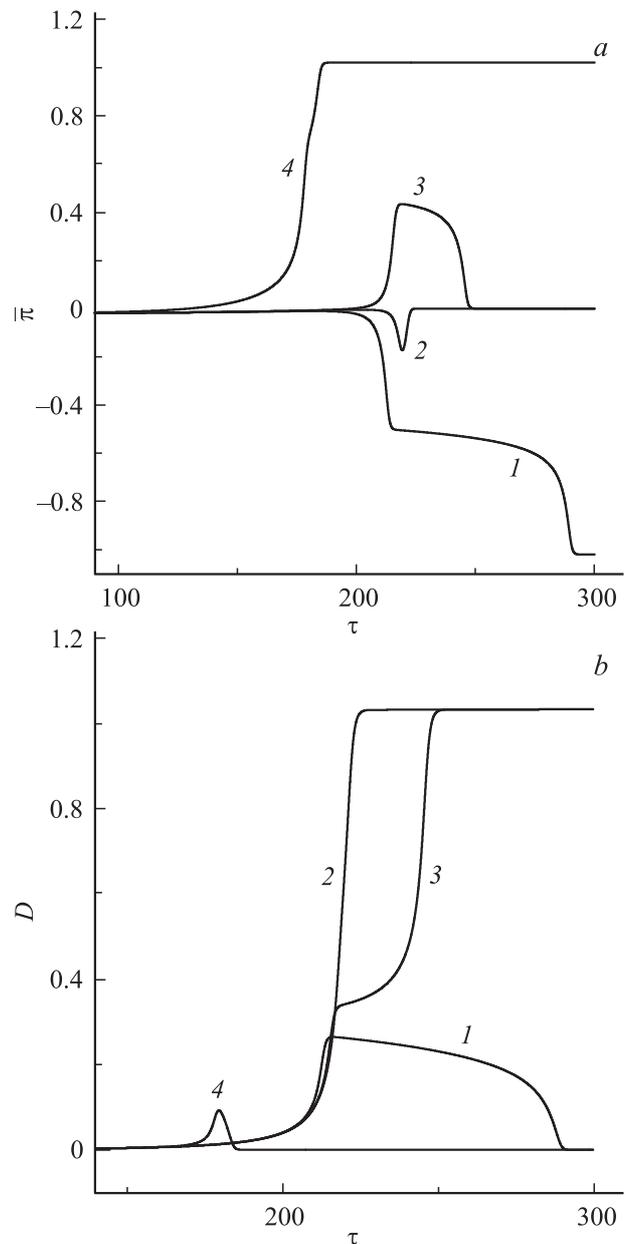


Рис. 5. Эволюционные кривые для средней поляризации $\bar{\pi}(\tau)$ (a) и дисперсии $D(\tau)$ (b) при тех же значениях параметров α и ε и начальных условиях после закалки системы, что на рис. 4. τ — безразмерное время.

ных асимметричных полидоменных состояний нужно специально подбирать величину электрического поля ϵ , чтобы фазовые траектории 1 и 3 (рис. 4) проходили вблизи сепаратрис и в окрестности особых точек V и VI (рис. 1) соответственно, что довольно проблематично. Учитывая отмеченное выше, можно заключить, что с помощью полевого воздействия реализовать монодоменные состояния гораздо проще, чем полидоменные.

4.3. Влияние начальных закаленных неоднородностей параметра порядка. При фазовых переходах первого рода в нитрите натрия важным аспектом при анализе кинетики упорядочения является выяснение влияния характерного размера зародышей доменов $r_c(0)$, сформировавшихся на стадии закалки сегнетоэлектрика, на возможность управления формированием тех или иных состояний упорядочения с помощью слабого внешнего поля на стадии релаксации. Размер начальных зародышей доменов $r_c(0)$ зависит от скорости закалки неравновесной системы. Чем меньше скорость закалки образца, тем большего размера $r_c(0)$ зародыши доменов успевают сформироваться еще на стадии закалки, и наоборот. Регулируя в эксперименте скорость охлаждения сегнетоэлектрика, можно, не меняя прочих параметров, получать требуемые состояния упорядочения образца.

Для реализации этой программы проводились численное решение полной системы уравнений (6) и ее визуализация на параметрических (рис. 6) и эволюционных кривых (рис. 7, a, b). При этом варьировался лишь размер закаленных неоднородностей поляризации $r_c(0)$, а глубина закалки α , внешнее поле ϵ и начальные параметры системы ($\bar{\pi}_0, D_0$) оставались неизменными. Было установлено, что при больших скоростях закалки (малые значения $r_c(0)$) с помощью слабого внешнего поля ϵ можно сформировать как устойчивое полидоменное состояние, отвечающее особой точке IV, на

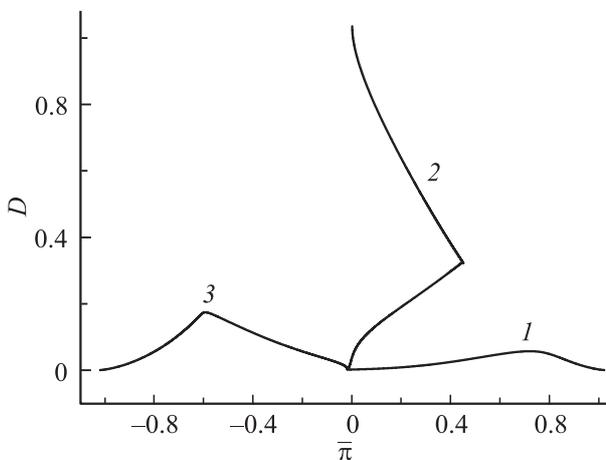


Рис. 6. Фазовые траектории системы при следующих значениях параметров: $\epsilon = 0.00110015$, $\alpha(T) = 0.04254$, $\bar{\pi}_0 = -0.02$, $D_0 = 0.005$. Кривые отвечают значениям $r_c(0) = 2$ (1), 3 (2) и 10 (3).

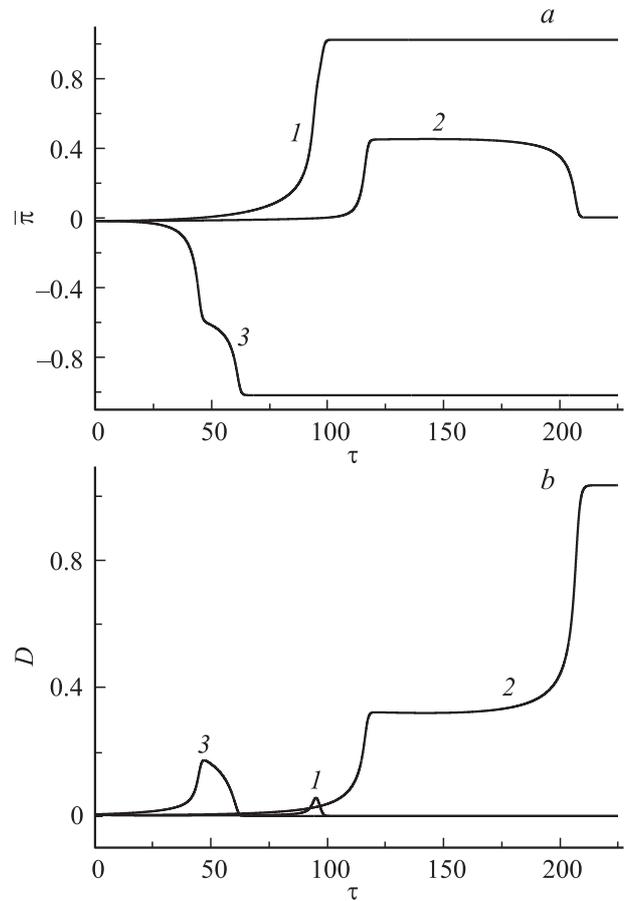


Рис. 7. Эволюционные кривые для средней поляризации $\bar{\pi}(\tau)$ (a) и дисперсии $D(\tau)$ (b) при тех же значениях параметров α, ϵ, D_0 и $\bar{\pi}_0$, что на рис. 6. Кривые отвечают значениям $r_c(0) = 2$ (1), 3 (2) и 10 (3). τ — безразмерное время.

рис. 6 ему соответствует фазовая траектория 2, так и монодоменное состояние, отвечающее особой точке II (фазовая траектория 1 на рис. 6). Если же скорость закалки невелика (значения $r_c(0) > 3$), то переориентировать поляризацию системы слабым внешним полем ϵ не удастся и в результате релаксации формируется устойчивое монодоменное состояние, отвечающее особой точке III (фазовая траектория 3 на рис. 6). При этом и в данной ситуации не исключается возможность формирования неравновесных асимметричных полидоменных состояний, отвечающих „седловым“ точкам V и VI. В явном виде это проявляется на эволюционных кривых 3 и 2 (рис. 7, a, b) в виде промежуточных „ступенек“ или „плато“.

5. Заключение

Настоящая работа посвящена исследованию кинетики упорядочения в сегнетоэлектриках, где наблюдается фазовый переход первого рода, близкий ко второму. В отличие от работы [11], где закалка образца про-

исходила в отсутствие внешнего электрического поля, здесь образец подвергается воздействию внешнего электрического поля как на стадии закалки, так и на стадии релаксации к состоянию термодинамического равновесия. Показано, что с помощью электрического поля, прикладываемого к системе уже после закалки, можно не только сформировать полидоменное состояние, но даже переполяризовать образец.

Учет отрицательного знака перед слагаемым четвертой степени по параметру порядка в функционале (1) приводит к тому, что фазовый переход в данном случае имеет характер фазового перехода первого рода. Удержание слагаемых шестого порядка в функционале приводит к малым поправкам в конечных результатах, но обеспечивает устойчивость кристалла при больших значениях параметра порядка.

На основе развитого нами в [11,12] статистического подхода удалось получить систему нелинейных эволюционных уравнений для средней поляризации и дисперсии сегнетоэлектрика. Качественный анализ указанной системы на основе концепции фазового портрета позволил отыскать как стационарные (особые точки II–IV), так и квазистационарные (особые точки V, VI) состояния упорядочения, которые имеют в отличие от работ [11,12] конечную, а не бесконечно малую величину (пропорциональную глубине закалки α или внешнему полю ε). В результате исследуемая система оказывается более устойчивой в отношении управляющих параметров α и ε . Однако она оказывается более чувствительной к скорости закалки образца.

Обнаружено, что в отличие от систем, испытывающих фазовые переходы второго рода (см., например, [11]), на ранних стадиях процесса упорядочения начальная гомогенизация системы или инкубационный период ожидания зародышей доменов для исследуемой системы практически не наблюдаются. Это объясняется тем, что в зародившихся на стадии закалки сегнетоэлектрических доменах поляризация уже сразу имеет конечную величину. Поэтому в некоторых случаях (например, для тонких образцов) в качестве управляющего параметра можно использовать также скорость закалки.

Список литературы

- [1] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1995). 320 с.
- [2] И.С. Желудев. Основы сегнетоэлектричества. Атомиздат, М. (1973). 471 с.
- [3] L.E. Cross, R.C. Pohanka. *J. Appl. Phys.* **39**, 3992 (1958).
- [4] S.P. Alpay, Z.-G. Ban, J.V. Mantese. *J. Appl. Phys. Lett.* **82**, 1269 (2003).
- [5] V.Ya. Shur, E.L. Romyantsev. *Ferroelectrics* **191**, 319 (1997).
- [6] В.В. Колесников, А.Т. Козаков, А.В. Никольский. *ФТТ* **42**, 141 (2000).
- [7] J. Kaupužs, J. Rimshans, N.F. Smyth. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **16**, 065 004 (2008).
- [8] В.Я. Шур, Е.В. Николаева, Е.И. Шишкин, В.Л. Кожевников, А.П. Черных. *ФТТ* **44**, 2055 (2002).
- [9] С.А. Кукушкин, М.А. Захаров. *ФТТ* **44**, 2193 (2002).
- [10] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТТ* **43**, 312 (2001).
- [11] О.Ю. Мазур, Л.И. Стефанович, В.М. Юрченко. *ФТТ* **57**, 562 (2015).
- [12] О.Ю. Мазур, Л.И. Стефанович, В.М. Юрченко. *ФТТ* **57**, 1358 (2015).
- [13] S. Sawada, S. Nomura, S. Fujii, I. Yoshida. *Phys. Rev. Lett.* **1**, 320 (1958).
- [14] В.Н. Беломестных, Е.П. Теслева. *Изв. Томск. политехн. ун-та* **307**, 11 (2004).
- [15] P. Ravindran, A. Delin, B. Johansson, O. Eriksson. *Phys. Rev. B* **59**, 1776 (1999).
- [16] В.С. Горелик, А.Ю. Пятнышев, А.С. Крылов. *ФТТ* **58**, 163 (2016).
- [17] Л.Д. Ландау, И.М. Халатников. *ДАН СССР* **96**, 469 (1954).
- [18] Л.И. Стефанович. *ФНТ* **24**, 856 (1998).
- [19] А.А. Андронов, Е.А. Леонтович, И.И. Гордон, А.Г. Майер. *Качественная теория динамических систем второго порядка*. Физматгиз, М. (1966). 568 с.