

06,11

Влияние условий закалки на кинетику формирования доменной структуры сегнетоэлектриков

© О.Ю. Мазур, Л.И. Стефанович, В.М. Юрченко

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

E-mail: listef@mail.fti.ac.donetsk.ua

(Поступила в Редакцию 1 апреля 2014 г.)

В рамках модели Гинзбурга–Ландау с использованием статистического подхода на примере собственных сегнетоэлектриков теоретически исследована кинетика формирования и роста 180° доменов в слабом квазистационарном внешнем поле. Проанализировано влияние температуры закалки и напряженности прикладываемого после закалки внешнего электрического поля на последующую эволюцию системы к термодинамическому равновесию. Показано, что, несмотря на поляризующую роль внешнего электрического поля, в случае слабого поля образование полидоменной структуры оказывается более предпочтительным, чем прямой переход в монодоменное состояние упорядочения. Установлено, что при заданных начальных условиях для некоторых температур закалки образца и при некоторых напряженностях электрического поля, приложенного к сегнетоэлектрику после закалки, возможно формирование неравновесных („виртуальных“) полидоменных состояний. Обнаружено, что при всех глубинах закалки наблюдается временная задержка (инкубационный период) в формировании полидоменной структуры сегнетоэлектрика. Это имеет место, если непосредственно после закалки образца дисперсия поляризации достаточно велика, а начальный размер закаленных неоднородностей поляризации сравнительно мал.

1. Введение

Известно, что существенное влияние на физические свойства сегнетоэлектриков оказывает состояние их доменной структуры. Поэтому усилия многих исследователей направлены на изучение закономерностей формирования статических и динамических свойств доменной структуры, а также на поиск надежных способов управления ее параметрами и в конечном итоге на создание сегнетоэлектрических материалов с заданными свойствами.

Наибольший научный и практический интерес представляют процессы изменения доменной структуры, стимулированные внешними воздействиями. Несмотря на огромное количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных доменной структуре реальных сегнетоэлектриков, остается нерешенным главный вопрос: как поведет себя сегнетоэлектрик при внешнем воздействии и каким будет его состояние по истечении определенного времени после внешнего воздействия. Именно это, по-видимому, и стало главным побудительным стимулом для разностороннего и глубокого изучения физических свойств и процессов, связанных с динамикой доменной структуры реальных сегнетоэлектриков, релаксационного поведения доменной структуры как теоретически [1–8], так и с помощью экспериментальных методов [9–12]. Однако в ранних работах [1–5] при исследовании фазовых переходов в неоднородное состояние в объемных образцах сегнетоэлектриков во внешнем электрическом поле неявно предполагалось, что образец охлаждается достаточно медленно (квазистатически), т.е. фактически изучался термодинамический аспект фазового перехода порядок–беспорядок.

В большинстве случаев доменная структура формируется в процессе фазового перехода конкретного образца из параэлектрического, т.е. неполярного, состояния в полярное (сегнетоэлектрическое) при быстром охлаждении образца ниже температуры упорядочения T_0 . Поэтому значительный интерес представляет исследование кинетики формирования доменной структуры в условиях, далеких от термодинамического равновесия, когда экранирование деполяризующего поля оказывается неэффективным. Кинетика фазового перехода при быстром охлаждении макроскопической сегнетоэлектрической пластины в отсутствие внешнего электрического поля была исследована теоретически в [6]. Примерно в это же время одним из авторов настоящей работы изучались некоторые аспекты влияния внешнего электрического поля на кинетику формирования доменной структуры сегнетоэлектрических кристаллов с центром инверсии [7]. Позднее в [8] при изучении динамики доменной структуры сегнетоэлектриков типа порядок–беспорядок в кристаллах, подобных кристаллу триглицинсульфата (ТГС), было обнаружено, что такие сегнетоэлектрики разбиваются на домены поляризации, образующие квазирегулярную структуру. Однако в этой работе была недооценена роль начальных условий при формировании доменной структуры.

Что касается экспериментального исследования релаксации к равновесному состоянию неравновесной доменной структуры, созданной путем быстрого охлаждения, то она изучалась на примере сегнетоэлектрических кристаллов ТГС в [11], где была проанализирована роль внутреннего поля, сформированного дефектами.

Цель настоящей работы — изучить теоретически кинетический аспект процесса формирования доменной

структуры, в частности проанализировать пути установления того или иного состояния равновесия, стабильного или метастабильного. Ставилась задача выяснить, влияют ли условия закалки и, если влияют, каким именно образом на последующую эволюцию сильнонеравновесной системы к состоянию термодинамического равновесия, и на этой основе предложить простые методы управления кинетикой формирования доменной структуры сегнетоэлектриков.

2. Общее описание модели

Рассмотрим ситуацию, которая возникает в результате быстрого охлаждения сегнетоэлектрического кристалла из высокотемпературной области, где он находится в параэлектрической фазе, в низкотемпературную, где упомянутая выше фаза является неустойчивой. Основным объектом исследования являются условия возникновения, а также эволюции во времени макроскопических областей кристалла (сегнетоэлектрических доменов), где спонтанная электрическая поляризация P_s отлична от нуля. Большинство реальных сегнетоэлектриков — многоосные кристаллы (в отношении поляризации), поэтому процесс разбиения на домены не такой однозначный, как в случае одноосного кристалла. Наиболее простой является 180° доменная структура, которая присуща, например, кристаллам ТГС, обладающим центром инверсии. Кроме того, это один из немногих известных сегнетоэлектриков, обладающих фазовым переходом второго рода типа порядок–беспорядок. Сегнетоэлектрик с подобной структурой легко поддается модельным расчетам с последующей экспериментальной проверкой. Поэтому далее речь идет о сегнетоэлектриках со 180° доменами.

Чтобы охарактеризовать количественно изменения в системе, происходящие при прохождении через критическую температуру T_0 фазового перехода порядок–беспорядок, вводят одну или более величин η_i (называемых параметрами порядка). В случае сегнетоэлектрического фазового перехода в качестве параметра дальнего порядка выступает проекция вектора спонтанной поляризации на определенное кристаллографическое направление, например $\eta \equiv P_z$.

Известно [7], что в отсутствие внешнего поля при температуре ниже T_0 , т.е. в низкосимметричной фазе сегнетоэлектрика, спонтанно возникают состояния, отвечающие различным (по знаку) значениям параметра порядка: $\pm P_z$. На ранних стадиях упорядочения, когда релаксация ближнего порядка в основном уже произошла, в различных местах образца появляются области с поляризацией обоих знаков $\pm P_z$ (называемые обычно 180° доменами), которые распределены в пространстве случайным образом. Очевидно, что пространственный размер доменов предполагается много большим, чем параметр решетки.

Выясним, как влияет глубина закалки на процесс формирования доменной структуры сегнетоэлектрика, а

также проанализируем, как изменится характер эволюции дальнего порядка в нем, если в момент окончания закалки к образцу достаточно быстро будет приложено некоторое внешнее электрическое поле ε , сопряженное параметру порядка. Вопрос состоит в том, всегда ли будет происходить однородное (однодоменное) упорядочение или в некоторых ситуациях может сформироваться достаточно развитая полидоменная структура. В случае сегнетоэлектрика, говоря о внешнем поле, будем подразумевать однородное и квазистационарное электрическое поле. Время его установления ($\tau_\varepsilon = \varepsilon/\dot{\varepsilon}$) считается малым по сравнению со временем формирования (τ_d) и много меньшим, чем время коалесценции (τ_c) доменной структуры ($\tau_\varepsilon \ll \tau_d \ll \tau_c$).

В кристаллах ТГС флуктуационная область вблизи температуры T_0 фазового перехода порядок–беспорядок очень мала, поэтому, несмотря на близость температуры к критической ($(T_0 - T)/T_0 \ll 1$), можно считать, что система располагается вне флуктуационной области. Тогда для описания упорядочения сегнетоэлектрика неравновесный термодинамический потенциал Φ кристалла можно представить в виде функционала Гинзбурга–Ландау [13] от компонент параметра порядка. Для собственного одноосного сегнетоэлектрика, свободного от механических напряжений, во внешнем электрическом поле напряженностью E имеем

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

где P_z, E_z — компоненты векторов поляризации \mathbf{P} и электрического поля \mathbf{E} вдоль поляриной оси кристалла z , а $\Phi_0(T)$ — не зависящая от параметра порядка часть термодинамического потенциала сегнетоэлектрика. Здесь и везде в дальнейшем температура измеряется в энергетических единицах, т.е. полагается, что постоянная Больцмана $k_B = 1$. Поскольку характерный масштаб энергии в этой задаче порядка критической температуры упорядочения T_0 , константы, входящие в функционал (1), можно оценить как $B \sim T_0$, $G \sim T_0 r_0^2$, где r_0 — радиус взаимодействия, т.е. величина порядка нескольких постоянных решетки. Для простоты внешнее электрическое поле, прикладываемое к образцу, считаем пространственно однородным. Что касается поляризации образца, то она может иметь произвольную пространственную неоднородность.

Для описания релаксации неравновесной системы используется уравнение Ландау–Халатникова [14] для несохраняющегося параметра порядка $P_z(\mathbf{r}, t)$

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

Здесь γ — кинетический коэффициент, который может быть представлен в виде $(t_i T_0)^{-1}$, где величина t_i может быть интерпретирована как характерное время,

необходимое для элементарной перестройки системы (например, смещения атома или взаимобмена соседних атомов).

Если расстояние измерять в единицах r_0 , а время — в единицах t_i , тогда с учетом выражения (1) уравнение (2) может быть записано в безразмерном виде

$$\partial\pi/\partial\tau = \Delta\pi + \alpha\pi - \pi^3 + \varepsilon. \quad (3)$$

Здесь введены следующие обозначения: Δ — лапласиан, $\pi = P_z/T_0$ — безразмерный параметр порядка. Как видно, в уравнении (3) имеются два управляющих параметра: первый — безразмерный параметр закалки $\alpha(T) = (T_0 - T)/T_0$, который характеризует степень переохлаждения системы по отношению к температуре упорядочения T_0 , второй — $\varepsilon = E_z/T_0$ — есть не что иное, как прикладываемое к образцу внешнее электрическое поле, выраженное в безразмерных единицах.

Еще ранее в [7] одним из авторов настоящей работы была отмечена важная роль, которую играет предыстория образца при формировании доменной структуры. При этом начальное состояние упорядочивающейся системы следует задавать статистически, учитывая, во-первых, что неоднородности параметра порядка, сформированные в результате быстрой закалки образца, распределены в пространстве случайным образом, а во-вторых, что всегда существуют тепловые флуктуации параметра порядка.

Для решения задачи необходимо ввести начальное условие для уравнения (3), т.е. следует задать значение параметра порядка $\pi(\mathbf{r}, \tau)$ в начальный момент времени: $\pi(\mathbf{r}, 0) \equiv \pi_0(\mathbf{r})$. Поскольку это начальное условие является случайным, параметр порядка в произвольный момент времени $\tau \neq 0$ также будет случайной функцией координат. Следовательно, уравнение (3) будет описывать пространственно-временную эволюцию случайного поля параметра порядка после приложения к образцу пространственно однородного (и детерминированного) внешнего электрического поля ε .

3. Корреляционный анализ релаксационных уравнений

Для описания релаксационных процессов в системе, подвергнувшейся быстрой закалке, необходимо знать детальное пространственное распределение параметра порядка $\pi(\mathbf{r}, \tau)$ не в отдельном домене, а по всему кристаллиту. Следовательно, при последующем рассмотрении мы будем иметь дело с поиском основных физически значимых характеристик этой случайной функции, таких, например, как среднее (по кристаллическому зерну) значение параметра порядка $\langle\pi(\mathbf{r}, \tau)\rangle \equiv \bar{\pi}(\tau)$ и двухточечная корреляционная функция (коррелятор второго порядка)

$$\langle\xi(\mathbf{r}, \tau)\xi(\mathbf{r}', \tau)\rangle \equiv K(\mathbf{s}, \tau), \quad \mathbf{s} = \mathbf{r} - \mathbf{r}', \quad (4)$$

где введен центрированный параметр порядка $\xi(\mathbf{r}, \tau) \equiv \pi(\mathbf{r}, \tau) - \bar{\pi}(\tau)$ и использовано естественное

предположение о статистической однородности и изотропии поля параметра порядка.

Уравнения для среднего значения поляризации $\bar{\pi}(\tau)$ и коррелятора второго порядка $K(\mathbf{s}, \tau)$ можно вывести из базового релаксационного уравнения (3) как путем усреднения самого уравнения, так и путем усреднения после предварительного умножения обеих частей уравнения (3) на функцию поляризации в другой точке образца $\pi(\mathbf{r}', \tau)$.

Чтобы получить замкнутую систему уравнений для $\bar{\pi}(\tau)$ и $K(\mathbf{s}, \tau)$, полагаем, что корреляторы третьего порядка близки к нулю

$$\langle\xi^2(\mathbf{r})\xi(\mathbf{r}')\rangle \approx 0, \quad (5)$$

т.е. пренебрегаем возможной асимметрией случайного поля параметра порядка, считая его (в особенности на ранних этапах) близким к гауссовому для всех \mathbf{r} и \mathbf{r}' . Заметим прежде всего, что для полей произвольного вида процедура расщепления четверного коррелятора на произведение двойных не является вполне корректной. Расщепление оказывается возможным лишь в двух предельных случаях, а именно: когда случайное поле либо имеет гауссов характер, либо является „двузначным“. Как следует из физического рассмотрения, основанного на эквивалентности состояний, которые являются равными по величине, но противоположными по знаку параметра порядка, для достаточно больших времен ($\tau \gg \alpha^{-1}$) функция распределения случайного поля параметра порядка превращается в кривую с двумя острыми максимумами при равновесных значениях параметра порядка, т.е. случайное поле становится фактически „двузначным“. Именно в такой ситуации для коррелятора четвертого порядка можно записать расщепление следующего вида:

$$\begin{aligned} \langle\xi^3(\mathbf{r}, \tau)\xi(\mathbf{r}', \tau)\rangle &\cong \langle\xi^2(\tau)\rangle\langle\xi(\mathbf{r}, \tau)\xi(\mathbf{r}', \tau)\rangle \\ &\cong K(0, \tau)K(\mathbf{s}, \tau), \end{aligned} \quad (6)$$

понимая, конечно, что расщепление (6) является, безусловно, приближенным.

Кроме того, предполагается, что в рассматриваемой задаче имеется только один пространственный масштаб. Тогда естественным является то, что функциональная зависимость корреляционной функции четвертого порядка $\langle\xi^3(\mathbf{r})\xi(\mathbf{r}')\rangle$ от $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ должна в какой-то мере повторять функциональную зависимость от расстояния между точками \mathbf{r} и \mathbf{r}' для коррелятора второго порядка $\langle\xi(\mathbf{r})\xi(\mathbf{r}')\rangle \equiv K(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$.

Как следствие уравнения (3) и предположений (5) и (6) получаем окончательно систему уравнений для функций $\bar{\pi}(\tau)$ и $K(\mathbf{s}, \tau)$

$$\begin{cases} \frac{d\bar{\pi}}{d\tau} = \frac{1}{2} (\alpha\bar{\pi} - 3K(0, \tau)\bar{\pi} - \bar{\pi}^3 + \varepsilon), \\ \frac{\partial K(\mathbf{s}, \tau)}{\partial\tau} = \Delta K(\mathbf{s}, \tau) + [\alpha - K(0, \tau) - 3\bar{\pi}^2]K(\mathbf{s}, \tau). \end{cases} \quad (7)$$

$$\frac{\partial K(\mathbf{s}, \tau)}{\partial\tau} = \Delta K(\mathbf{s}, \tau) + [\alpha - K(0, \tau) - 3\bar{\pi}^2]K(\mathbf{s}, \tau). \quad (8)$$

Система дифференциальных уравнений (7), (8) содержит два физически значимых параметра: глубину закалки α и внешнее электрическое поле ε . Подобная система ввиду ее нелинейного характера не может быть решена аналитическими методами. Однако благодаря особой вырожденности подобная система может быть сведена к системе обыкновенных дифференциальных уравнений для среднего значения параметра порядка $\bar{\pi}(\tau)$ и его дисперсии $D = D(\tau) \equiv K(0, \tau)$ с помощью Фурье-преобразования уравнения (8) по пространственной переменной \mathbf{s}

$$\begin{cases} \frac{d\bar{\pi}}{d\tau} = \frac{1}{2} [(\alpha - 3D - \bar{\pi}^2)\bar{\pi} + \varepsilon], \\ \frac{dD}{d\tau} = (\alpha_{\text{eff}}(\tau) - D - 3\bar{\pi}^2)D, \end{cases} \quad (9)$$

где введено следующее обозначение:

$$\alpha_{\text{eff}}(\tau) \equiv \alpha - 1/r_c^2(\tau). \quad (10)$$

Здесь используется определение корреляционного радиуса $r_c(\tau)$ через Фурье-трансформанту $\tilde{K}(\mathbf{q}, \tau)$ корреляционной функции

$$\frac{1}{r_c^2(\tau)} \equiv \frac{\int q^2 \tilde{K}(\mathbf{q}, \tau) d^3q}{\int \tilde{K}(\mathbf{q}, \tau) d^3q}. \quad (11)$$

Как известно, корреляционный радиус в произвольный момент времени определяется значением корреляционной функции $K(\mathbf{s}, \tau)$ в начальный момент времени, т.е. $K(\mathbf{s}, 0)$. Последняя должна быть задана заранее как начальное условие задачи. Эволюционный характер корреляционного радиуса системы $r_c(\tau)$ в соответствии с (10) полностью определяется временной зависимостью коэффициента $\alpha_{\text{eff}}(\tau)$. В нашем случае корреляционный радиус отождествляется со средним характерным пространственным масштабом упорядоченных областей сегнетоэлектрика (доменов).

Если предположить, что начальная корреляционная функция $K(\mathbf{s}, 0)$ имеет гауссову форму, то зависимость корреляционного радиуса $r_c(\tau)$ от времени приобретает вид

$$r_c(\tau) = \sqrt{r_c^2(0) + 2\tau/3}, \quad (12)$$

где $r_c(0)$ — корреляционный радиус системы в начальный момент времени ($\tau = 0$). Видно, что выражение (12) подтверждает хорошо известное заключение о том, что размеры доменов на больших временах растут со временем по диффузионному закону, т.е. пропорционально $\sqrt{\tau}$ (конечно, при условии, что $\tau \gg r_c^2(0)$). Таким образом, система уравнений (9) для $\bar{\pi}(\tau)$ и $D(\tau)$ с учетом (10) и (12) принимает вид

$$\begin{cases} \frac{d\bar{\pi}}{d\tau} = \frac{1}{2} [(\alpha - 3D(\tau) - \bar{\pi}^2)\bar{\pi} + \varepsilon], \\ \frac{dD}{d\tau} = [\alpha_{\text{eff}}(\tau) - D(\tau) - 3\bar{\pi}^2]D(\tau), \end{cases} \quad (13)$$

где введенный в (10) параметр $\alpha_{\text{eff}}(\tau)$ имеет следующий явный вид:

$$\alpha_{\text{eff}}(\tau) = \alpha - \left(\frac{2}{3}\tau + r_c^2(0)\right)^{-1}.$$

4. Асимптотическое поведение системы на больших временах

Представляет большой интерес исследовать систему уравнений (13) вблизи температуры упорядочения T_0 , когда $\alpha \ll 1$ и начальная корреляционная длина не слишком велика, т.е. выполняется условие $r_c^2(0) \ll (1/\alpha) \ll d^2$, где d — характерный размер кристаллита (напомним, что время мы измеряем в единицах t_i , а расстояние — в единицах r_0 , т.е. в характерных масштабах, на которые простирается межатомное взаимодействие). Тогда асимптотически, т.е. на достаточно больших временах $\tau \gg \tau_d \sim 1/\alpha$, система уравнений (13) сводится к системе уравнений с постоянными коэффициентами

$$\begin{cases} \frac{d\bar{\pi}}{d\tau} = \frac{1}{2} [(\alpha - 3D(\tau) - \bar{\pi}^2)\bar{\pi} + \varepsilon], \\ \frac{dD}{d\tau} = (\alpha - D(\tau) - 3\bar{\pi}^2)D(\tau) \end{cases} \quad (14)$$

и следующими начальными условиями:

$$\bar{\pi}(0) = \bar{\pi}_0, \quad D(0) = D_0. \quad (15)$$

Решение системы уравнений (14) с начальными условиями (15) позволяет получить некоторую усредненную информацию о поздней стадии процесса упорядочения сегнетоэлектрика.

Произведем качественный анализ системы (14) с использованием концепции фазового портрета [15] (в данном случае в переменных $\bar{\pi}$ и D) (рис. 1).

Учитывая, что на больших временах, т.е. при $\tau \rightarrow \infty$, левые стороны уравнений (14) обращаются в нуль: $(d\bar{\pi}/d\tau) \rightarrow 0$, $(dD/d\tau) \rightarrow 0$, для нахождения особых (стационарных) точек системы (14) получаем условия

$$\begin{cases} \varepsilon + \alpha\bar{\pi} - 3D\bar{\pi} - \bar{\pi}^3 = 0, \\ (\alpha - D - 3\bar{\pi}^2)D = 0, \end{cases} \quad (16)$$

т.е. систему алгебраических уравнений в переменных $\bar{\pi}$ и D . Решения системы уравнений (16) дают координаты особых точек на плоскости $(\bar{\pi}, D)$.

Для $\alpha < 0$, т.е. при температурах выше температуры упорядочения ($T > T_0$), имеется только одна особая точка, которая является устойчивым узлом. Для малых ε координатами этой точки являются значения $\bar{\pi} = \varepsilon/|\alpha|$, $D = 0$. Это означает, что независимо от начальных условий система будет переходить в неупорядоченное состояние. Прежде всего следует заметить, что, даже если электрическое поле ε является сколь угодно малым, среднее значение параметра порядка $\bar{\pi}$ становится

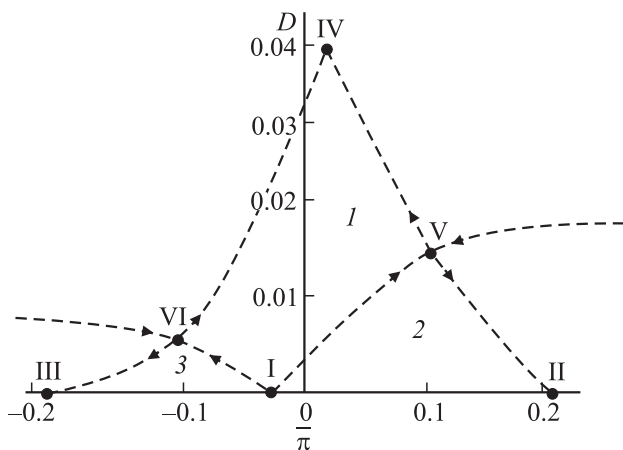


Рис. 1. Фазовый портрет системы в переменных $(\bar{\pi}, D)$ с указанием особых точек и сепаратрис для $\varepsilon > 0$. Штриховые кривые — сепаратрисы. Римскими цифрами обозначены особые точки системы, арабскими — секторы фазового портрета.

отличным от нуля во всей температурной области. Иными словами, из-за внешнего поля фазовый переход становится „размытым“, т.е. имеет место некоторый переходный интервал температур вблизи критической точки T_0 .

Для $\alpha > 0$, т.е. при $T < T_0$, при не слишком сильном поле имеется целая система особых точек. Однако только точки, локализованные в верхней полуплоскости фазового портрета (в переменных $\bar{\pi}, D$), будут иметь физический смысл. Проанализируем вначале положения особых точек в случае слабого поля ($\varepsilon \ll \alpha^{3/2}$).

Особая точка I [$\bar{\pi} = -\varepsilon/\alpha, D = 0$], которая соответствует однородному неупорядоченному состоянию, является неустойчивым узлом (рис. 1).

Точка II ($\bar{\pi} = \sqrt{\alpha} + (\varepsilon/2\alpha), D = 0$) соответствует однородному упорядоченному состоянию „с поляризацией вдоль внешнего поля“. Она является устойчивым узлом (рис. 1).

Точка III ($\bar{\pi} = -\sqrt{\alpha} + (\varepsilon/2\alpha), D = 0$) отвечает однородному упорядоченному состоянию, но „с поляризацией против поля“. Она также является устойчивым узлом (рис. 1).

Особые точки II и III отвечают однодоменному типу упорядочения образца.

Все остальные особые точки (с $D \neq 0$) соответствуют неоднородному (полидоменному) типу упорядочения, т.е. формированию тех или иных многодоменных структур.

Точка IV ($\bar{\pi} = \varepsilon/(2\alpha), D = \alpha - 3\varepsilon^2/(4\alpha^2)$) (рис. 1) является устойчивым узлом и соответствует возможности реализации полидоменной структуры. Тот факт, что в этом состоянии $\bar{\pi} \neq 0$, отвечает некоторой неэквивалентности доменов двух типов. Однако в слабых полях это отличие является малым (в меру малости отношения ε/α).

И наконец, имеются две особые точки седлового типа. Одна из них — точка V („правое седло“) с координатами

($\bar{\pi} = \sqrt{\alpha}/2 - \varepsilon/(4\alpha); D = \alpha/4 + 3\varepsilon/(4\sqrt{\alpha})$) (рис. 1) — соответствует возможности реализации такой неравновесной полидоменной структуры, где объемная доля доменов одного типа (т.е. с вектором поляризации, направленным вдоль поля) существенно превышает объемную долю доменов другого типа (с поляризацией против поля). Другая точка („левое седло“) с координатами ($\bar{\pi} = -\sqrt{\alpha}/2 - \varepsilon/(4\alpha); D = \alpha/4 - 3\varepsilon/(4\sqrt{\alpha})$) (точка VI на рис. 1) также соответствует возможности реализации неравновесной полидоменной структуры. Однако в этой ситуации объемная доля доменов с вектором поляризации, ориентированным против поля, существенно превышает объемную долю доменов с поляризацией по полю.

Две сепаратрисы, проходящие через „левую“ и „правую“ седловые точки, делят фазовый портрет на три сектора. Верхний центральный сектор (1) является „областью притяжения“ неоднородного (полидоменного) состояния, нижний правый (2) и нижний левый (3) секторы соответствуют двум областям притяжения однородных однодоменных состояний. В зависимости от начальных условий $(\bar{\pi}_0, D_0)$ фазовые траектории системы будут локализоваться в одном из упомянутых выше секторов. Это проиллюстрировано на фазовом портрете (рис. 1), где помимо особых точек, найденных аналитически, изображены и сепаратрисы асимптотической системы уравнений (14).

5. Анализ кинетики упорядочения на всех его стадиях

Чтобы исследовать кинетику формирования доменной структуры сегнетоэлектрика на всех стадиях процесса, требуется решить полную систему эволюционных уравнений для среднего значения поляризации и дисперсии (13). Ввиду нелинейного характера уравнений указанной системы это удастся осуществить только численными методами. При этом к рассматриваемой системе обыкновенных дифференциальных уравнений следует добавить начальные условия, т.е. необходимо задать начальные средние значения поляризации образца $\bar{\pi}_0$ и дисперсии поляризации D_0 . Выбор последних диктуется физическими соображениями. Здесь мы рассматриваем случай, когда в процессе закалки внешнее электрическое поле отсутствует (закалка в нулевом поле), а приложение электрического поля к сегнетоэлектрику происходит уже после закалки. Тогда понятно, что в начальном состоянии, т.е. непосредственно после закалки, должно выполняться условие $\bar{\pi}_0 = 0$, т.е. средняя поляризация кристаллита должна отсутствовать. Что же касается начальной дисперсии поляризации, то вследствие зарождения неоднородностей поляризации уже в процессе закалки она, скорее всего, будет ненулевой ($D_0 \neq 0$) и, безусловно, будет оказывать влияние на процесс упорядочения. Однако начальное значение дисперсии D_0 трудно контролировать в процессе закалки. Поэтому

основными управляющими параметрами процесса упорядочения оказываются температура закалки образца T и напряженность внешнего электрического поля ε , величины которых легко варьировать в широких пределах.

Выбрав значения начальных условий, соответствующие указанной выше постановке задачи, мы провели численный анализ системы (13), найдя вначале параметрические зависимости дисперсии D от средней поляризации $\bar{\pi}$ образца. С использованием понятия фазового портрета динамической системы были построены фазовые траектории упорядочивающейся системы для различных условий мысленного эксперимента. Кроме того, были построены эволюционные кривые для дисперсии и средней поляризации образца.

5.1. Влияние глубины закалки на формирование доменной структуры. Чтобы проанализировать влияние температуры закалки на характер упорядочения сегнетоэлектрика нами вначале изменялось значение параметра закалки $\alpha(T)$, т.е. фактически изменялась конечная температура изотермической выдержки образца. В результате оказалось, что, изменяя лишь глубину закалки, можно существенным образом повлиять не только на кинетику упорядочения сегнетоэлектрика, но и на конечный ее результат, не изменяя иных параметров системы. Как видно из параметрических графиков (рис. 2), при малых глубинах закалки фазовые траектории системы (кривые 1 и 2) устремляются к правому устойчивому узлу II, что соответствует формированию термодинамически устойчивого однодоменного состояния сегнетоэлектрика с поляризацией вдоль внешнего электрического поля. Как видно из рис. 2, даже небольшое увеличение глубины закалки приводит к тому, что фазовые траектории упорядочивающейся системы (кривые 3 и 4) устремляются к устойчивому узлу IV, что отвечает в конечном итоге формированию полидоменного состояния сегнетоэлектрика. На параметрических графиках (рис. 2) и на эволюционных кривых дисперсии поляризации (рис. 3, *b*) можно заметить, что на самой ранней стадии процесса наблюдается небольшое понижение дисперсии, особенно когда величина начальной дисперсии поляризации D_0 достаточно велика, а характерный размер начальных неоднородностей поляризации $r_c(0)$ сравнительно мал. Подобное явление можно интерпретировать как некоторую начальную гомогенизацию систем, или инкубационный период ожидания зародышей доменов при доменизации сегнетоэлектрика. Это связано, по-видимому, с малым начальным размером сформировавшихся в процессе закалки зародышей доменов. Поэтому на ранних этапах доменизации имеет место нарастание размера начальных неоднородностей поляризации за счет сглаживания амплитуды мелкомасштабных пространственных неоднородностей поляризации. При этом длительность инкубационного периода обратно пропорциональна глубине закалки образца, т.е. параметру α . Иными словами, чем больше глубина закалки, тем меньше инкубационное время и соответственно тем быстрее начинают формиро-

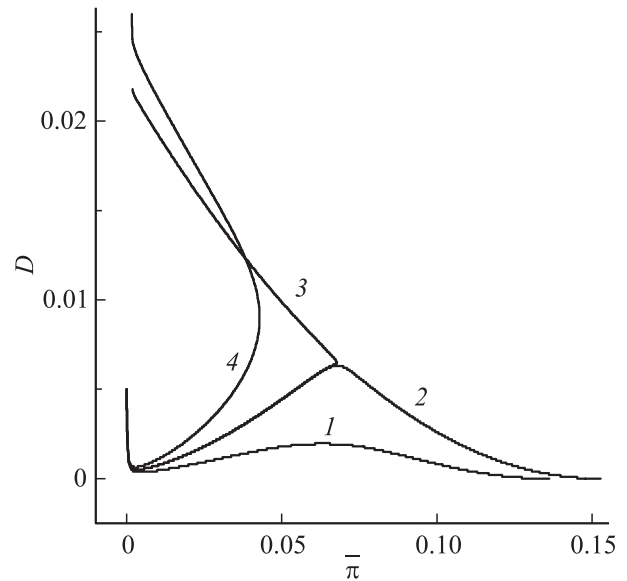


Рис. 2. Фазовые траектории системы при значениях параметров $\varepsilon = 0.00008$, $r_c(0) = 2$, $\bar{\pi}_0 = 0$, $D_0 = 0.005$. Кривые 1–4 отвечают параметрам закалки $\alpha(T)$: 0.018, 0.02283, 0.02284, 0.027 соответственно.

ваться крупномасштабные неоднородности поляризации (сегнетоэлектрические домены).

В дальнейшем при формировании однодоменного состояния (рис. 2, кривые 1 и 2) дисперсия ведет себя немонотонным образом. Вначале она нарастает, однако в дальнейшем по мере формирования однодоменной структуры с поляризацией по полю ($\bar{\pi} > 0$) эта тенденция сменяется на противоположную вследствие того, что приложенное к образцу внешнее поле асимметризует систему в направлении оси z .

Чтобы более наглядно проанализировать кинетику формирования доменной структуры сегнетоэлектрика, были построены эволюционные кривые для средней поляризации $\bar{\pi}(\tau)$ и дисперсии поляризации $D(\tau)$ образца. При этом выявилась еще одна особенность процесса упорядочения: при прохождении фазовых траекторий вблизи седловой особой точки V система как бы „зависает“ в этом состоянии. На эволюционных кривых это проявляется в виде промежуточной ступеньки или плато (рис. 3, *a, b* кривые 2 и 3), что можно интерпретировать как формирование промежуточной неравновесной полидоменной структуры сегнетоэлектрика. Аналогичные состояния наблюдались ранее в сплавах и были названы „виртуальными“ фазами [16]. Подобные фазы возникают как результат кинетического торможения процесса упорядочения и являются относительно короткоживущими, после чего система переходит либо в термодинамически устойчивое однодоменное состояние (рис. 3, *a, b* кривая 2), либо в термодинамически стабильное полидоменное состояние (рис. 3, *a, b* кривая 3).

Для неглубокой закалки даже в слабом электрическом поле имеет место непосредственный переход в однодоменное состояние упорядочения (кривая 1 на рис. 2

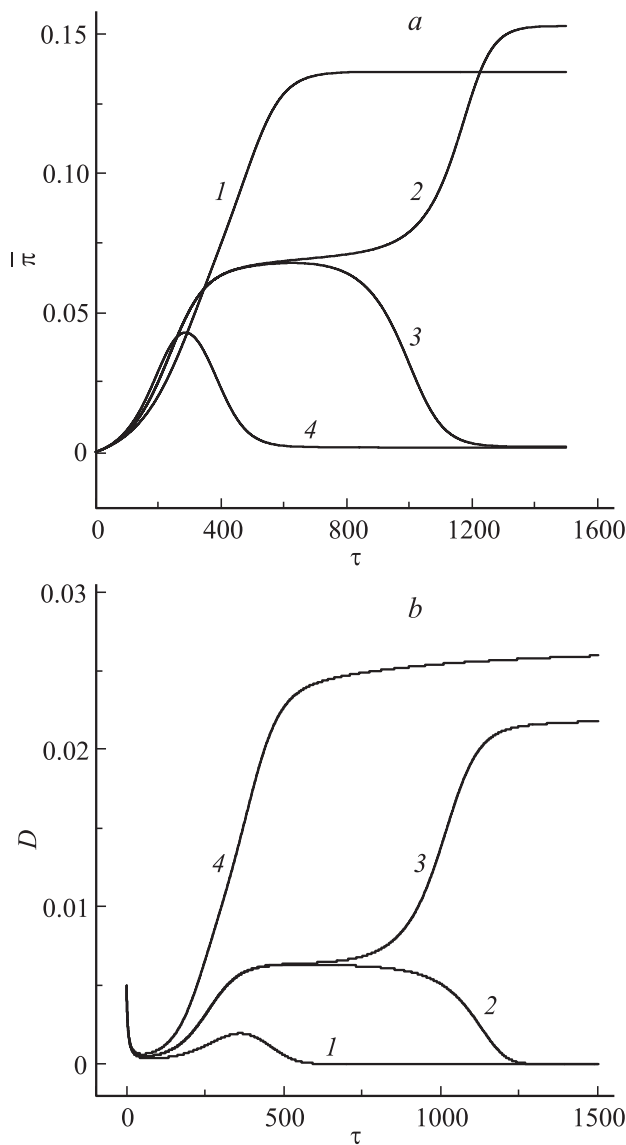


Рис. 3. Эволюционные кривые для средней поляризации $\bar{\pi}(\tau)$ (a) и дисперсии $D(\tau)$ (b) при тех же значениях параметров α и ε и начальных условиях после закалки системы, что и на рис. 2. τ — безразмерное время.

и 3, a, b). Если же закалка достаточно глубока, то система сразу же формирует полидоменное состояние, минуя промежуточное неравновесное полидоменное состояние (кривая 4 на рис. 2 и 3, a, b).

При изменении направления внешнего электрического поля на противоположное аналогичные явления будут наблюдаться вблизи особой точки VI.

5.2. Влияние внешнего электрического поля на формирование доменной структуры. Проанализируем теперь, как будет влиять на процесс упорядочения сегнетоэлектрика внешнее электрическое поле, приложенное к системе после закалки. Для этого будем варьировать величину и направление электрического поля, не изменяя остальных параметров системы.

Поскольку координаты особых точек системы являются функциями напряженности электрического поля, происходит асимметризация фазового портрета, как видно из рис. 1. Внешнее электрическое поле будем считать положительным ($\varepsilon > 0$), если оно направлено вдоль оси z . В этом случае особые точки I, V и VI смещаются влево, а особые точки II, III и IV, напротив, — вправо, соответственно смещаются и сепаратрисы (рис. 1). Как показывают численные расчеты, в этом случае, изменяя величину и направление вектора напряженности электрического поля, можно существенным образом влиять не только на кинетику упорядочения, но и на конечный ее результат. Как видно из параметрических графиков (рис. 4), если поле направлено против оси z и достаточно велико, то формируется однородное (однодоменное) состояние (кривая 1). Уменьшение величины поля, без изменения его направления уже не обеспечивает однодоменного упорядочения. Это следует из того, что фазовая траектория системы устремляется к устойчивому узлу IV (рис. 4, кривая 2), что соответствует формированию термодинамически устойчивого неоднородного (полидоменного) состояния. Как видно из рис. 4, в отсутствие поля ($\varepsilon = 0$) фазовая траектория (кривая 3) также устремляется к устойчивому узлу IV, отвечающему полидоменному состоянию. Изменяя направление внешнего поля, получаем аналогичную картину, т. е. при малых значениях поля вновь формируется полидоменное состояние (рис. 4, кривая 4). Следовательно, в отсутствие внешнего электрического поля и при малых величинах поля единственным термодинамически устойчивым состоянием в сегнетоэлектрике является именно полидоменное состояние упорядочения. Рост же

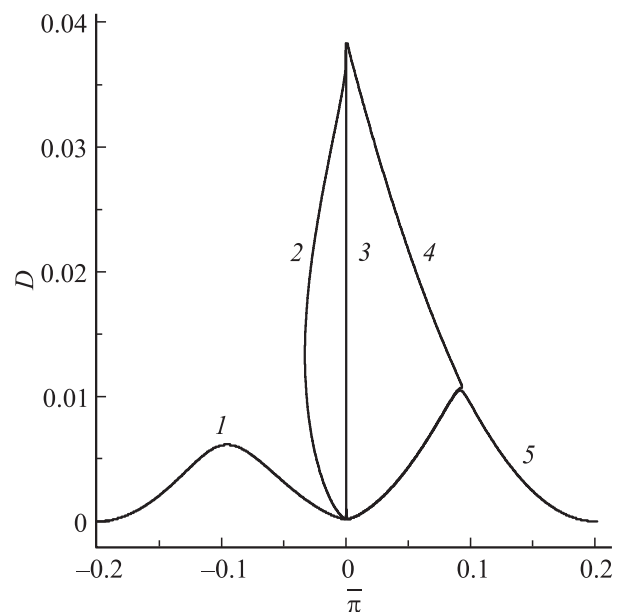


Рис. 4. Фазовые траектории системы при значениях параметров $\alpha(T) = 0.04$, $r_c(0) = 2$, $\bar{\pi}_0 = 0$, $D_0 = 0.001$. Кривые 1–5 отвечают значениям внешнего электрического поля ε : -0.0001 , -0.00004 , 0 , 0.0000832 , 0.0000833 соответственно.

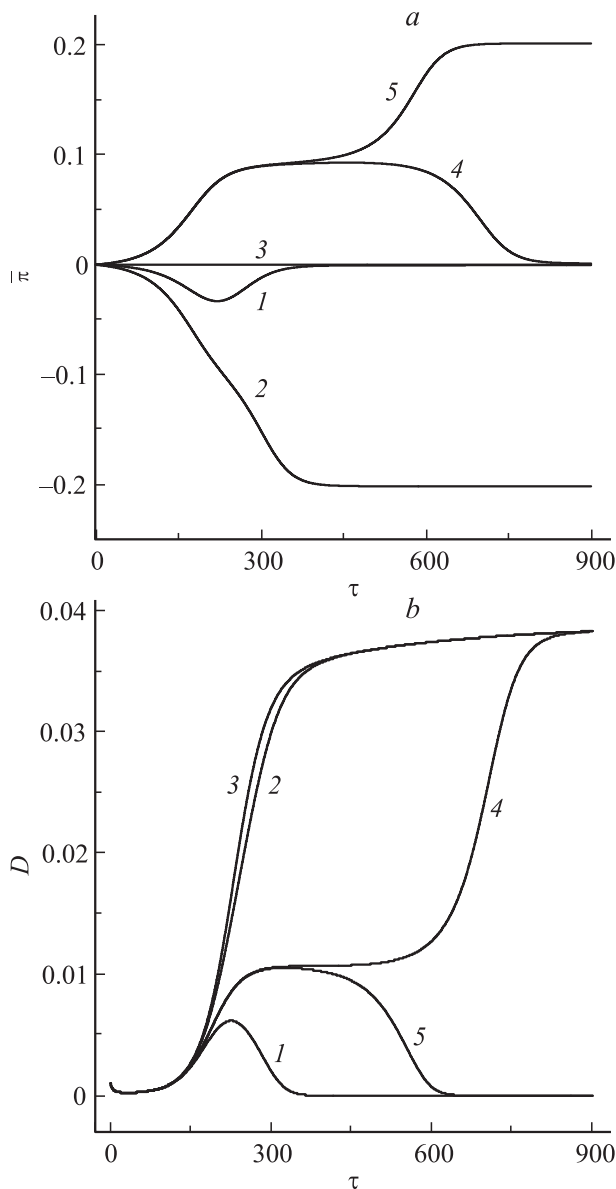


Рис. 5. Эволюционные кривые для средней поляризации $\bar{\pi}(\tau)$ (a) и дисперсии $D(\tau)$ (b) при тех же значениях параметров α и ε и начальных условиях после закалки системы, что и на рис. 4. τ — безразмерное время.

величины поля приводит к формированию однодоменного состояния вдоль оси z (рис. 4, кривая 5).

Чтобы проследить в деталях промежуточные стадии формирования доменной структуры сегнетоэлектрика в зависимости от приложенного в момент закалки электрического поля, как и в подразделе 5.1, были построены эволюционные кривые для средней поляризации $\bar{\pi}(\tau)$ и дисперсии поляризации $D(\tau)$ образца. В результате было обнаружено, что если параметрические фазовые траектории на фазовом портрете (рис. 4) проходят вдали от седловых особых точек V и VI, то система либо переходит сразу в однодоменное состояние (рис. 4, кривая 1), либо формирует устойчивую полидоменную

структуру (рис. 4, кривые 2,3). Однако, если фазовые траектории проходят вблизи седловой особой точки V (рис. 4, кривые 4,5), здесь, так же, как в подразделе 5.1, проявляется некоторая особенность процесса упорядочения. Наблюдается кинетическое торможение процесса упорядочения, и система как бы „зависает“ в этих состояниях. На эволюционных кривых поляризации это проявляется в виде промежуточной ступеньки (рис. 5, a, кривая 5; рис. 5, b, кривая 4) или плато (рис. 5, a, кривая 4; рис. 5, b, кривая 5). Это соответствует формированию промежуточной неравновесной полидоменной структуры („виртуальной фазы“ [16]) сегнетоэлектрика. Эта фаза является относительно короткоживущей, после чего система переходит либо в одно из термодинамически устойчивых однодоменных состояний (рис. 5, a, кривая 5; рис. 5, b, кривая 5) либо в термодинамически стабильное полидоменное состояние (рис. 5, a, кривая 4; рис. 5, b, кривая 4). Кривые 2,3 на рис. 5, b соответствуют прямому переходу в термодинамически стабильное полидоменное состояние. Кроме того, на всех эволюционных кривых дисперсии поляризации (рис. 5, b) на самой ранней стадии процесса наблюдается небольшое понижение дисперсии. Это явление можно интерпретировать как инкубационный период в процессе доменизации сегнетоэлектрика. При этом в слабых полях длительность такого инкубационного периода от величины и направления напряженности электрического поля фактически не зависит.

Если внешнее электрическое поле направить против оси z , то при специальном выборе начальных условий „виртуальные“ (неравновесные) полидоменные состояния могут наблюдаться и вблизи особой точки VI.

6. Заключение

В настоящей работе рассмотрено, как влияют термические и полевые воздействия на кинетику формирования 180° доменной структуры в сегнетоэлектрических кристаллах с центром инверсии. На основе релаксационного уравнения Ландау–Халатникова в рамках феноменологического подхода подробно проанализировано влияние глубины закалки, а также величины и направления напряженности приложенного после закалки электрического поля на последующую эволюцию системы к термодинамическому равновесию. Поскольку флуктуации спонтанной поляризации в начальный момент после закалки носят случайный характер, для описания кинетики формирования сегнетоэлектрических доменов использован статистический подход. На основе указанного подхода проведен асимптотический анализ поведения системы на поздних стадиях процесса упорядочения. Это дало возможность отыскать термодинамически стабильные состояния сегнетоэлектрика. При этом оказалось, что в сильных полях таковыми являются только однодоменные состояния с поляризацией по полю и против поля, а в слабых полях и в отсутствие поля термо-

динамически устойчивым будет именно полидоменное состояние.

Чтобы описать кинетику формирования доменной структуры сегнетоэлектрика на всех ее этапах, был проведен численный анализ системы нелинейных дифференциальных уравнений для средней поляризации и дисперсии поляризации. Это позволило показать, что при некоторых температурах закалки и значениях напряженности внешнего электрического поля в сегнетоэлектриках могут формироваться промежуточные неравновесные полидоменные состояния сегнетоэлектрика. В отличие от термодинамически стабильного полидоменного состояния, где объемные доли доменов разного знака практически равны, особенностью неравновесных полидоменных структур является асимметрия в долях доменов с поляризацией по полю и против поля.

Было установлено, что на ранних стадиях процесса упорядочения наблюдается некоторая начальная гомогенизация системы, или инкубационный период ожидания зародышей доменов. Мы связываем это с малым начальным размером сформировавшихся в процессе закалки зародышей доменов. Поэтому на ранних этапах доменизации имеет место нарастание размера начальных неоднородностей поляризации за счет сглаживания амплитуды мелкомасштабных пространственных неоднородностей поляризации, причем длительность инкубационного периода обратно пропорциональна глубине закалки образца, т.е. параметру α . Показано, что нарастание глубины закалки по температуре приводит к сокращению длительности временной задержки в развитии доменной структуры сегнетоэлектрика.

При этом в слабых полях длительность такого инкубационного периода от величины и направления напряженности электрического поля практически не зависит.

Результаты наших исследований показывают, что при различных условиях закалки сегнетоэлектрика эволюция закаленных неоднородностей параметра порядка в присутствии внешнего поля может развиваться по разным сценариям в зависимости от того, насколько развиты неоднородности параметра порядка после закалки образца, определяемые дисперсией. Если эти неоднородности достаточно малы, то, скорее всего, в сегнетоэлектрике сформируется однодоменное состояние, направление поляризации которого определяется приложенным после закалки внешним электрическим полем.

При наличии существенных неоднородностей поляризации предпочтительным является формирование в сегнетоэлектрике полидоменной структуры равновесной (или неравновесной).

Все отмеченное выше указывает на возможность направленного управления формированием доменной структуры сегнетоэлектриков путем соответствующей комбинации внешних термического и полевого воздействий.

Авторы выражают благодарность Э.П. Фельдману за плодотворные дискуссии.

Список литературы

- [1] Е.В. Ченский, В.В. Тарасенко. ЖЭТФ **83**, 1089 (1982).
- [2] В.М. Darinskii, А.Р. Lazarev, А.С. Sidorkin. *Ferroelectrics* **98**, 193 (1989).
- [3] Б.М. Даринский, А.П. Лазарев, А.С. Сидоркин. Кристаллография **36**, 757 (1991).
- [4] Б.М. Даринский, А.П. Лазарев. Изв. РАН. Сер. физ. **60**, 186 (1996).
- [5] Б.М. Даринский, А.П. Лазарев, А.С. Сидоркин. ФТТ **35**, 1942 (1993).
- [6] Б.М. Даринский, А.П. Лазарев, А.С. Сигов. ЖЭТФ **114**, 2238 (1998).
- [7] L.I. Stefanovich. ФНТ **24**, 856 (1998).
- [8] М.Б. Белоненко, А.С. Сасов. ФТТ **48**, 1067 (2006).
- [9] M. Mulvill, K. Uchino, Z. Li, W. Cao. *Phil. Mag. B* **74**, 25 (1996).
- [10] M. Muller, E. Soergel, K. Buse. *Opt. Lett.* **28**, 2515 (2003).
- [11] А.И. Никишина, С.Н. Дрождин, О.М. Голицина. ФТТ **48**, 1073 (2006).
- [12] D.V. Roshchupkin, D.V. Irzhak, V.V. Antipov. *J. Appl. Phys.* **105**, 024 112 (2009).
- [13] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976). 584 с.
- [14] Л.Д. Ландау, И.М. Халатников. ДАН СССР **96**, 469 (1954).
- [15] А.А. Андронов, Е.А. Леонтович, И.И. Гордон, А.Г. Майер. Качественная теория динамических систем второго порядка. Физматгиз, М. (1966). 568 с.
- [16] L.-Q. Chen, A.G. Khachatryan. *Phys. Rev. B* **46**, 5899 (1992).